

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université LARBI BEN MEHIDI–OUM BOUGHI- Algérie

Département de Génie Civil

N° d'ordre :.....

N° de Série :.....

## MÉMOIRE

Présentée par:

**DJABRI HACENE**

Ingénieur d'Etat En Génie Mécanique-Energétique-

Pour obtenir le grade de :

Magistère En Installation Civiles et Industrielles

Spécialité : Thermique du bâtiment

## THÈME

**Analyse des Mélanges Frigorigènes et leurs Applications  
Dans une Machine Tritherme à Ejecto- compression**

Soutenue le : .....

Devant le Jury:

Président : A.KAABI..... Professeur Univ .Mentouri Constantine

Rapporteur : Y. KHETIB.....Maitre Conférence Univ .Mentouri Constantine

Examineur : A.AYADI..... Professeur. Centre Univ. Oum el bouaghi

Examineur : A.GHOMRI..... Maitre Conférence Univ. Mentouri Constantine

# Dédicace

*Je dédie ce Modest travail :*

*À mes très chers parents (que dieu les garde).*

*À la mémoire de mon ami K.WAHIDE (puisse dieu l'accueillir en son vaste paradis et lui accorder sa sainte miséricorde).*

# Remerciements

*Mes remerciements vont tout d'abord au monsieur KHETIB YACNE, maitre conférence à l'université Mentouri (Constantine), qui ma permis et aider, sous sa direction, et qui ma fait confiance pour réaliser ce travail. , Ainsi que ces précieux conseils tout le long de la recherche.*

*Je tiens à exprimer encor ma profonde gratitude à Mr ABDNACER KAABI, professeur à l'université Mentouri (Constantine), pour avoir présider le jury*

*Mes vifs remerciements Et mes profond reconnaissances S'adressent également à :*

- Mr ABDELHAMID AYADI professeur à l'université Mentouri (Constantine).*
- Mr GOMRI maitre conférence à l'université Mentouri (Constantine).*

*D'avoir acceptée de me faire l'honneur de juger ce travail et participer au jury de thèse*

*Je remercie vivement :*

*Tous mes remerciements et mon estime à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

## Nomenclature

a : Facteur lié à l'interaction intermoléculaire.

b : Covolume.

D : Durée de vie dans la couche d'ozone.

CDG : Contribution des groupes.

f : La fugacité.

$f_i^{*L}$  : Coefficient de fugacité du composant à l'état pur.

G: Energie libre de GIBBS.

$G^E$  : Énergie libre d'excès de GIBBS.

GWP: Potentiel d'échauffement de la planète.

K : Exposant adiabatique.

$k_i$  : Constante d'équilibre.

ODP : Potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone.

H : Enthalpie massique en KJ/Kg.

P : Pression.

$P_r$  : Pression réduite.

$P_C$  : Pression critique.

p : Facteur correctif de Poynting .

$P_{c2j}$  : Contributions de groupes du pression de deuxième ordre.

r : Variance.

$r_k$  : Coefficient d'activité de groupe.

S : Entropie massique en KJ/Kg.K.

T : Température.

$T_r$  : Température réduite.

$T_C$  : Température critique.

$T_{c2j}$  : Contributions de groupes de la température deuxième ordre.

U : Energie interne.

$U_0$  : Coefficient d'entraînement optimale de l'éjecteur.

V : Volume molaire en kg/mole.

$V_i^\infty$  : Le volume molaire du composé (i) a dilution infinie.

$V_{C2j}$  : Contributions de groupes du volume de deuxième ordre.

w : Vitesse du son.

W : Facteur acentrique.

X : Fraction massique.

Y : Fraction molaire.

Z : Facteur de compressibilité.

### **Notation grecque**

$\mu$  : Viscosité.

$\alpha$  : Terme correctif de l'équation de Peng robinson.

$\beta$  : Nombre de phase.

$\sigma$  : Surface de tension.

$\lambda$  : Conductivité thermique.

$\rho$  : Densité.

$\tau_{ij}$  : Paramètre de forces intermoléculaires.

$\gamma$  : Coefficient d'activité.

### **Indice :**

i: Constituent i.

j : Constituent j.

k : Groupement fonctionnel k.

### **Exposants :**

\* : Etat de référence.

0 : Etat standard.

L : Liquide.

V : Vapeur.

E : Excès.

# Sommaire

## **Introduction général**

### **Chapitre 1 : Notions théorique**

1) Rappels historiques sur les fluides frigorigènes.....	01
1-1) Le Passé.....	01
1-2) Le Présent.....	01
1-3) Futur.....	01
1-4) Nomenclature des réfrigérants.....	02
2) Nomenclature des réfrigérants.....	02
2-1) L'eau.....	02
2-2) L'ammoniac.....	02
2-3) Les Hydrocarbures.....	03
2-4) Les composés inorganiques.....	03
2-5) Les dérivés halogènes.....	03
3) Les mélanges de réfrigérants.....	03
3-1) mélange zéotropique, azéotropique.....	03
3-2) Mélanges azéotropiques.....	04
3-3) Mélanges des réfrigérants halogénés.....	04
3-4) Mélange entre réfrigérant halogénés et hydrocarbures.....	04
3-5) Mélange dioxyde de carbone et l'ammoniac.....	04
4) Critère de choix des fluides frigorigènes.....	04
5) Les fluides frigorigènes et l'environnement.....	05
5-1) Le GWP.....	05
5-2) ODP.....	06
5-3) L'effet de Serre.....	07
6) L'impacte environnemental des différents fluides frigorigènes.....	07
7) Les conséquences du protocole de Montréal.....	07
8) Machine de climatisation à ejecto-compression.....	08
8-1) Machine tritherme.....	08
8-1-1) Les Coefficients de Performance d'une pompe à chaleur.....	08
8-1-1a) COP d'une PAC tritherme idéale.....	08
8-1-1b) Les facteurs qui influencent le COP.....	09
8-1-2) Le cycle d'un fluide frigorigène dans une machine.....	09
8-2) modélisation d'une machine de climatisation tritherme à ejecto-compression.....	10
8-3) Les éléments principaux de la machine tritherme à ejecto-compresseur.....	11
8-4) Description du fonctionnement de la machine a éjecteur.....	11
8-4-a) La boucle frigorifique BF.....	11
8-4-b) La boucle motrice BM.....	11
8-5) Le diagramme Enthalpique d'une machine frigorifique à éjecteur.....	13
8-6-a) Coefficient de performance théorique, (COP) du cycle.....	13
8-6-b) Coefficient de performance réel (pratique).....	14

### **Chapitre 2 : Recherche bibliographique**

1) Les équations d'état.....	17
------------------------------	----

1-1) Equation d'état no cubiques.....	18
1-2) Les équations d'état cubique.....	18
1-2-a) Equation d'état de wander waals.....	19
1-2-b) Equation de Redlich-Kwong.....	20
1-2-c) Equation de SOAVE .....	21
1-2-d) Equation de suzuki-coll .....	21
1-2-e) Equation de JAN – TSAI .....	22
1-2-f) Equation d'état d SCHMIDT et WENZEL .....	23
1-2-g) Equation de PENG-ROBINSON .....	23
1-2-h) Equation d'état de Peng-Robinson –Stryjek-Vera .....	24
1-3) Synthèse sur les équations cubiques d'état PR et SRK .....	24
1-4) Les applications des équations cubiques d'état PR et SRK.....	25
2) Les modèles de coefficients d'activité.....	25
2-1) Les grandeurs d'excès.....	25
2-2) La relation de Gibbs – Duhem.....	26
2-3) Les modèles semi-prédicatifs.....	26
2-4) Application des équations d'état aux mélanges des fluides frigorigènes.....	27
2-5) Cordonnées pseudo-critique.....	27
2-5-a) Règles de KAY.....	27
2-5-b) Règles de Lee Kesler.....	28
3) Calcul des propriétés vraies des mélanges des fluides frigorigènes.....	28
3-1) Température critique (Méthode de LI).....	28
3-2) Pression critique (Méthode de KREGLEWSKI).....	29
3-3) Volume critique (Méthode de CHEUEN-PRUSNITZ) .....	29
4-1) Diagramme d'équilibre d'un corps pur .....	31
4-3) Le diagramme enthalpique .....	32
5) Etude de l'équilibre Liquide-Vapeur.....	34
5-1) Définition et caractérisation des mélanges.....	
5-2) Critère d'équilibre thermodynamique.....	36
6) Modèles de calcul des équilibres liquide-vapeur.....	37
6-1) Calcul des équilibres L-V par les modèles du Coefficient d'Activité.....	37
6-2) Modèle NRTL (Non Random Tow Liquids).....	37
6-3) Modèle UNIQUAC de « ABRAMS_PRAUSNITZ (1975) ».....	38
6-4) Calcul de Coefficient d'Activité.....	39
6-5) Calcul des équilibres Liquide-Vapeur par la méthode d'enthalpie libre de GIBBS.....	40
6-6) Calcul d'équilibre L-V par la méthode du point rosée.....	41
6-7) Les étapes du Calcul d'équilibre L-V.....	43
6-8) Calcul des équilibres Liquide-Vapeur par les équations d'états.....	43
6-8-a) L'approche dissymétrique (approche classique appelé $(\gamma - \phi)$ ).....	43
6-8-b) L'approche Symétrique (appelé approche $(\phi - \phi)$ ).....	43
7) Les règles des mélanges.....	43
7-1) Règle des mélanges appliqués aux équations d'état cubiques.....	43
7-1-1) Règle du mélange conventionnelle.....	43
7-1-2) Règle de HURON et VIDAL (MHV) 1979.....	44
7-1-3) Règle de WONG et SANDLER (1992).....	44
7-2) Règle de mélange appliquée aux équations d'état non-cubiques.....	45
7-2-1) Equation d'état de BEN EDICT – WEEB – RUBIN.....	45
7-2-2) Règle de mélange de PLOCKER.....	46
8) Prévision de propriétés de mélanges.....	46

8-1) Méthode ASOG.....	47
8-2) Méthode UNIFAC.....	47
8-3) Modèle UNIFAC de FREDENSLUND–JONES-PRAUSNITZ (1975).....	48
8-4) Méthode de contribution de groupes.....	49
8-5) Principe de base.....	50
8-6) Hiérarchie des groupes.....	50
8-7) Différentes Méthodes de contribution de groupes.....	51
8-7-1) Méthode de BENSON.....	51
8-7-2) Méthode de JOBACK-LYDERSON.....	52
8-7-3) Méthode de Constantinou et Gani.....	52
8-7-4) Méthode de Joback et al.....	53
8-7-5) Méthode de Tu et al.....	54
8-7-6) Méthode de Wilson et Jaspersen.....	54
8-7-7) Méthode de Marrero et Pardillo.....	55
Critique.....	55
Conclusion.....	55
<b>Chapitre 3 : étude et modélisation</b>	
<b>Introduction</b>	56
1) Choix des mélanges frigorigènes étudiés.....	57
2) Choix de l'équation d'état et le modèle de coefficient d'activité.....	59
3) Estimation des coordonnées critiques des corps purs .....	60
3-1) Les propriétés thermodynamiques des fluides purs.....	61
3-1-a) L'entropie.....	62
3-1-b) La fonction de l'énergie libre de HELMHOLTZ.....	62
3-1-c) L'enthalpie.....	62
3-1-d) La chaleur spécifique à pression constante $C_p$ .....	64
3-1-d) La chaleur spécifique à volume constant $C_v$ .....	64
3-1-e) L'exposant adiabatique.....	64
3-1-f) La vitesse du son.....	64
4) Les propriétés physiques du transport des fluides frigorigènes.....	65
4-1) La tension de la surface.....	65
4-2) La Viscosité.....	65
4-3) conductivité thermique.....	66
5) Calcul des propriétés des mélanges frigorigènes à partir d'une équation d'état et un modèle solution (UNIFAC).....	66
5-1) Calcul de la tension de vapeur.....	66
5-2) Calcul de la densité du liquide saturé.....	66
6) Calcul des propriétés thermodynamiques d'un mélange de fluides frigorigènes.....	67
6-1) Calcul de l'entropie des mélanges m.....	68
6-2) Calcul de l'enthalpie des mélanges m.....	68
6-3) Calcul des propriétés du liquide saturé.....	69
6-4) Calcul de l'enthalpie libre des mélanges.....	69
6-5) Calcul des propriétés des fluides frigorigènes à l'état vapeur surchauffée.....	69
7) Traitement informatique et Algorithme de calcul.....	70
<b>Chapitre 4 : résultats et discussion</b>	
<b>Introduction</b>	
1) Analyse du mélange R407c.....	74
	74

1-1) Enthalpies massique prédite .....	75
1-2) volume massique.....	76
1-3) Entropie massique.....	77
1- 4) Pression de la vapeur.....	79
2) Analyse du mélange frigorigène R410.....	81
2-1) Enthalpies massique.....	81
2-2) Entropies massique.....	82
2-3) Volume massique.....	84
2-4) Coefficient de fugacité.....	84
3) Analyse du mélange (R134a/R290),(tétrafluoroéthane/propane) .....	86
3-1) Enthalpies massiques (état de la saturation).....	88
3-2) Entropie massique (saturation) .....	89
3-3) Volume massique.....	90
4) Analyse du fluide frigorigène R277ea.....	90
4-1) Enthalpie massique (Etat de la saturation) .....	91
4-2) Entropie massique (état de la saturation) .....	92
4-3) Pression du vapeur .....	93
4-4) Fugacité et facteur de compressibilité du fluide frigorigène R227ea .....	93
4-5) Facteur de compressibilité.....	
5) Comparaison des performances des mélanges étudiée .....	94
5-1) Etude de l'influence de la nature des fluides frigorigènes sur le C.O.P d'une machine frigorigère tritherme à ejecto-compression.....	95
5-2) Calcul du coefficient de performance .....	97
Conclusion .....	98
6) Perspectives et études futur .....	

### ***Bibliographie***

### ***Annex1***

### ***résumée***

## *Introduction générale*

Le domaine des fluides frigorigènes est également un sujet d'actualité sur le plan environnemental politique qu'industrielles

En 1987, lors de la conférence de Montréal, sur les implications de l'activité humaine sur l'environnement cette conférence a amené à fixer un calendrier d'arrêt de production et d'utilisation des fluides frigorigènes contenant des atomes de chlore, ces fluides représentaient plus de 90% de l'ensemble des fluides utilisés, plusieurs industries et notamment l'industrie de la production du froid, l'ensemble de la communauté scientifique a désigné ces produits comme les principaux responsables (CFC) de la formation du trou dans la couche d'ozone, celle dernière sont apparus dans les années 1930 ont été largement utilisés comme des fluides frigorigènes, dans la réfrigération, fabrication de mousse et comme aérosol.

Les dérivés halogènes dont les propriétés physiques correspondent aux critères du Protocole de Montréal, sont les (HFC) hydro fluoro carbures,

Les HFCs ont été proposés comme molécules de substitution aux CFC et HCFC. Depuis la mise en place du Protocole de Kyoto en 1997, les HFC sont dans la liste des gaz à effet de serre dont les émissions doivent être limitées. Cette nouvelle contrainte entraîne non seulement la mise en place de politiques de confinement et de récupération systématique des fluides, mais amène aussi à choisir des fluides ayant le plus faible GWP (Global Warming Potential) possible. Le méthane, l'éthane et éventuellement le propane, qui sont les fluides pour lesquels les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor, sont d'autant plus inflammables qu'ils contiennent moins d'atomes de fluor.

Au cours du second workshop sur les réfrigérants qui s'est tenu à Paris (l'école des mines) en avril 2001[9], il a clairement été mentionné que les industriels avaient besoin des données précises sur les propriétés thermodynamiques et physiques de ces nouveaux fluides frigorigènes (HFC), mais malheureusement les propriétés de ces fluides purs ne sont pas identiques à celles des CFC, c'est pour quoi des mélanges de fluides de ces fluides frigorigènes incluant les HFC sont l'objet de notre étude.

Le remplacement des Chloro Fluoro Carbones (CFC) par des Fluoro-alcanes (HFC) sans impact sur l'environnement, particulièrement dans les procédés de réfrigération, est un problème actuel majeur. Il existe un grand besoin de données thermodynamiques permettant de sélectionner les nouveaux corps, de caractériser et modéliser leurs propriétés fonctionnelles. Cette étude propose une méthode de calcul prédictif des équilibres (ELV) de corps purs et mélanges de compositions données en phases liquide et vapeur. En utilisant une méthode combinée dite dissymétrique consiste à appliquer une prévision par une équation d'état (PENG ROBISON) pour la phase vapeur et un modèle de solution coefficient d'activité, (contribution des groupes, UNIFAC) pour la phase liquide.

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que Van der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications a 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 grande précision permettant d'améliorer la conception des procédés de Génie Chimique tels que la distillation, l'absorption, etc.

Le secteur du froid traverse actuellement une véritable période de transition, Le changement des fluides frigorigènes dans les systèmes frigorifiques,

La nécessité de trouver et d'exploiter de nouveaux fluides a amené de grands changements dans les référentiels de conception des circuits frigorifiques. Pour suivre ces évolutions, les professionnels ont besoin de réajuster leurs repères et leurs connaissances.

Dans le cadre de notre étude nous allons présenter, Les réglementations sur les substances qui appauvrissent la couche d'ozone et sur les changements climatiques entraînent des modifications au niveau des équipements frigorifiques et des frigorigènes utilisés. dont l'apparition de la machine tri-therme à éjecto-compression qui fait l'objet de notre études dans le seconde partie, ou nous allons étudier l'influence de la nature des fluides et des mélanges de H.F.C. (R134a, R410a, R407c) et les hydrocarbures (R290, R277ea) sur les performances de cette machine frigorifique.

Notre objective dans ce travail est l'élaboration d'un outil de calcul prédictif des propriétés volumétriques des fluides frigorigènes et des mélanges frigorigènes largement utilisé actuellement dans le domaine de la réfrigération ,climatisation et comme des aérosols.

Le choix des paramètres de calcul dépend de la nature du domaine de calcul, liquide ou vapeur et le nombre de fluides frigorigènes qui constituent ces mélanges frigorigènes et leurs compositions chimiques.

Nous allons adopter l'équation d'état cubique de Peng robinson pour la phase vapeur qui nous donne les racines de volume massique et un modèle de coefficient d'activité basé sur la méthode de contribution des groupes UNIFAC pour la prévision des propriétés de la phase liquide.

Les propriétés thermodynamiques et physiques concerner par le calcul : la température, Pression la chaleur spécifique à pression et a volume constante. Enthalpie .entropie .l 'énergie interne, l'énergie de Gibbs, la fugacité et le coefficient d'activité ainsi que les propriétés du transport comme la tension de surface, conduction thermique et la viscosité.

Le choix des mélanges et des fluides qui constitues ces mélanges est basé sur des règles et des critères mentionnés dans le premier chapitre , plusieurs mélanges des fluides frigorigènes largement utiliser dans le domaine du froid sont concerné par ce calcul donc on a choisie des fluides naturel comme le propane et des hydrocarbure comme le R277ea ou bien des mélanges azéotropique du comme le 410 a ,et un mélange zéotropique de comme le 407c et en dernier un mélange de propane et du R134a qui fait l'objet des plusieurs études actuelle et présenter par les spécialiste comme le remplaçant le plus favorisé du 22.

La connaissance de ces propriétés volumétriques permet de calculer les paramètres d'état de ces fluides qui sont utiliser par la suite dans le calcul des cycles frigorifiques ,donc nous

allons calculer le coefficient de performance C.O.P qui traduit l'influence de la nature de ces mélanges frigorigènes sur une machine thermique tritherme à éjecto-compression, et voir le mélange le plus performant avec ce type de machine.

Notre travail comporte en plus de l'élaboration de l'outil de calcul, une recherche bibliographique profonde sur les équations d'état et leurs règles des mélanges, les modèles de coefficient d'activité et les modèles mathématiques de calcul des différentes propriétés du transport disponible actuellement.

Nous avons divisé le travail faisant l'objet de cette thèse en quatre chapitres

Un premier chapitre présente des notions théoriques qui traitent les différents types de fluides frigorigènes, leur classification, et leurs critères de choix ainsi que leur influence sur l'environnement. Et une modélisation de la machine thermique tritherme à éjecto-compression, leurs éléments principaux et les différentes méthodes de calcul du coefficient de performance de cette machine.

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique concernant les équations d'état et leurs règles des mélanges et l'application de ces équations aux mélanges frigorigènes, et des différentes méthodes de calcul des équilibres liquide-vapeur, et les modèles de coefficient d'activité NRTL, UNIFAC, UNIQUAC et modified UNIFAC et leurs règles des mélanges.

Dans le troisième chapitre présente une modélisation des différentes équations gouvernant notre modèle d'étude.

Le quatrième chapitre nous a présenté les résultats et leur interprétation obtenus par l'application du PR/UNIFAC avec une comparaison de ces résultats avec ceux donnés par le logiciel thermodynamique refprop7.0 NIST, cette simulation qui fait l'objet d'une discussion et permet de choisir le fluide le plus performant pour la machine tritherme à éjecteur.

Enfin, la partie annexe comprend notamment les différents paramètres utilisés dans notre calcul et les résultats numériques obtenus.

# **Chapitre 1 : Notions théoriques**

Fluide frigorigène Et  
Machine Thermique

## ***Introduction***

Ce chapitre présente la production de froid par les machines thermique à éjecteur dont le fluide frigorigène décrit des cycles thermodynamique.

Les fluides frigorigènes sont décrits dans ce chapitre ainsi que leurs problème liés à l'environnement, les HFC's, apparaissent comme étant la solution au problème de destruction de la couche d'ozone, mais leurs performance frigorifiques sont loin d'égaliser celles des ancien fluides (HCFC), c'est pour sa que les nouveaux fluides frigorigènes sont préférentiellement utilisés en mélanges ou l'industrie du froid à besoin de données expérimentales, sur ces mélanges frigorigènes.

## ***1) Rappels historiques sur les fluides frigorigènes***

### ***Frigorigène Passé, Présent, Futur***

#### ***1-1) Le Passé***

L'origine de la production du froid par compression de vapeur est attribuée au professeur William Cullen de Glasgow, qui produisit de la glace par évaporation d'eau à basse pression dès 1755, il étudia également l'abaissement de température par évaporation d'éther éthylique.

En 1834, l'Américain Jacob Perkins breveta un système frigorifique à compression de vapeur fonctionnant à l'éther éthylique en circuit fermé, ce brevet couvre tous les éléments (compresseur, détendeur, évaporateur, condensateur) du système à compression de vapeur moderne. Dès lors, on se mit en quête du frigorigène idéal, qui à ce jour n'a pas encore été découvert et ne le sera sans doute jamais, donc l'eau fut le premier fluide frigorigène depuis l'antiquité.

#### ***1-2) Le Présent***

L'élimination de tous les frigorigènes CFC et HCFC nous amène à l'époque actuelle. Le seul HFC à composant simple couramment utilisé est le R-134a, qui remplace efficacement le R-12.

#### ***1-3) Futur***

On espère que certains frigorigènes utilisés actuellement le seront encore à l'avenir, mais la concentration de R-134a dans l'atmosphère augmente de manière exponentielle, à cause de conditionnement d'air automobile, donc ce frigorigène ne peut pas durer.

### 1-4) Nomenclature des réfrigérants

Un code d'identification est attribué à chaque fluide frigorigène.

**R<sub>XYZ</sub>** (R : mot anglais Réfrigérant – XYZ : les hydrocarbures)

**X** : nombre d'atomes de carbone – 1

[(X = nc – 1), si x = 0 (nc = 1)- non indiqué]

**Y** : nombre d'atomes d'hydrogène + 1

[Y = (nH + 1)]

**Z** : nombre d'atomes de fluore

[Z = (nF)]

Le nombre d'atome de chlore :

[(nCl) = (2×nC+2) – (nH+nF)]

**R<sub>CXYZ</sub>** désigne les hydrocarbures cycliques halogénés dits (perfluorocarbure).

**R<sub>IXYA</sub>** désigne les alcènes.

Les indices (a, b, c, d, e, f) différencient les isomères de position des dérivés du propane.

La 1ere lettre caractérise le groupement d'atomes sur le carbone central.

Il est adopté la convention suivante :

$a \rightarrow -CCL$ ,  $b \rightarrow -CClF$  –,  $c \rightarrow -CF_2$  –,  $d \rightarrow -CClH$  –,  $e \rightarrow -CFH$  –, et  $f \rightarrow -CH_2$  –

La seconde lettre caractérise la symétrie du composé :

a : un composé symétrique.

b, c, etc : Aux composés de dissymétrie croissante.

\* **La série 600** est attribuée aux composés organiques divers (butan R<sub>600</sub>).

\* **La série 700** est attribuée aux composés inorganiques, et on ajoute la masse molaire à 700.

Exemple : NH<sub>3</sub>, masse molaire 17 g/mol donc R<sub>717</sub>.

\* La série 400 est attribuée aux mélanges non azéotropiques.

\* La série 500 est attribuée aux mélanges azéotropiques.

## 2) Classification et sélection des fluides frigorigènes

Le fluide frigorigène est un fluide qui absorbe la chaleur à faible température et à faible pression, en changeant d'état, et rejette la chaleur à une température et à une pression plus élevée, les différents fluides frigorigènes sont :

### 2-1) L'eau

L'eau est préférable de l'utiliser pour le froid climatique, pompe à chaleur à haute température (100 à 300°C) à cause de son point critique élevé, mais il ne permet pas de produire de basse température (point triple  $\approx 273.16$  K), la pression de vapeur de l'eau est très faible, et elle nécessite des compresseurs volumineux pouvant aspirer des grandes quantités d'eau.

### 2-2) L'ammoniac

L'ammoniac (NH<sub>3</sub>) est l'un des premiers fluides frigorigènes utilisés. C'est un fluide frigorigène non chloré et non halogéné, il a toujours donné satisfaction. Sa toxicité et son inflammabilité impliquant de ne pas l'utiliser dans les domaines résidentiel et commercial,

mais peut être utilisé pour les (entrepôts, broserie, etc.) et pour des raisons de sécurité des substituts de l'ammoniac ont été élaborés.

### **2-3) Les Hydrocarbures**

Sont des composés organiques qui contiennent de l'hydrogène et du carbone, les hydrocarbures légers (propane ou isobutane) sont également de très bons réfrigérants, l'inconvénient majeur est qu'ils sont très inflammables, explosifs, donc dangereux. Il s'agit du méthane (R<sub>50</sub>), l'éthane (R<sub>170</sub>), propane (R<sub>290</sub>), l'éthylène (R<sub>1150</sub>), butane (R<sub>600</sub>), et l'isobutane (R<sub>600a</sub>). Sont les mieux adaptés pour les cycles à compression et leur utilisation est limitée à une certaine gamme de températures.

### **2-4) Les composés inorganiques**

Il s'agit des substances classées dans la série R<sub>700</sub>, comme l'ammoniac (R<sub>717</sub>), l'eau (R<sub>718</sub>), R<sub>744</sub> dioxyde de carbone.

#### **2-4-a) Le dioxyde de carbone**

Le R<sub>744</sub> a une température critique T<sub>c</sub> très basse, son coût est très faible, il est utilisé dans le domaine froid industriel, marine et comme agent de d'extinction des feux car il est ininflammable.

### **2-5) Les dérivés halogènes**

Ces composés sont non toxiques et inflammable. Ils peuvent être utilisés à un grand nombre d'applications, soit à l'état pur ou en mélange zéotropique, azéotropique; ils sont compatibles avec les différents lubrifiants utilisés pour les compresseurs. Nous distinguons les hydrofluorocarbures (HFC) R<sub>404</sub>, R<sub>134a</sub>, les Chlorofluorocarbures (CFC) R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>; les Hydrochlorofluorocarbures (HCFC) R<sub>22</sub>, R<sub>409</sub>.

## **3) Les mélanges de réfrigérants**

### **3-1) mélange zéotropique, et azéotropique**

Un mélange zéotropique est un mélange de différente composition en phase vapeur et en phase liquide, en plus il se caractérise par une valeur de glissement à une pression donnée, la température varie suivant le teneur en vapeur du mélange diphasique s'explique du fait que les tensions du vapeur sont trop éloignées les une des autres.

La série 400 est attribuée aux mélanges zéotropique dont les numéros sont d'ordre d'acceptation par :

L'ASHRAE (American Society of Heating Refrigerating and Air conditioning Engineers) (société américaine des ingénieurs en chauffage, réfrigération et conditionnement)

Pour les mélanges des corps purs identiques, mais pour des proportions différentes, on donne une lettre majuscule à la fin de numérotation comme exemple :

Le R<sub>407A</sub> : (R<sub>32</sub> / R<sub>125</sub> / R<sub>134a</sub> (20%, 40%, et 40%).

Le R<sub>407E</sub> : (R<sub>32</sub> / R<sub>125</sub> / R<sub>134a</sub> (25%, 15%, et 60%) etc.

### 3-2) Mélanges azéotropiques

Ils se comportent comme des corps purs avec un faible glissement de température, les mélanges azéotropes se trouvent dans la série 500 comme exemple : Le R<sub>507</sub> (R<sub>125</sub> / R<sub>113a</sub> (50%, 50%)).

### 3-3) Mélanges des réfrigérants halogénés

On associe plusieurs réfrigérants HFC sous une composition donnée. Ce type de mélanges s'apparent plus à un mélange idéal ou seules les propriétés de taille (surface, volume) peuvent changer son comportement d'idéalité sous haute pression, nous avons aussi des comportements quasi azéotropique on l'écart entre les compositions liquide et vapeur est assez faible, on appelle aussi que ce type de mélange présente rarement d'azéotrope (Ex : mélanges de (R<sub>32</sub> + R<sub>125</sub>)).

### 3-4) Mélange entre réfrigérant halogénés et hydrocarbures

Le mélange HFC/HC présente fréquemment le phénomène d'azéotrope, donc ils se comportent comme un corps pur, le mélange azéotropique devra présenter les avantages des deux composés en présence.

### 3-5) Mélange dioxyde de carbone et l'ammoniac

Le mélange présente des propriétés de transferts thermiques avantageuses, donc le CO<sub>2</sub> peut être utilisé en association avec des réfrigérants halogénés. Exemple : R<sub>134a</sub> + CO<sub>2</sub> même l'ammoniac peut être utilisé avec des réfrigérant halogénés (NH<sub>3</sub> + R<sub>125</sub>).

## 4) Critère de choix des fluides frigorigènes

Les fluides frigorigènes ont pour rôle d'assurer les transferts thermiques entre l'évaporateur et le condenseur, pour cela ils doivent répondre à un certain nombre de critères :

- **thermodynamique** : obtention un rendement optimal, une température d'évaporation et de condensation comprise entre le point triple et le point critique.
- **Critère de sécurité** : Toxicité et ininflammabilité.
- **Technique** : action sur le milieu à refroidir, les matériaux qui constituent la machine et les huiles de graissage.
- **Critères économique et écologique** : d'une manière générale, les FF doivent présenter les propriétés physico-chimiques suivantes :
  - Une basse température d'évaporation  $T_v \downarrow$  à la pression atmosphérique afin de soutirer la chaleur à pression légèrement supérieure à la  $P_{atm}$  et évité la pénétration de l'air dans l'évaporateur.
  - Les pressions de condensation réduites aux températures exigées par les consommateurs, pour réduire le travail mécanique de compression, ainsi qu'une construction plus simple du compresseur.
  - Une chaleur latente élevée dans le domaine des débits réduits, dans l'installation frigorifique et à des coefficients de transfert thermique élevés.

- Une valeur du volume spécifique de vapeur et de la viscosité du liquide aussi basse que possible.
- Une stabilité chimique sur tous les domaines des températures de fonctionnement et une compatibilité avec les huiles de graissage et les différents matériaux constructifs de l'installation frigorifique.
- Une stabilité totale par rapport à l'eau, afin d'éviter la formation de morceaux de glace.
- Etre non inflammable, non toxique et non explosif.
- Avoir une rigidité électrique élevée, surtout dans le cas où l'agent thermodynamique entre en contact direct avec l'élément du circuit électrique.
- Etre non polluant, à la suite d'éventuelles fuites.
- Taux de compression minimal  $> 10$  pour avoir un rendement plus élevée.
- Avoir un coût acceptable, surtout pour les installations de grande puissance.

## 5) Les fluides frigorigènes et l'environnement

### 5-1) Le GWP

(Global Warning Potential) exprime le potentiel de réchauffement d'un gaz à effet de serre comparé à celui du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . Le GWP est calculé en fonction de deux paramètres :

- le GWP absolu, exprimé en [Watt/An par  $\text{m}^2$  par PPM]

La durée de présence atmosphérique (DPA) de la substance concernée et ses caractéristiques radiatives.

Les industriels utilisent un GWP relatif /  $\text{GWP}_{\text{CO}_2}$  fixe à 1.

Quantité de gaz à $308000 \times 10^5$ effet de Serre émises	Dioxyde de carbone $\text{CO}_2$	GWP relatif = 1
3500x105	Méthane	GWP relatif = 21
20 000	Perfluorocarbure PFC	GWP relatif = de 6500 à 23900
6 000	Hexafluoro de soufre ( $\text{SF}_6$ )	GWP relatif = 23900
140 000	HFC hydrofluorocarbure	GWP relatif = de 140 à 11700

**Tableau 1.1. (Global Warning Potential) des fluides frigorigènes :**

### 5-2) ODP (Ozone Depletion potential)

C'est le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone crier à l'impact d'émission d'un Kg de frigorigène relatif à l'émission d'un Kg de R<sub>11</sub>, les CFC sont agressifs envers la couche d'ozone avec un ODP ≈ 1.

### 5-3) L'effet de Serre

C'est le réchauffement de l'atmosphère sous l'effet des rayons solaires en présence de certains gaz.

En effet pour mesurer l'impacte d'un gaz sur le climat, en prendre en considération l'indice GWP et l'en multiplier par les quantités produites.

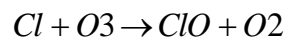
Exemple de (DPA) :

- CO<sub>2</sub> : plus de 5 siècle (s'avère être le principale responsable de l'effet de Serre).
- Difluorométhane : 6 ans (destructions dans l'atmosphère).

## 6) L'impact environnemental des différents fluides frigorigènes

**La couche d'ozone :** est une mince bande de la stratosphère qui filtre les rayons provenant du soleil.

ROWLAND et MOLINA [20], ont montré que l'émission de composés chimiques contenant du chlore pouvait détériorer la couche d'ozone stratosphérique, donc les CFC se décomposent avec les rayons ultraviolets pour former des atomes de chlore qui attaquent l'ozone suivant l'équation chimique :



Donc le problème de l'effet de serre entraînant des conséquences dangereuses pour la santé des êtres humaines :

- 1- augmentation des rayons ultraviolets (causer de cancer).
- 2- destruction de la flore.
- 3- un réchauffement de la planète.
- 4- perturbations climatiques.

On peut résumer dans le tableau suivant les différents impactes écologiques des fluides frigorigènes :

<b>HCFC et CFC</b>	-Impacte non négligeables sur la couche d'ozone. -CFC responsable de la destruction de la couche d'ozone.
<b>ammoniac NH<sub>3</sub></b>	-très dangereux et toxique (forte odeur) -très mauvais impacte sue l'environnement. -forme des mélanges explosifs avec l'aire. - attaque le différent type de matériaux (plastique, cuivre, etc.....)
<b>dioxyde de carbone CO<sub>2</sub></b>	- fluides naturels avec un GWP de 3260 fois inférieur à celui du R <sub>404a</sub> -un gaz de l'effet de serre (05 siècle DPA)

**Tableau1.2. les différents impactes écologiques des fluides frigorigènes**

## 7) Les conséquences du protocole de Montréal

En 1987, et après une série de réunions et de négociations, l'arrêt des substances qui appauvrissent la couche d'ozone et finalement obtenus.

Le règlement(CE) n° 2037/2000 du parlement européen et du conseil du 29 juin 2000 interdit totalement l'utilisation des CFC, et restreint sensiblement celle des HCFC à partir du 1ere janvier 2015 et depuis 1997 la production est limitée.

Donc il faut recourir a des substituions qui peuvent remplacer les CFC et HCFC qui entraîne une diminution de l'efficacité des installations et une adaptation aux nouveaux fluides frigorigènes.

Les différents substituts des CFC et HCFC sont :

**Le HC et HFC** : on peut le résumer dans le tableau suivant :

<i>nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Substitue</i>
R <sub>23</sub>	H CF <sub>3</sub>	Substitut de R <sub>13</sub>
R <sub>125</sub>	H C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	Substitut de R <sub>502</sub>
R <sub>143a</sub>	H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	-----
R <sub>134a</sub>	CH <sub>2</sub> F.CF <sub>3</sub>	Substitut de R <sub>12</sub>

**Les HC** : leur GWP reste faible, ces réfrigérants présente une très grande efficacité énergétique

Les principaux secteurs d'utilisation des fluides frigorigènes

- l'industrie (15%)
- le froid commercial (26%).
- la climatisation fixe (16%).
- la climatisation véhicule (40%).
- Froid domestique (3%).
- autre (1%).

## 8) Machine de climatisation à ejecto-compression :

Nous allons démontrer le principe de fonctionnement et les différents paramètres qui caractérisent la machine frigorifique à ejecto-compression, en suite nous calculons les coefficients de la performance, Qui nous permet par la suite, d 'analyser les valeurs du (COP), en démontrons l'influence de la nature du mélange frigorigène sur le COP d'une machine frigorifiques à ejecto-compression.

### 8-1) Machine tritherme

Une source thermique supplémentaire jouant le rôle de source de chaleur motrice. Le système comportant donc, au minimum, trois sources de chaleur sera qualifié de système, au moins, tritherme.

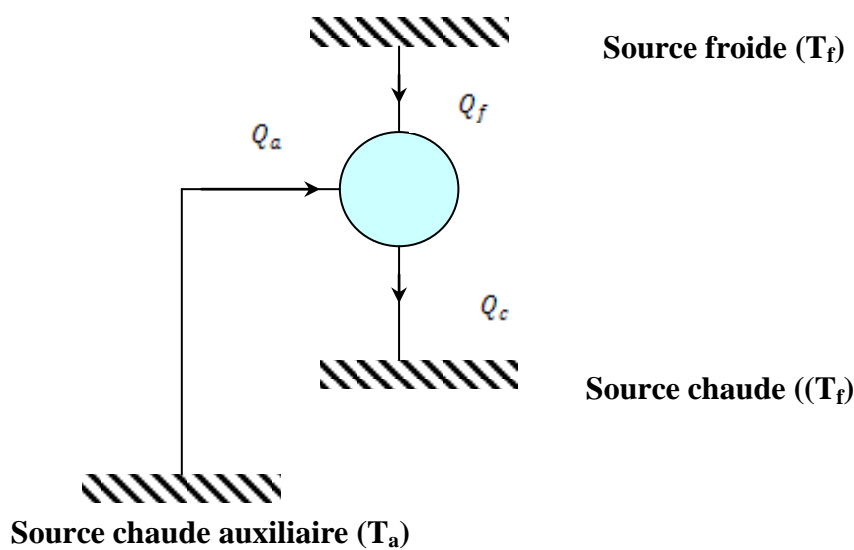
Pour ces raisons, plusieurs procédés trithermes sont actuellement développés. On peut citer notamment :

- les machines à absorption liquide.
- les machines à adsorption solide.
- les machines à réaction chimique.
- les machines à éjection.

#### 8-1-1) Les Coefficients de Performance d'une pompe à chaleur

##### 8-1-1a) COP d'une PAC tritherme idéale

Dans ce type de pompe à chaleur, on ne fournit pas de travail mais de la chaleur par l'intermédiaire d'une source thermique auxiliaire de température  $T_a$ .



**Figure 1.1 : représentation d'une pompe à chaleur tritherme**

Les bilans énergétique et entropique au cours d'un cycle s'écrivent alors :

$$\bullet \quad Q_f - Q_c + Q_a = 0 \quad 1.1$$

$$\bullet \quad \text{d'où} \quad Q_a = Q_c - Q_f$$

$$\bullet \quad \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_a}{T_a} = 0 \quad (\text{égalité de Clausius}) \quad 1.2$$

Le coefficient de performance calorifique est, dans ce cas :

$$COP_{tri} = \frac{Q_c}{Q_a} \quad 1.3$$

En considérant les conditions (1.1) et (1.2) on a :

$$\frac{Q_f}{Q_c} = \frac{T_f(T_a - T_c)}{T_c(T_a - T_f)} \quad 1.4$$

L'équation (1.3) s'écrit alors :

$$COP_{tri} = \frac{1}{1 - \frac{Q_f}{Q_c}} = \frac{T_c}{(T_c - T_f)} \frac{(T_a - T_f)}{T_a} \quad 1.5$$

Pour les mêmes températures  $T_c$  et  $T_f$ , les coefficients de performance des systèmes fonctionnant grâce à une fourniture de chaleur (systèmes trithermes) sont inférieurs à ceux des systèmes recevant de l'énergie mécanique.

D'une manière générale, les pompes à chaleur trithermes ont une efficacité thermique faible. Elles sont surtout utiles pour valoriser une source chaude à température modérée (rejets industriels, énergie solaire, biomasse).

### ***8-1-1b) Les facteurs qui influencent le COP***

- Les pressions PC (pression absolue du fluide frigorigène au condenseur).
- et PF (à l'évaporateur).
- La puissance globale du compresseur utilisé.
- La nature du fluide frigorigène utilisé.
- La qualité de la régulation.

### ***8-1-2) Le cycle d'un fluide frigorigène dans une machine***

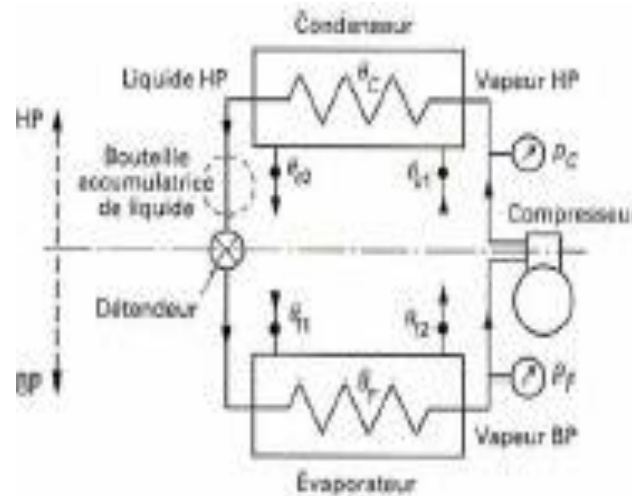
Nous avons présenté le principe des machines à compression de vapeur et les différents éléments de la machine parcourus par le fluide frigorigène.

Dans une machine frigorifique à compression de vapeur, L'évaporation est assurée par l'évaporateur puis la chaleur provoque l'ébullition du fluide frigorigène (l'adsorption de chaleur latente de vaporisation).

La compression du fluide frigorigène venant de l'évaporateur assure sa condensation donc la température et la pression augmentent comme la quantité de chaleur contenue dans la vapeur, la vapeur comprimée est condensée, elle abandonne sa chaleur au niveau du condenseur.

Le fluide frigorigène se retrouve sous l'état liquide, Le détendeur permet d'amener le fluide frigorigène vers une température et une pression plus basse possible qui va engendrer

une chaleur latente de vaporisation la plus élevée possible, puis le liquide repart vers l'évaporateur pour participer à un nouveau cycle.



**Figure 1.2: le parcours d'un fluide frigorigène dans une machine frigorifique à compression de vapeur.**

### ***8-2) modélisation d'une machine de climatisation tritherme à éjecto-compression***

Parmi les machines frigorifiques trithermes utilisant une source chaude gratuite (énergie solaire ou rejets thermiques), la machine à éjecto-compresseur présente un intérêt certain pour le domaine du froid, en raison de sa simplicité de conception et de sa mise en œuvre. Mais ils ont une efficacité thermique faible.

La recherche des performances optimales de cette machine utilisée pour la climatisation et le bute des recherches récents, pour cela plusieurs publications vus les jours.

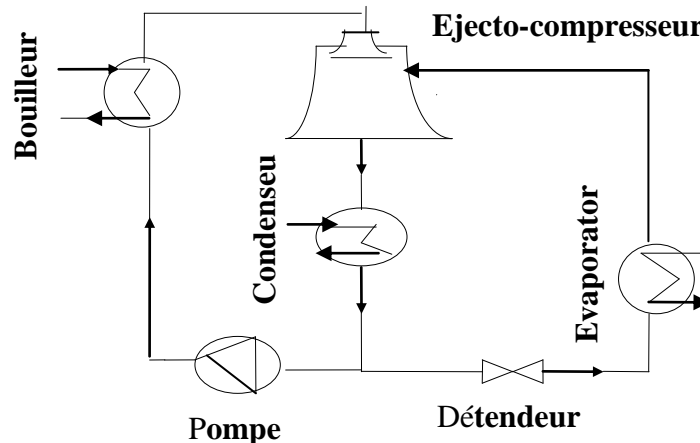
#### ***Histoire de la machine***

Ce système thermofrigorifique a été introduit par les travaux de l'ingénieur français Maurice Leblanc (1857-1923) sur les cycles à eau (1903, brevet sur l'éjecteur de vapeur d'eau 1908, brevet d'une machine frigorifique à éjection de vapeur d'eau). Un éjecteur performant est difficile à réaliser, surtout lorsque les débits volumiques de vapeur à déplacer ne sont pas très importants. C'est encore l'eau le frigorigène le mieux adapté à ce système.

### 8-3) Les éléments principaux de la machine tritherme à éjecto-compresseur

La machine de climatisation à éjecto-compresseur (Fig.1.3) est constituée de deux boucles :

L'une motrice, avec un bouilleur en contact avec la source chaude et une pompe,  
L'autre frigorifique composée d'un évaporateur en contact avec la source froide et d'un détendeur.



**Figure 1.3 : schéma de circuit ou l'on distingue les boucles motrice BM et boucle frigorifique BF**

Ces deux boucles sont reliées par l'éjecto-compresseur et par le condenseur.

A la sortie du condenseur, le fluide moteur est mis sous pression grâce à une pompe. Alors que le fluide générateur traverse un détendeur.

### 8-4) Description du fonctionnement de la machine à éjecteur

#### 8-4-a) La boucle frigorifique BF

Parcourue par le fluide frigorigène et comportant :

- **l'éjecteur EJ** qui aspire la vapeur issue de l'évaporateur EV et la comprime avant son introduction dans le condenseur CD.
- **le condenseur CD** qui liquéfie la vapeur de frigorigène.
- **la bouteille BL** de liquide BL, réserve de liquide frigorigène.
- **le détendeur DT** qui règle l'apport de liquide frigorigène dans l'évaporateur.
- **l'évaporateur EV**, où s'effectue la production de froid par vaporisation du liquide frigorigène ; cet échangeur thermique est placé dans l'enceinte à refroidir EF.

### 8-4-b) La boucle motrice BM

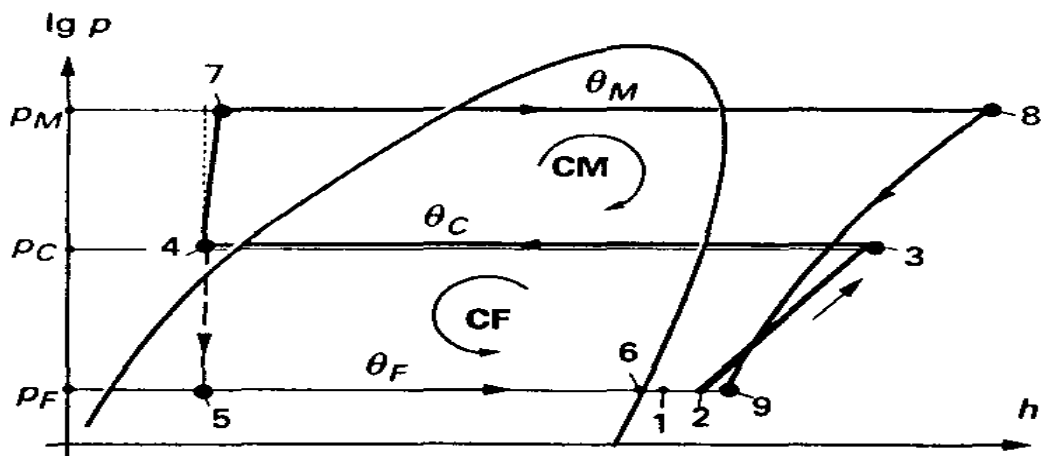
Parcourue par le fluide moteur actif et comportant :

- **l'éjecteur EJ** où l'énergie cinétique du jet de vapeur de fluide actif, qui pénètre dans l'éjecteur par l'injecteur IN, sert à assurer la circulation du frigorigène dans la boucle frigorifique BF.
- **le condenseur CD** qui liquéfie la vapeur de fluide actif sortant de l'éjecteur.
- **la bouteille BL** de liquide BL, réserve de fluide actif liquide.
- **la pompe PA** qui alimente le bouilleur en liquide à vaporiser.
- **le bouilleur BO**, « chaudière » qui reçoit l'énergie thermique alimentant la machine.

Comme on le voit, si l'on distingue parfaitement les deux boucles il apparaît clairement qu'elles ne sont pas séparables. Le système en question est bien intégré ou non dissociable : l'éjecteur, qui joue ici un double rôle à la fois comme un moteur thermique pour la boucle motrice et comme un compresseur pour la boucle frigorifique.

Le condenseur et la bouteille de liquide sont communs aux deux boucles. Ici, c'est la même substance qui est utilisée comme frigorigène et comme fluide moteur.

### 8-5) Le diagramme Enthalpique d'une machine frigorifique à éjecteur



ici le fluide actif est unique : il est utilisé comme frigorigène et comme fluide moteur

- (b) **tracé dans le diagramme enthalpique  $lg p - h$  du cycle suivi par le fluide actif dans ces deux boucles**

Figure 1.4 : représente le diagramme enthalpique  $p = p(h)$  d'une machine frigorifique à éjecteur fonctionnant avec un fluide actif

La figure V-5 représente le tracé dans le diagramme enthalpique  $lg\ lg\ p-h$  de l'ensemble des cycles combinés, frigorifique et moteur, que ce système met en œuvre.

- **de 1 à 2**, le frigorigène aspiré est mélangé au fluide moteur, son enthalpie s'en trouve accrue
- **de 2 à 3**, l'ensemble des vapeurs, frigorifique et motrice, est comprimé dans le diffuseur de l'éjecteur de  $P_F$   $P_c$ .
- **de 3 à 4**, la vapeur issue de l'éjecteur est, sous la pression constante  $P_c$  désurchauffée puis condensée à  $T_c$ , le liquide formé est (légèrement) sous-refroidi.
- **de 4 à 5**, le fluide utilisé comme frigorigène est détendu de  $P_c$   $P_F$  dans l'organe de détente DT. Cette détente, irréversible, est isenthalpique.
- **de 5 à 6**, le frigorigène se vaporise dans l'évaporateur EV, sous la pression constante  $P_E$  et à la température ( $T_E$ ) en produisant le froid utile (on suppose ici que la vapeur quitte l'évaporateur à l'état saturé).
- **de 6 à 1**, la vapeur se réchauffe dans la conduite d'aspiration de l'éjecteur.
- **de 7 à 8**, dans le bouilleur, le liquide s'échauffe, puis il se vaporise sous la pression constante  $P_B$  à la température ( $T_B$ ).

Enfin la vapeur formée se surchauffe, à pression constante, jusqu'à la température  $T_8$

- **de 8 à 9**, la vapeur formée se détend dans le système d'injection de l'éjecteur. On remarque que le cycle total est la superposition :
  - **du cycle frigorifique CF (1-2-3-4-5-6-1)**, décrit, dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (cycle consommateur d'énergie mécanique).
  - **du cycle moteur CM (2-3-4-7-8-9-2)**, décrit dans le sens des aiguilles d'une montre (cycle producteur d'énergie mécanique).

### ***8-6) Coefficient de Performance d'une machine frigorifique à éjecto-compresseur***

Le coefficient de performance est un facteur qualitatif qui caractérise les machines thermodynamiques. Il constitue un critère important sur lequel on peut juger la fiabilité de la machine. Dans la machine tritherme à éjecteur, il existe deux cycles thermiques :

***Le cycle moteur*** : assure l'entraînement et la compression du fluide aspiré de l'évaporateur, en créant une basse pression dans ce dernier.

**Le cycle froid** : semblable au cycle frigorifique classique produisant l'effet frigorifique souhaité.

### 8-6-a) Coefficient de performance théorique, (c.o.p) du cycle

Le cycle de CARNOT est le cycle le plus performant, qui représente un cas idéal, inaccessible en pratique et qui est utilisé comme référence pour juger la qualité des cycles réels.

Pour une machine frigorifique à éjecto-compresseur, (machine tritherme) le coefficient de performance de CARNOT est défini par la relation suivante :

$$\varepsilon(c. o. p) = \frac{T_E T_B - T_C}{T_B T_C - T_E} \quad 1.6$$

**T<sub>c</sub>** : température thermodynamique supposée constante du condenseur.

**T<sub>E</sub>** : température thermodynamique supposée constante de l'évaporateur.

**T<sub>B</sub>** : température thermodynamique supposée constante du bouilleur.

### 8-6-b) Coefficient de performance réel (pratique)

Il représente le rapport de production frigorifique au niveau de l'évaporateur à la puissance calorifique du bouilleur. Pour le cycle à éjecto-compression, l'efficacité frigorifique est donnée comme suit :

$$\varepsilon_f = \frac{Q_E}{Q_B - W_F} \quad 1.7$$

Où, Q<sub>E</sub> et Q<sub>B</sub> sont les quantités de chaleur fournie à l'évaporateur et utile pour le bouilleur, respectivement. W<sub>F</sub> est la puissance de la pompe

En négligeant le travail de la pompe on peut écrire :

$$\varepsilon_f(c. o. p) = \frac{Q_E}{Q_B} \quad 1.8$$

En désignant par  $(\Delta h_B)$  et  $(\Delta h_E)$  les variations des enthalpies massiques du fluide dans le bouilleur et dans l'évaporateur, le coefficient de performance (ou efficacité frigorifique) réel, " $\varepsilon_f$ " devient :

$$\varepsilon_f(c.o.p) = \frac{Q_E}{Q_B + Q_p} = \left(\frac{m''}{m'}\right) \left(\frac{\Delta h_E}{\Delta h_B + W_p}\right) = U \left(\frac{\Delta h_E}{\Delta h_B + W_p}\right) \quad 1.9$$

Où 
$$U = \frac{m''}{m'} \quad 1.10$$

$U = \frac{m''}{m'}$  Est le taux d'entraînement de l'éjecteur,

$m''$  Et  $m'$  sont les débits massiques du fluide dans la boucle frigorifique

$\Delta h_E, \Delta h_B$  et  $W_p$  Étant respectivement, les variations d'enthalpie du fluide lors de sa traversée de l'évaporateur et du bouilleur, d'une part, le travail massique produit par la pompe d'autre part.

Les études théoriques et expérimentales qui ont été réalisées sur cette machine dont (Lu, 1986) et (Nahdi, 1989) ont permis de modéliser le fonctionnement de l'éjecteur.

En particulier, pour un fonctionnement optimal, et quel que soit le fluide, la relation suivante permet de déterminer le taux d'entraînement optimal :

$$U_{opti} = 3.32 \left[ \frac{1}{r} \left( 1 - \frac{1.21}{\xi} \right) \right]^{2.12} \quad 1.11$$

Avec  $r$  est le taux de compression  $r = \frac{P_C}{P_E}$  de la partie génératrice et  $\xi$  est le rapport moteur

$\frac{P_E}{P_C}$  e l'éjecteur, pour une température fixe du bouilleur  $P_C$ ,  $P_E$  et  $P_B$  étant les pressions

d'équilibre liquide-vapeur au condenseur, à l'évaporateur et au bouilleur, respectivement.

L'objectif visé est d'atteindre des COP supérieurs à 1, qui compte tenu de ce qui précède, permettrait de concurrencer les machines à compression de vapeur. Bien que cet objectif ait été déjà atteint sur des pilotes de laboratoire.

Seules les machines à absorption liquide sont actuellement commercialisées, principalement par des constructeurs japonais et américains.

Les COP de ces machines commerciales restent pour l'instant de l'ordre de 0,3 à 0,7 suivant le procédé utilisé, mais devrait rapidement tendre vers l'unité dans les années à venir et par suite connaître un développement important, tant pour les applications domestiques, qu'industrielles. Ce sont donc ces dernières qui vont être présentées maintenant.

## **Chapitre 2 : Recherche bibliographique**

Equations D'ETAT ET  
MODELES DE CALCUL  
DES EQUILIBLRE  
LIQUIDE-VAPEUR

## Introduction

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, et avec le développement de l'outil informatique, et l'utilisation des expressions analytiques de plus en plus sophistiquées permettent la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision.

### 1) Les équations d'état

Une équation d'état est une relation  $E(T,P,V,N) = 0$ , Liant la température, la pression, la quantité de matière, et le volume occupé.

On l'exprime souvent pour une mole :  $E(T,P,V) = 0$ .

Un grand nombre d'équations d'état ont été proposées (plus de 4000 publications qui en traitent. Sont apparues entre 1967 et 1981).

Une équation d'état permet d'évaluer les fonctions thermodynamiques des fluides, et en particulier les grandeurs résiduelles.

Ex : 
$$h(T,P) = h^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT + (h - h^*),$$

La plus ancienne est l'équation de VAN DER WAALS (1873) :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad 2.1$$

Il correspond à l'énergie libre résiduelle

$$G - G^* = -RT \ln \left( \frac{v-b}{v} \right) - \frac{a}{v} \quad 2.2$$

D'où on déduit l'équation d'état par dérivation par rapport au volume, et à T constant tenant compte de :

$$da = -SdT - Pdv \quad 2.3$$

Validité de l'équation : en effet, on peut considérer qu'on part d'un modèle général d'enthalpie libre, une équation peut bien représenter  $v$  dans les zones stables, et mal prédire la tension de vapeur, ou vice versa.

### Classification des équations d'états

Peut classer les équations d'états selon :

- domaine de pression et température
- caractère prédictif
- Corrélation aux grandeurs fondamentales mesurables
- Signification physique
- Nombre des paramètres
- expression mathématique P (T, V) ou V (P, T)
- complexité numérique et mode de résolution
- applicable à quel composé et pour prédire quelles propriétés

Critique de l'équation de Van Der Waals (VDW), en effet l'équation de VDW est :

- Trop simple pour être correcte.
- $z_c$  prédit trop grand  $z_c = \frac{3}{8}$ .
- Volume molaire en phase liquide excessif.
- Erreur importante dans la prédiction de la tension de vapeur.

Ceci a motivé des recherches pour améliorer cette équation VDW en conservant si possible sa simplicité.

### 1-1) Equation d'état non cubique

#### Equation d'état de Viriel

Equation d'état de Viriel [15], a une base théorique décollant de la théorie de la cinétique des gaz.

Elle s'exprime :

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RT}{v} B + \frac{RT}{v^3} C \quad 2.4$$

B, C : second et troisième termes de Viriel.

### 1-2) Les équations d'état cubique

Ce sont des équations sous la forme d'une série en volume de puissance 1, 2, 3

La plus part de ces équations exprimer par :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+ubv+wb^2} \quad 2.5$$

Avec

$$a = \Omega_a * \frac{(RT_c)^2}{T_c} * a \quad 2.6$$

$$b = \Omega_b * \frac{RT_c}{P_c} \quad 2.7$$

On peut aussi écrire l'équation (2.5) sous la forme cubique suivante :

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad 2.8$$

Avec :

$$A = a * \frac{P}{(RT)^2} \quad 2.9$$

$$B = b * \frac{P}{RT} \quad 2.10$$

Et u, w coefficients dépendant de type d'équation d'état cubique.

### 1-2-a) Equation d'état de Van der Waals (1873)

La première équation d'état à fournir une description quantitative des deux phases vapeur et liquide et une prédiction de la transition entre phases est celle de Van der Waals en 1873 qui a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du Volume molaire, d'où son équation d'état Van der waals a établie théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, l'équation de VDW s'exprime par la relation :

$$RT = (P + \frac{a}{v^2}) * (V - b) \quad 2.11$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad 2.12$$

Pour une solution analytique de cette équation qui se transforme en équation cubique

1. Réduire au même dénominateur

$$pV^2(V - b) - V^2RT - a(V - b) = 0$$

2. Multiplier par  $P^2/R^3T^3$  et poser  $Z = \frac{pv}{RT}$ ,  $B = \frac{bp}{RT}$ ,  $A = \frac{ap}{R^2T^2}$

3. Obtenir :

$$Z^2(Z - B) - Z^2 - A(Z - B) = 0$$

4. Finalement en réarrangeant :

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 - AZ + AB = 0 \quad 2.13$$

On peut écrire les paramètres de l'équation de Van der Waals au point critique :

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} - \frac{6a}{V_C^3} = 0$$

Donc on a trois relations et cinq grandeurs ( $a, b, T_C, V_C, P_C$ ) on fixe deux grandeurs en fonction de  $T_C$  et  $P_C$  :

Après la substitution on obtient :

$$a = \Omega_a * \frac{(RT_C)^2}{T_C} \quad 2.14$$

$$b = \Omega_b * \frac{RT_C}{P_C} \quad 2.15$$

Avec :  $\Omega_a = 27/64$

$$\Omega_b = 1/8$$

$$Z_C = 3/8$$

\* Un terme de répulsion ou le volume ne peut pas être réduit au delà du covolume  $b$ .

\* Un terme d'attraction entre molécule qui se traduit par une réduction de la pression exercée sur l'extérieur, Cette équation se caractérise par sa simplicité et la représentation des deux phases liquides et vapeur.

Les équations dérivées de VDW sont souvent appelées cubiques.

### ***1-2-b) Equation de Redlich-Kwong(1949)***

Une modification empirique du terme d'attraction, qui dépend aussi de la température  $T$  sa formule générale est :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad 2.16$$

Et à partir des conditions critiques on obtient :

$$a(t) = \Omega_a * \frac{(RT_C)^2}{P_C} * \alpha(T_r)$$

$$b = \Omega_b * \frac{RT_C}{P_C}$$

$$\alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}}$$

Avec  $\Omega_a = 0.42748$ ,  $\Omega_b = 0.086640$  et  $Z_c = 1/3$

Cette équation donne une meilleure prédiction de  $V$ , mais pas pour la pression de saturation  $P^s$ .

Cependant, on a remarqué que les équations d'état cubiques à deux paramètres ne peuvent représenter avec une précision satisfaisante à la fois le comportement volumétrique et les tensions de vapeur, et qu'il convient de choisir une priorité. C'est ce qu'a compris Soave [7].

En 1972 qui a appliqué l'équation d'état de Redlich-Kwong [7], au calcul des tensions de vapeur des hydrocarbures en modifiant l'expression du paramètre  $\alpha$  devenu fonction de la température et du facteur acentrique de Pitzer  $\omega$ .

### 1-2-c) Equation de SOAVE (1972)

Soave [7], en 1972 propose une formulation plus générale de la dépendance de  $(a)$  en fonction de  $(T)$  :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad 2.17$$

Il maintient  $b$  constant, mais optimiser  $\alpha(T_r)$  pour bien prédire  $P^s$  Soave [7], propose à  $(t)$  comme suite  $a(t)$ .

Avec :

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

$m$  est spécifique a chaque substance.

$m = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$  la forme cubique de cette équation est :

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

Cette équation donne une bonne prédiction des tensions de vapeur et du volume excessif avec un  $Z_c = 1/3$ .

### 1-2-d) Equation de Suzuki-Coll (1989)

Pour mieux représenter les tensions de vapeur, les auteurs (Suzuki et Coll.1989) proposent l'équation d'état dont la forme définitive de l'équation est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{1}{V(V+d)} \left\{ a \left( 1 - \frac{2V_0}{V} \right) + cV_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 - 2 \left( \frac{V_0}{V} \right)^5 \right] \right\} \quad 2.18$$

Où :  $V_0$  est le volume limite.

Les constantes :  $V_0$  est  $b$  étant liés par la relation  $V_0 = \frac{3b}{\pi\sqrt{8}}$

$d$  : Paramètre supplémentaire empirique.

$c$  : Paramètre énergétique dépendant de la nature de la substance.

### 1-2-e) Equation de JAN - TSAI (1991)

L'équation de JAN et TSAI exprime les coefficients  $u$  et  $w$  en fonction des propriétés des fluides, sa formule générale est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ub \ v + b^2} \quad 2.19$$

Où  $a$  est en fonction de la température  $u$ ,  $w$  et  $b$  qui sont indépendants de la température

$$a = \Omega_{ac} * \frac{(RT_c)^2}{P_c} * \alpha(T_r)$$

$$b = \Omega_b = \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\Omega_b = \frac{(1 - 3\xi)}{(\mu - 1)}$$

$$w = -u(\Omega_b + 1) - \xi^2(3 - \frac{\xi}{\Omega_b})/\Omega_b$$

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

$$u = \left(\frac{2.277}{Z_c}\right) - 5.975$$

$$\xi = 0.0889 + 0.750 Z_c$$

Pour la substance non polaire  $\alpha(T_r) = [1 + m_1 \ln T_r]^2$ .

$$m_1 = -0.3936 - 0.6353w + 0.1132w^2 + 0.07673 Z_c^{-1}$$

Et pour la substance polaire qui possède des liaisons chimiques à pont d'hydrogène

$$\alpha(T_r) = [1 + m_1 \ln T_r + m_2(\ln T_r)^2 + m_3(\ln T_r)^3]^2$$

$$m_2 = -0.9045 + 11.82 Z_c - 32.63 Z_c^2 - 0.02165w^{-1}$$

$$m_3 = -6.620 + 66.11 Z_c - 159 Z_c^2 - 0.0321w^{-1}$$

Cette équation JT donne des résultats plus proches des résultats expérimentaux.

### 1-2-f) Equation d'état d SCHMIDT et WENZEL(1980)

Schmidt et Wenzel ont donné une expression générale pour les équations d'état cubiques :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(t)}{V^2 + ub V + b^2} \quad 2.20$$

En effet, les équations d'état cubiques peuvent finalement se généraliser en faisant apparaître les facteurs de compressibilité, attractive et répulsive :

$$Z = Z^{\text{rep}} - Z^{\text{attr}}$$

### 1-2-g) Equation de PENG-ROBINSON(1976)

En 1976 Peng et Robinson ont proposé une autre modification du terme attractif. Cette équation a été proposée afin de palier aux insuffisances de l'équation Soave [7], de bien prédire la densité de liquide.

Cette équation est généralement utilisée pour des composées polaires aussi pour l'hydrocarbure, et elle donne aussi des résultats très proches des résultats expérimentaux

Donc le terme d'attraction est modifié comme suit :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2b V - b^2} \quad 2.21$$

$$a(t) = \Omega_a * \frac{(RT_c)^2}{P_c} * \alpha(T_r)$$

$$b(t) = \Omega_b * \frac{RT_c}{P_c}$$

Avec:  $\Omega_a = 0.45724$ ,  $\Omega_b = 0.07780$ .

Avec:  $\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ .

m est spécifique a chaque substance.

$$m = 0.37464 + 1.54266w - 0.26992w^2.$$

La forme cubique de cette équation est :

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

Cette équation PR représente aussi bien  $P^s$  et un peu mieux  $V_L$ , et améliorer la prévision de la densité liquide, ou en trouve 5% d'écart pour des températures réduites inf à 0.65 et de 15% au voisinage du point critique.

### 1-2-h) Equation d'état de Peng-Robinson –Stryjek-Vera (1986)

Une modification d'EQPR, est proposée par STRAYJEK et VERA [7], sur le facteur m qui est seulement en fonction du facteur acentrique, mais dépend de la température réduite et d'une constante  $m_i$  spécifique à chaque substance.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad 2.22$$

Avec :

$$a = 0.45235 * \frac{(RT_c)^2}{P_c} * \alpha(T_r)$$

$$b = 0.077796 * \frac{RT_c}{P_c}$$

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

$$m = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3 + m_i(1 + T_r^{0.5}) * (0.7 - T_r).$$

Cette équation PRSV prédit les pressions de vapeur saturante avec une précision inférieure à 1% pour des pressions des corps purs inf à 1.5 MPa.

### 1-3) Synthèse sur les équations cubiques d'état PR et SRK

Les équations de Peng-Robinson (PR) et de Soave-Redlich-Kwong (SRK) sont largement utilisées dans l'industrie, particulièrement pour le raffinage et la simulation des réservoirs. Leurs avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique).

Un temps de simulation relativement court et surtout qu'elles conduisent à une bonne estimation des équilibres liquide – vapeur pour les hydrocarbures qui sont particulièrement importants pour la conception des procédés.

Par ailleurs, ces équations présentent d'importantes limitations. Par exemple, les densités liquides ne sont pas correctement évaluées, les paramètres ne sont pas adéquats pour

les autres fluides non hydrocarbures, notamment les fluides polaires. De plus, quelles que soient les modifications apportées, il apparaît impossible de représenter de manière satisfaisante la région critique.

Avant de finir cette courte synthèse sur les équations d'état cubiques, citons la méthode basée sur le concept de translation de volume (Peneloux et al. 1982).

Cette translation, opérée sur les équations de Van der Waals, SRK et PR, a pour effet de niveler les différences qu'elles présentaient pour le calcul des volumes molaires. Par exemple, la translation :  $v \rightarrow v + c$  et  $b \rightarrow b + c$

Appliquée à l'équation SRK donne :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha \cdot a}{(V+c)(V+b+2c)} \quad 2.23$$

Où le paramètre de translation de volume  $c$  est choisi pour prédire la valeur correcte du volume molaire liquide à une température donnée. On prend généralement une température proche de la température d'ébullition.

### ***1-4) Les applications des équations cubiques d'état PR et SRK***

En ce qui concerne leur application, les équations d'états représentent bien le comportement des constituants non ou faiblement polaires dans une large gamme de pression.

Elles ne sont pas adaptées pour les constituants polaires dans lesquelles les interactions en phase liquide sont importantes, et nécessitent un autre formalisme comme celui des modèles de coefficients d'activité présentés après.

Pour un certain nombre de composés d'importance industrielle, tels que l'eau, l'ammoniac, les hydrocarbures légers, on dispose de données expérimentales abondantes et variées (mesures « PVT », tension de vapeur, capacités calorifiques). En s'appuyant sur ces données, préalablement soumises à une évaluation rigoureuse, on a proposé des équations d'état susceptibles de les restituer avec une excellente précision.

Ces équation d'état sont souvent spécifiques, sinon d'un constituant, du moins d'un petit groupe de composés, et se prêtent mal à la représentation des mélanges, en particulier au calcul des équilibres liquide – vapeur.

## ***2) Les modèles de coefficients d'activité***

### ***2-1) Les grandeurs d'excès***

Lors de la présentation des équations d'état, nous avons insisté sur le fait que l'état du gaz parfait ne pouvait présenter une approximation acceptable du gaz réel qu'à basse pression.

De même, en ce qui concerne les mélanges, le concept de solution idéale ne constitue qu'une étape dans l'évaluation des propriétés d'un mélange. Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés d'un mélange réel et celles d'un mélange idéal sont appelés, quand il s'agit de propriétés extensives, « grandeurs d'excès ».

La grandeur de mélange se caractérise par la différence entre la grandeur caractérisant le

mélange et les grandeurs de chaque constituant pris dans l'état de référence (0), pondérées par leur composition.

Ceci provient des interactions moléculaires entre les constituants de nature chimiques différentes. On définit alors les différents grandeurs de mélange respectivement par :

$$V^M = V - \sum_i N_i v_i^0$$

$$H^M = H - \sum_i N_i h_i^0$$

$$S^M = S - \sum_i N_i s_i^0$$

$$G^M = G - \sum_i N_i g_i^0$$

Pour un mélange idéal, on a :

$$H^{id} = \sum_i N_i h_i^0$$

Le volume d'excès, l'entropie d'excès et l'enthalpie libre d'excès. Cette dernière propriété est particulièrement employée lors de l'étude des équilibres liquide – vapeur du fait qu'elle est liée aux coefficients d'activité  $\gamma_i$  par la relation :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad 2.24$$

## 2-2) La relation de Gibbs – Duhem

La notion de non idéalité a imposé l'introduction d'un coefficient d'activité  $\gamma_i$  pour la phase liquide. Ce coefficient apparaît aussi dans la relation thermodynamique de Gibbs-Duhem qui s'écrit pour un mélange de deux constituants :

$$\frac{G^E}{RT} = \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combin}} + \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{\text{résid}} \quad 2.25$$

## 2-3) Les modèles semi-prédictifs

Parmi les modèles de coefficient d'activité, on retient trouve principalement :

- Les modèles de Van Laar et de Margules[9] :

L'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires.

- Les modèles fondés sur le concept de la composition locale introduite par G. M. Wilson [9], en 1964 : Ce concept est à l'origine des modèles qui se sont révélés les meilleurs pour la corrélation et la prédiction des déviations à l'idéalité de la phase liquide, et sont intensivement utilisés dans l'industrie chimique. Il est basé sur l'établissement d'un bilan

énergétique du mélange pour lequel on doit introduire des approximations et proposer une évaluation des compositions locales.

Il conviendra ensuite de passer du bilan énergétique à l'enthalpie libre d'excès. Chacune de ces étapes déterminera un modèle empirique dont la valeur se jugera par son sens physique et son pouvoir de représentation des valeurs expérimentales.

▪ Le modèle de Wilson [9], 1963 : On retrouve principalement le modèle de Wilson proposé en 1963, le modèle NRTL (Non Random Two Liquids, proposé par Renon et Prausnitz[9], en (1968) et le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical, proposé par Abrams et Prausnitz en 1975 et amélioré par Maurer et Prausnitz en (1978).

## 2-4) Application des équations d'état aux mélanges des fluides frigorigènes

Les méthodes prédictives pour le calcul des équilibres de phase des corps purs et des mélanges ont pour finalité le calcul des propriétés de mélanges mettant en jeu de nombreux fluides, avec des compositions très variables selon les cas. Il s'agit d'un problème scientifique très complexe qui mobilise de nombreux chercheurs de très haut niveau depuis des décennies.

Nous nous contenterons de mettre l'accent sur trois points essentiels :

- *Le choix des équations d'état.*
- *Les règles de mélange.*

## 2-5) Cordonnées pseudo-critiques

Plusieurs corrélations ont été proposées pour évaluer les coordonnées pseudo critiques ( $T_{c,m}$ ,  $P_{c,m}$ ,  $W_{c,m}$ ) qui permet par la suite de calculer :

$$T_r = \frac{T}{T_{c,m}} \quad \text{Et} \quad P_r = \frac{P}{P_{c,m}}$$

Il s'agit pas des vraies coordonnées critique du mélange qui correspondent a un phénomène réelle, observable expérimentalement la plus simple de règles de calcul des coordonnées pseudo-critiques est celle de KAY (1936).

### 2-5-a) Règles de KAY (1936)

Cette règle de KAY donne les coordonnées pseudo-critiques des mélanges frigorigènes comme suit :

$$T_{c,m} = \sum Y_i * T_{c,i}$$

$$P_{c,m} = \sum Y_i * P_{c,i}$$

$$Z_{c,m} = \sum Y_i * Z_{c,i}$$

$$W_m = \sum Y_i * W_i$$

Avec  $T_{c,i}$  et  $P_{c,i}$  : température et pression critique de l'hydrocarbure qui constitue le fluide frigorigène  $Z_{c,i}$  et  $w_i$  facteur de compressibilité critique et facteur acentrique de l'hydrocarbure.

$Y_i$  : Fraction molaire de l'hydrocarbure, i dans le mélange m.

### 2-5-b) Règles de Lee Kesler

Cette règle de Lee et Kesler [15], a été modifiée par Ploker et donne :

$$W_m = \sum Y_i * W_i$$

$$Z_{c,i} = 0.2905 - 0.085W_i$$

$$Z_{c,m} = 0.2905 - 0.085W_m$$

$$V_{c,m} = \sum_i Y_i \sum_j Y_j * V_{c,i,j}$$

Avec

$$V_{c,i,j} = \frac{(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3})^3}{2},$$

$$P_{c,m} = Z_{c,m} * \frac{RT_{c,m}}{V_{c,m}}$$

## 3) Calcul des propriétés vraies des mélanges des fluides frigorigènes

### 3-1) Température critique $T_c$

Plusieurs méthodes pour le calcul de la température critique du mélange en ayant celle de GRIENVES et THODOS [15], (1962), de CHEUEN-PRAUSNITZ (1967), et en détaillant celle de LI [15], (1971).

#### Méthode de LI (1971)

Cette méthode permet d'estimer la température critique avec un pourcentage d'erreur de 0.6% pour l'hydrocarbure et de 2.5% pour les mélanges d'hydrocarbures.

$$T_{c,m} = \sum \phi_i T_{c,i}$$

$$\text{ou } \phi_i = \frac{X_i V_{c,i}}{\sum X_i V_{c,i}}$$

Avec :

$T_{c,m}$ : Température critique du mélange en (°C).

$T_c$  : Température critique du constituant (i) en (°C).

$\phi_i$  : Fraction volumique du constituant (i).

$X_i$ : Fraction molaire du constituant (i) .

$V_{c,i}$ : Volume molaire critique du constituant (i).

Des erreurs élevées sont obtenues pour les systèmes contenant le méthane, dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et l'azote.

### 3-2) Pression critique $P_c$

#### *Méthode de KREGLEWSKI (1969)*

KREGLEWSKI [15], propose une relation pour le calcul de la pression critique, en faisant intervenir le facteur acentrique.

$$P_{c,m} = P_{p,c} + P_{p,c} * [5.0808 + 4.93(\sum x_i w_i)] * \left[ \frac{T_{c,m} - T_{p,c}}{T_{p,c}} \right] \quad 2.26$$

Avec :

$P_{c,m}$ : Pression critique du mélange (psia).

$P_{p,c}$  : Pression critique pseudo-critique du mélange (psia).

$T_{c,m}$ : Température critique du mélange.

$T_{p,c}$ : Température pseudo-critique du mélange.

$w_i$ : Facteur acentrique du constituant (i).

$x_i$ : Fraction molaire du constituant (i).

Cette méthode donne un écart moyen par rapport aux résultats expérimentaux de 12 psia, mais elle n'est pas appliquée aux mélanges contenant le méthane.

### 3-3) Volume critique $V_c$

#### *Méthode de CHEUEN-PRAUSNITZ (1967)*

CHEUEN-PRAUSNITZ (1967) [15], propose une corrélation pour calculer le volume critique vrai des mélanges, cette méthode qui a été modifiée par la suite par SCHICK et PRAUSNITZ sa formule générale est comme suit :

$$V_{c,m} = \sum \theta_i V_{c,i} + \sum \sum \theta_i \theta_j * \tau_{i,j} \quad 2.27$$

$$\theta_i = \frac{x_i V_{c,i}^{2/3}}{\sum x_i V_{c,i}^{2/3}}$$

$$\tau_{i,j} = V_{i,j} \frac{(V_{c,i} + V_{c,j})}{2}$$

$$r = \left[ \frac{V_{c,i}^{2/3} - V_{c,j}^{2/3}}{V_{c,i}^{2/3} + V_{c,j}^{2/3}} \right]$$

$$V_{i,j} = A + B * r + C * r^2 + D * r^3 + E * r^4$$

Cette méthode est l'une des plus précises et elle donne des résultats très proches aux résultats fournis par les expériences.

Avec :

$V_{c,m}$  : Volume molaire critique du mélange ( $\frac{ft^3}{lb}$  mole).

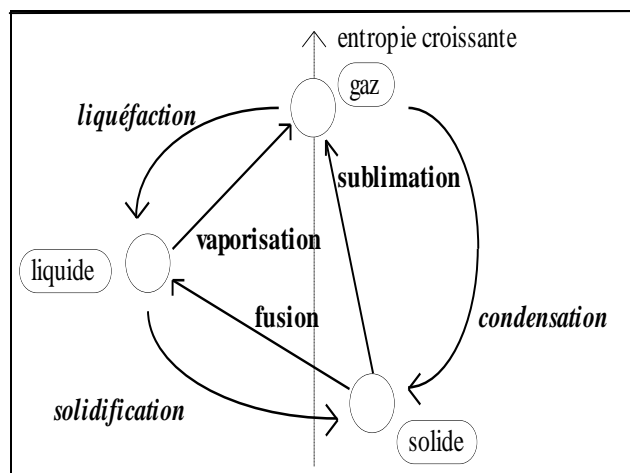
$V_{c,i}$  : Volume molaire critique du constituant (i).

$\theta_i, \tau_{i,j}$  : Paramètres de corrélation.

A, B, C, D : des paramètres empiriques.

#### 4) Les différents états d'un corps pur

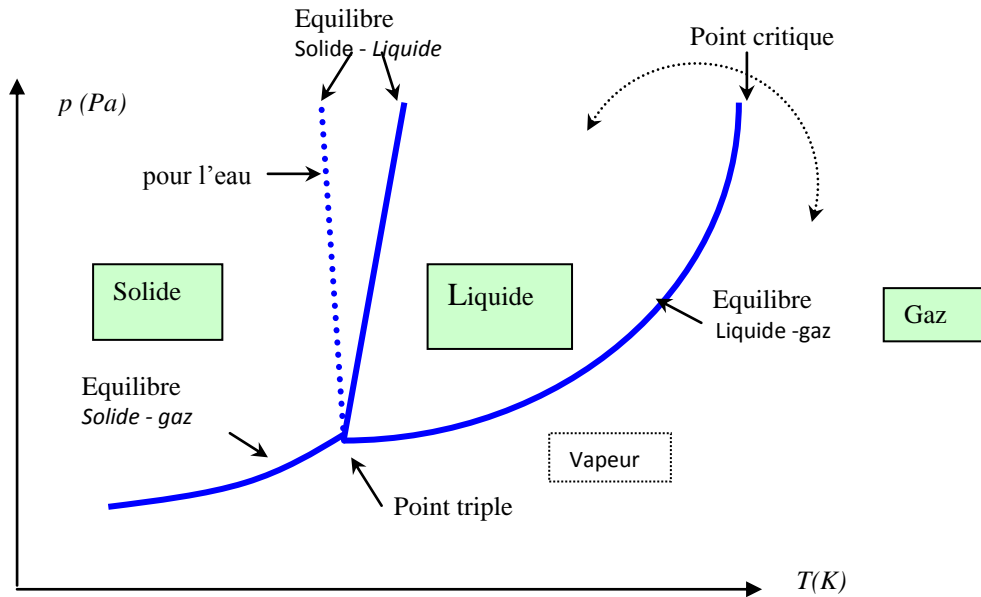
Un corps pur (système constitué d'une seule espèce chimique) peut exister sous les trois états solide, liquide ou gazeux suivant les conditions de température et de pression. Le passage d'un état à l'autre est appelé «transition ou changement de phase». La figure ci-dessous résume les différentes transitions de phases possibles pour un corps pur.



**Figure (3.1) : différents états d'un corps pur.**

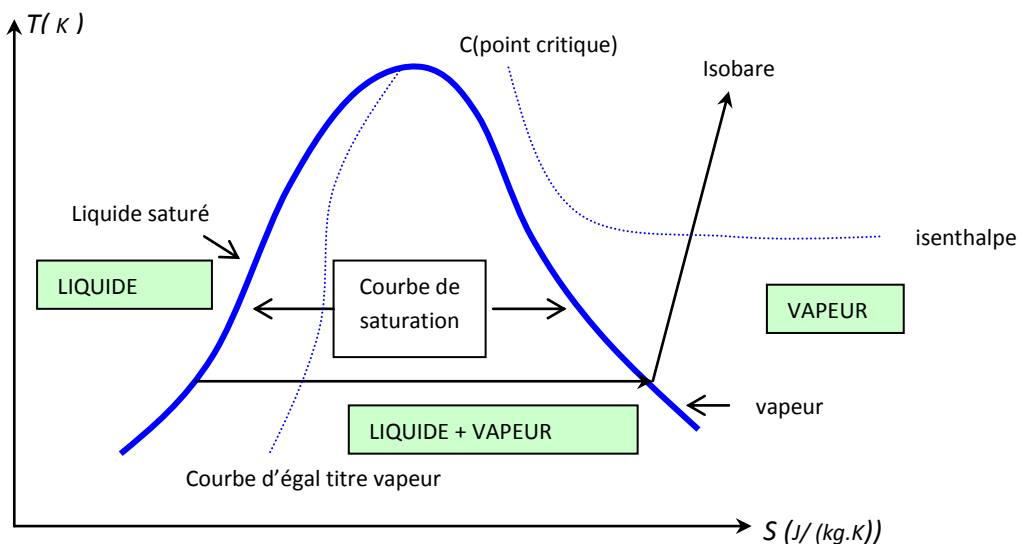
##### 4-1) Diagramme d'équilibre d'un corps pur

Les courbes d'équilibre (appelées également courbes de saturation) entre les trois phases peuvent être représentées sur un diagramme (P, T) de la manière générale indiquée ci-dessous.



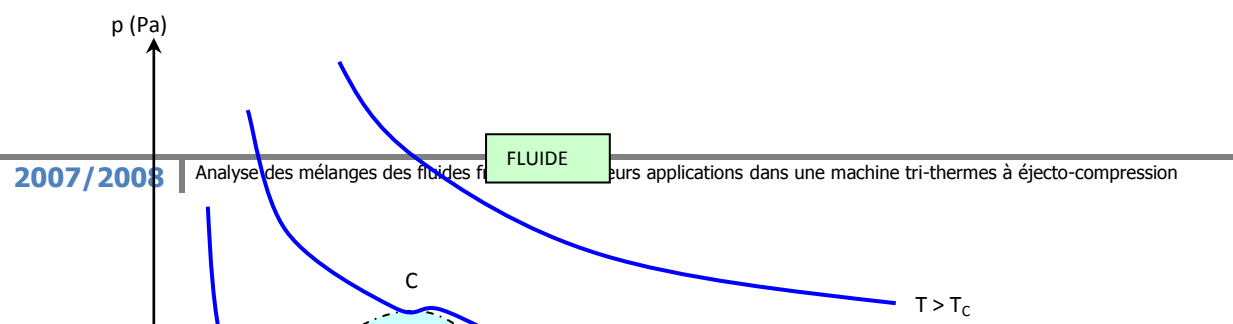
**Figure (3.2) : Diagramme d'équilibre d'un corps pur**

Ce type de diagramme comporte toujours les trois courbes d'équilibres suivantes : solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz. Les trois courbes se coupent au point triple, point où les trois phases coexistent, ( $T = 0,01^\circ\text{C}$  et  $p = 611 \text{ Pa}$  pour l'eau) en équilibre. Ce point indique également la plus basse température à laquelle le liquide peut exister.



**Figure (3.3) : Diagramme l'équilibre liquide – vapeur (p-v)**

**4-2) Les diagrammes thermodynamiques**



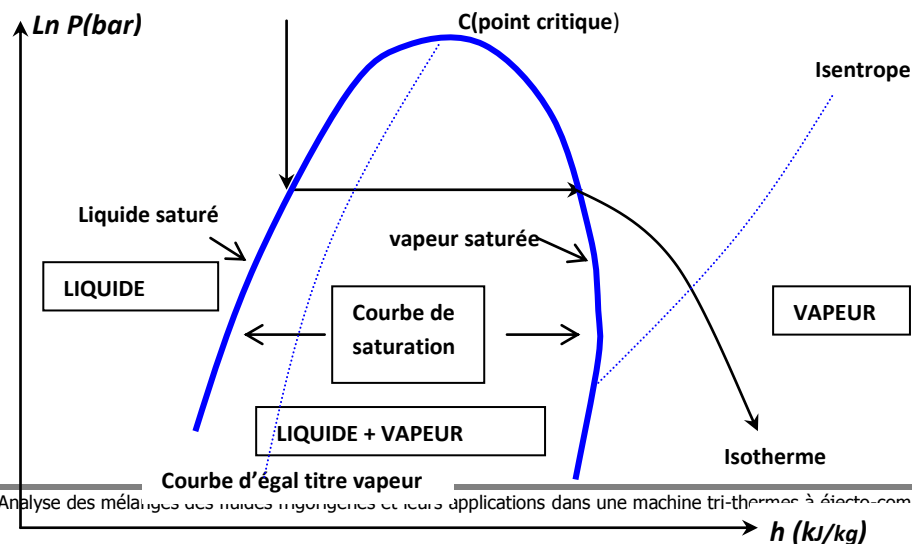
**Figure (3.4) : diagramme entropique**

Ce type de diagramme permet de calculer directement la chaleur échangée (entre le système et l'extérieur) dans le cas d'une transformation cyclique, réversible et fermé. La chaleur correspond à l'aire comprise à l'intérieur du cycle de fonctionnement. Ce diagramme comporte les zones suivantes :

- Le domaine diphasique de coexistence entre les deux phases se situe sous la courbe en cloche.
- A faible pression (à droite sur le diagramme), on constate que les isenthalpes sont des isothermes (elles deviennent horizontales) : le comportement de la vapeur se rapproche du comportement d'un gaz parfait.
- On trouve à l'intérieur de la courbe de saturation ce que l'on appelle les « courbes d'égal titre vapeur ».

**4-3) Le diagramme enthalpique**

Il comporte quasiment les mêmes éléments que le diagramme entropique à la particularité près que les isenthalpes sont remplacées par les isentropes.



**Figure (3.5) : diagramme enthalpique**

## ***5) Etude de l'équilibre Liquide-Vapeur***

La plupart des opérations de génie chimique portent sur les mélanges des fluides, donc il est indispensable de pouvoir déterminer les propriétés thermodynamiques des mélanges, ceci est basé sur les résultats expérimentaux, les derniers sont rarement disponibles, donc il faut recourir à faire de prédiction qui doit reproduire le plus fidèlement possible les équilibres entre phases. Divers cas d'équilibres peuvent se présenter :

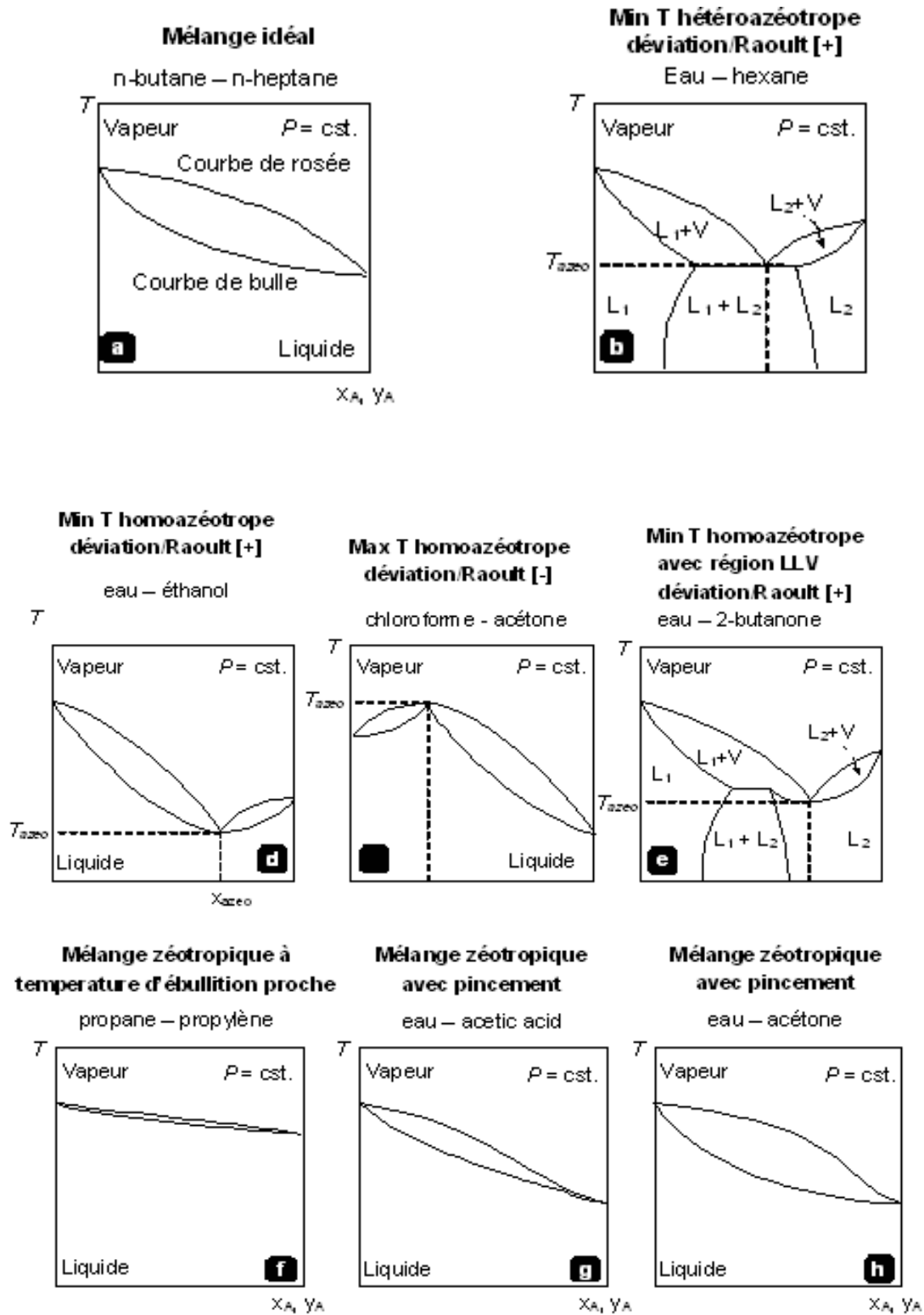
- Les équilibres Liquide-Liquide (ELL)
- Les équilibres Liquide-Liquide-Vapeur (ELLV)
- Les équilibres Liquide-Vapeur (ELV)

### ***5-1) Définition et caractérisation des mélanges***

Un mélange se caractérise par l'addition des composés chimiques différents et chacun des constituants du mélange est pris dans l'état référence corps pur à la même température et à la même pression et dans le même état physique que le mélange.

#### ***Le mélange Idéal et le mélange Réel***

Macroscopiquement la solution se comporte comme un liquide pur si les interactions entre molécules différentes et molécules identiques sont égales.



**Figure.3.6** Equilibres liquide – vapeur pour différents systèmes binaires non idéaux [5]

### 5-2) Critère d'équilibre thermodynamique

Un mélange multi-constituant atteint un état d'équilibre Liquide-Vapeur quand le potentiel chimique de chaque espèce (constituant  $i$ ) est le même dans les phases liquide et vapeur :

$$u_i^L = u_i^V \quad 2.28$$

Aussi avec une égalité des températures et pressions des deux phases :

$$P^L = P^V \text{ et } T^L = T^V \quad 2.29$$

La variance du système suivant :

$$r = C + 2 - B \quad 3.3$$

Où  $C$  : nombre de constituants du mélange.

$B$  : nombre de phases en présence.

On obtient une règle de mélange exprimé :

$$r = n + 2 - 2 = n \quad 2.30$$

La résolution d'un problème d'équilibre de  $n$  variables, passe par le calcul de fugacités, donc :

$$f_i^L = f_i^V \quad 2.31$$

$f_i^V$ : Fugacité du composant ( $i$ ) en phase Vapeur:

$$f_i^V = \varphi_i \psi_i P \quad 2.32$$

Pour une substance pure, le coefficient de fugacité est obtenu par l'intégration de l'équation d'état le long d'une Isotherme :

$$\ln \varphi = \int_0^P \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) \frac{dP}{P} \quad 2.33$$

Pour un mélange l'équation équivalente est un peu plus complexe:

$$\ln \varphi_i = \int_0^P (\bar{z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad 2.34$$

Où  $\bar{z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$  est le facteur de compression molaire partiel.

$\psi_i$  : Vecteur composition  $(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$ .

$\varphi_i$  : Coefficient de fugacité de la phase Vapeur,  $\varphi_i(T_i, P_i, y_i)$  en fonction de la température T, de la pression P, et de la composition  $y_i$ .

De même pour la fugacité dans la phase liquide qui peut s'exprimer en fonction de sa fraction molaire  $x_i$  dans le liquide :

$$f_i^L = \varphi_i^L x_i P \quad 2.35$$

Donc on obtient un système de n relations suivant :

$$\varphi_i^V y_i = \varphi_i^L x_i \quad 2.36$$

Le constant d'équilibre de phase est définie par :

$$k_i = y_i/x_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V \quad 2.37$$

L'équation (33) permet de calculer les propriétés thermodynamiques des phases homogènes, mais avec une difficulté de décrire le comportement de la phase liquide, donc il est préférable d'utiliser pour la phase liquide le **Coefficient d'Activité**  $\gamma_i$ .

## 6) Modèles de calcul des équilibres liquide-vapeur

### 6-1) Calcul des équilibres L-V par les modèles du Coefficient d'Activité

Toute la difficulté va maintenant être de calculer l'enthalpie libre d'excès ou le coefficient d'activité afin de prendre en compte le non idéalité d'une solution. Pour cela plusieurs modèles ont été développés, ils sont appelés Modèles de coefficient d'activité ou Modèles de  $G^E$  (enthalpie d'excès).

Parmi ces modèles les suivants :

- Le modèle NRTL.
- Le modèle UNIQUAC.
- Les modèles « UNIFAC » et « Modified UNIFAC » qui sont des modèles prédictifs contrairement aux (NRTL et UNIQUAC).

### 6-2) Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Ce modèle est proposé par RENON et PRAUSNITZ [8] en 1968, et repose sur l'expression de l'énergie interne du mélange.

Les expressions des coefficients d'activité et de l'enthalpie libre d'excès sont :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j C_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ C_{ij} - \frac{\sum_k G_{kj} C_{kj} x_k}{\sum G_{kj} x_k} \right] \quad 2.38$$

Avec :  $C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT}$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ij}}{RT}\right), \quad \tau_{ij} = 0.$$

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n X_i \left[ \frac{\sum x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right] \quad 2.39$$

Les paramètres  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  et  $\alpha_{ij}$  : sont déterminés à partir des données expérimentales où :  $\alpha_{ij} \approx (0.2 \text{ à } 0.3)$  selon le système binaire et même (0,5), d'autres auteurs ont créé l'UNIQUAC qui comporte moins de paramètres.

### 6-3) Modèle UNIQUAC de « ABRAMS\_PRAUSNITZ (1975) »

Ce modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) a été développé sur une base théorique de thermodynamique, d'où l'expression de l'énergie libre de GIBBS s'écrit :

$$G^E = G_{\text{combinatoire}}^E + G_{\text{résiduelle}}^E = G^C + G^R \quad 2.40$$

Avec :

$$\frac{G^C}{RT} = \sum_{i=1}^n X_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^n X_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad 2.41$$

Et

$$\frac{G^R}{RT} = - \sum_{i=1}^n X_i q_i \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right)$$

En combinant les termes résiduel et combinatoire ( $G^C$ ,  $G^R$ ), nous obtenons :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{Résiduelle}}.$$

Avec le coefficient d'activité combinatoire :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n X_j L_j$$

Et le coefficient résiduel :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln \sum_{i=1}^n \theta_i \tau_{ji} - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right)$$

$$L_i = \left(\frac{Z}{2}\right) (r_i + q_i) - (r_i + 1)$$

$$\text{Où : } \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j}$$

Est la fraction de surface de la molécule (i).

$$\text{Et } \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j}$$

Est la fraction de volume de la molécule (i).

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}\right)$$

Z : nombre de coordination, compris entre 6 et 12, il est égal à 10 pour le calcul.

$-\tau_{ji}$ : C'est un paramètre pour chaque système binaire, déterminé à partir des données expérimentales ou ( $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$ ).

#### 6-4) Calcul de Coefficient d'Activité

On peut calculer la fugacité de liquide par l'expression :

$$f_i^{*L} = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp\left[\int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{V_i}{RT} dP\right]$$

Où :  $P_i^{\text{sat}}$  et  $\phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}}$  sont la pression de vapeur du liquide pur et son coefficient de fugacité à la saturation.

$f_i^{*L}$  : Coefficient de fugacité du composant à l'état pur.

Le terme exponentiel est appelé **le facteur de Poynting**.

Pour un mélange réel, nous avons introduit  $\gamma_i$  le coefficient d'activité, permettant de mesurer l'idéalité :  $f_i = \gamma_i f_i^{\text{id}}$

$$\frac{f}{f_i^{\text{id}}} = \gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^{\text{id}}} \quad 2.42$$

Avec  $a_i = x_i \gamma_i$  est l'activité.

Dont les propriétés de la phase liquide peuvent être considérées indépendantes de la pression, la correction de Poynting est négligeable, et la fugacité du composant pur peut être donnée approximativement par :

$f_i^* = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}}$  Donc l'égalité des fugacités devient

$$\gamma_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad 2.43$$

Où :

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}}$$

De manière générale pour résoudre un problème d'équilibre Liquide-Vapeur, les non idéalités des phases vapeur et liquide doivent être évaluées moyennant les coefficients d'activité et de fugacité.

Le coefficient d'activité permet de mesurer l'écart à l'idéalité d'un mélange par rapport à un mélange idéal. Il est lié à l'enthalpie libre d'excès par la relation suivante :

$$G^E(T, P, x) = \sum N_i R T \ln(\gamma_i) \quad 2.44$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i}\right)_{T, P, n_j} = R T \ln \gamma_i \quad 2.45$$

Cette relation nous permet de recalculer toutes les autres grandeurs d'excès.

Les solutions Idéales :

\* Mélanges idéaux à faible pression.

D'après la loi de Raoult d'où l'on tire la constante d'équilibre :

$$K_i(T, P) = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad 2.46$$

Où  $P_i^{sat}$  est en fonction de (T).

\* Mélanges idéaux à pression modérée :

$$y_i \phi_i^V P = \phi_i^{sat} P_i^{sat} x_i \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P (V_i^L dP)\right] \quad 2.47$$

Nous remarquons le comportement idéal de la phase liquide par :

$$\gamma_i = 1 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

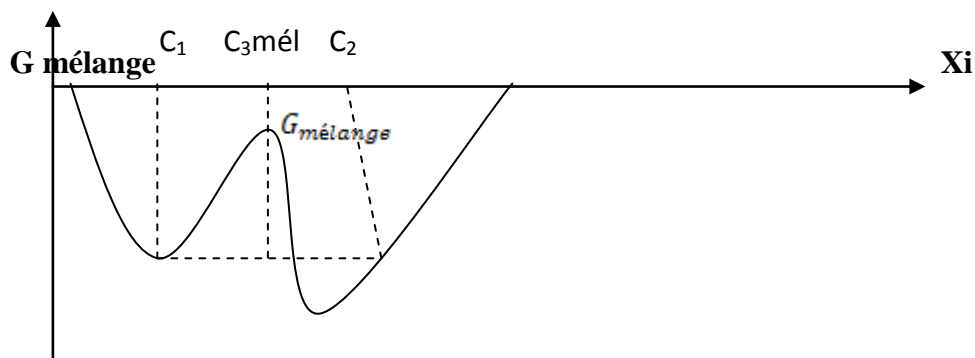
### 6-5) Calcul des équilibres Liquide-Vapeur par la méthode d'enthalpie libre de GIBBS

La représentation des propriétés d'excès d'un fluide à multi composants nécessite la connaissance de données thermodynamiques telles que les pressions de vapeur, les propriétés critiques, les grandeurs calorimétriques et volumétriques, etc... des divers constituants.

L'extraction, la distillation et la cristallisation sont des opérations dont le rendement dépend essentiellement d'une bonne connaissance des fonctions thermodynamiques. Plusieurs études dans la littérature ont montré que la méthode des contributions de groupe (exemple

modèle DISQUAC et UNIFAC) est utilisée pour prédire les propriétés d'excès telles que les chaleurs de mélange ou enthalpie molaire d'excès, l'énergie de GIBBS, etc.

A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre de GIBBS est minimale, pour un composé (i), on peut représenter l'enthalpie libre de GIBBS d'un mélange de deux composés  $c_1$  et  $c_2$  par la figure suivante :



**Figure (3.6) : Enthalpie de GIBBS en fonction de la composition**

Si on a deux mélanges de composition (1) et (2), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est inférieure à celle du mélange, donc au point (3) on a un mélange (3) instable qui se sépare alors en deux phases produisant un équilibre de phase.

On a par définition :

$$dg_i = RT d \ln f_i \quad 2.48$$

Si on développe cette relation nous obtenons une relation qui permet de calculer l'équilibre L-V à partir des fugacités.

On écrit pour le composé (i) :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, \phi_i) \quad 2.49$$

Puis on détermine les fugacités Liquide et Vapeur de chaque composé (i), pour cela il existe deux approches, l'approche symétrique et l'approche dissymétrique.

### **6-6) Calcul d'équilibre L-V par la méthode du point rosée**

Donc pour notre approche d'équation d'état ( $\phi - \phi$ ). Nous calculons les coefficients de fugacité, coté liquide et coté vapeur, une première approche consiste à effectuer un calcul de point de bulle (ou de point de rosée) nous fixons la composition en phase Liquide

X (Vapeur Y).

Puis nous calculons la composition en phase Vapeur y(Liquide X) en incrémentant la pression à chaque interaction.

### 6-7) Les étapes du Calcul d'équilibre L-V

Le calcul d'équilibres L-V suivre les démarches qui suivent :

- 1- Il faut recourir à un calcul itératif.
- 2- A chaque itération, on dispose de T, P, X, Y (grandeurs spécifiées)
- 3- On calcul les coefficients des corps purs  $a_{i,j}$  et  $b_i$  et les paramètres du mélange  $a_{i,j}$ .
- 4- On évalue  $a_m$  ;  $b_m$  pour la phase liquide.
- 5- On résout l'équation d'état et on sélectionne la racine liquide.
- 6- On calcul les fugacités dans le mélange liquide.
- 7- On évalue  $a_m$  ;  $b_m$  pour la phase vapeur.
- 8- On résout l'équation d'état et on sélectionne la racine vapeur.
- 9- On calcul les fugacités dans le mélange vapeur.
- 10- On effectue une interaction pour résoudre les équations d'équilibre :

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad 2.50$$

### 6-8) Calcul des équilibres Liquide-Vapeur par les équations d'états

#### 6-8-a) L'approche dissymétrique (approche classique appelé $(\gamma - \phi)$ ).

Consiste à choisir une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle de solution pour la phase liquide.

Donc la relation d'équilibre s'écrit :

$$\phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{*L} \quad 2.51$$

Pour la fugacité du composé pur  $f_i^{*L}$  en phase liquide on l'écrit en fonction de la tension de vapeur, ainsi nous avons :

$$f_i^{*L} = P_i^{sat} \phi_i^{sat} (T, P_i^{sat}) \exp\left(\frac{v_i^L (P_i - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad 2.52$$

$$P = \exp\left(\frac{V_i^L(p-p_i^{\text{sat}})}{RT}\right) \quad 2..53$$

Avec :

$P$  : facteur correctif de Poynting.

$V_i^L$  : est appelé volume molaire du composé (i) à la saturation.

\* Dans le cas des solvants, une approche est utilisée, dite « Symétrique »

Le coefficient d'activité est égal à 1 pour le corps pur mais à une dilution infinie, nous les désignons par  $\gamma_i^\infty$ .

Donc la condition d'équilibre devient :

$$\phi_i^V \psi_i P = \gamma_i x_i H_i \quad 2.54$$

Avec  $H_i$  est le coefficient de HENRY exprimé par la relation suivante :

$$H_i = H_{i,P_{\text{sol}}}^{\text{sat}} \exp\left(\frac{V_i^\infty(p-p_i^{\text{sat}})}{RT}\right) \quad 2.55$$

$V_i^\infty$ : Est le volume molaire du composé (i) a dilution infinie.

### 6-8-b) L'approche Symétrique (appelé approche $(\Phi - \Phi)$ ).

Cette approche utilise une équation d'état cubique identique pour la phase vapeur et la phase liquide. Donc l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$x_i \phi_i^L(T, P, x_i) = \psi_i \phi_i^V(T, P, \psi_i) \quad 2.56$$

Pour calculer le coefficient d'activité, il faut déterminer les paramètres a, b identiques pour chaque équation d'état choisie pour étudier le mélange, c'est pour quoi les récentes recherches en thermodynamique basées sur les règles des mélanges pour le calcul de ces paramètres.

## 7) Les règles des mélanges

L'objectif consiste à recalculer les paramètres a et b de l'équation d'état prenant compte l'influence mutuelles des différents composés, et les caractères idéaux et non idéaux des solutions.

### 7-1) Règle des mélanges appliqués aux équations d'état cubiques

#### 7-1-1) Règle du mélange conventionnelle

Le calcul des paramètres « a » et « b » du mélange, où le terme « b » représente le volume de la molécule, il est constitué par de contribution des différents corps pur composant le mélange, où les interactions entre les différentes molécules n'influent pas sur « b ».

« b » exprimé par :

$$b_m = \sum_{i=1}^n X_i b_i \quad 2.57$$

Le terme « a » représente l'énergie due à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange, il est donné par la relation suivante :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad 2.58$$

Avec  $k_{ij}$  : coefficient d'interaction binaire, ou constante de découplage, ce paramètre doit prendre en considération le fait que les interactions attractives entre les composés (i) et (j) sont différentes de celle entre i et i, j et j.

### 7-1-2) Règle de HURON et VIDAL (MHV) 1979

Ces modèles basés sur le calcul de coefficient d'activité (enthalpie libre d'excès) et par équation d'état.

En effet cette règle est adaptée au traitement des corps polaires ou non polaires à basse pression, HURON et VIDAL écrit que :

$$G_Y^E(T, P_\infty) = G_{\text{eq d'état}}^E(T, P_\infty) \quad 2.59$$

Et  $\gamma = b$  quand  $P \rightarrow \infty$

Donc HURON et VIDAL expriment le terme « a » comme suite :

$$a = b \left( \sum_{i=1}^n X_i \left( \frac{a_i}{b_i} \right) + G_{P=\infty}^E \times C \right) \quad 2.60$$

Et  $b = \sum_i X_i b_i$

Avec :  $C = \frac{r_1 - r_2}{\ln\left(\frac{1-r_1}{1-r_2}\right)}$

Où  $r_1$  et  $r_2$  dépendant de l'équation d'état choisie.

### 7-1-3) Règle de WONG et SANDLER [25], (1992)

HURON et VIDALE trouve que l'égalité des enthalpies libres d'excès, suivant les approches par équation d'état et par coefficient d'activité permet d'obtenir une autre relation entre le paramètre d'attraction « a » et le co-volume « b ».

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{k=j}^1 x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{G_V^E(T,P,x)}{CRT}\right)} \quad 2.61$$

Et

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} \quad 2.62$$

Avec

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1}{2} (1 - k_{ij}) \left[ \left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j \right]$$

Chaque équation possède sa propre règle de mélange ; pour la majorité des équations on cite les suivantes :

## 7-2) Règle de mélange appliquée aux équations d'état non-cubiques

### 7-2-1) Règle de BEN EDICT – WEEB – RUBIN

Cette règle de mélange ne tient pas compte des interactions moléculaires entre composés (i), mais il a été développé spécialement pour les hydrocarbures où les interactions sont relativement modérées. Les huit constantes de BWR :

$$B_{0m} = \sum x_i B_{0i}$$

$$A_{0m} = \left( \sum x_i (A_{0i})^{0.5} \right)^2$$

$$C_{0m} = \left( \sum x_i (C_{0i})^{0.5} \right)^2$$

$$a_m = \left( \sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{1/3} \right)^3$$

$$b_m = \left( \sum_{i=1}^n x_i (b_i)^{1/3} \right)^3$$

$$c_m = \left( \sum_{i=1}^n x_i (c_i)^{1/3} \right)^3$$

$$\alpha_m = \left( \sum_{i=1}^n x_i (\alpha_i)^{1/3} \right)^3$$

$$Y_m = \left( \sum_{i=1}^n x_i (\gamma_i)^{0,5} \right)^2$$

### 7-2-2) Règle de mélange de PLOCKER

PLOCKER et COLL ont proposés une règle de mélange qui tient compte des interactions binaires, cette règle s'exprime par :

Les coefficients d'interaction  $k_{ij}^*$  sont donnés par GMEHLING.

$$T_{cm} = \frac{1}{V_{cm}^{1/4}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left[ \frac{(V_{ci}^{1/3} V_{cj}^{1/3})^3}{8} \right]^{1/4} (T_{ci} T_{cj})^{0,5} k_{ij}^* \quad 2.63$$

$$V_{cm} = \left( \frac{1}{8} \right) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (V_{ci}^{1/3} V_{cj}^{1/3})^3 \quad 2.64$$

$$w_m = \sum_{i=1}^n x_i w_i$$

$$P_m = Z_{cm} \frac{RT_{cm}}{V_{cm}} = (0,2905 - 0,085w) \frac{RT_{cm}}{V_{cm}} \quad 2.65$$

## 8) Prédiction de propriétés de mélanges

L'extension du domaine d'application des méthodes de contribution de groupes a été suggérée par Langmuir [8]. Celui-ci a proposé d'utiliser le concept d'additivité de ces contributions afin d'estimer des propriétés de mélanges. Quelques méthodes ont été développées afin d'évaluer des enthalpies de mélanges et des coefficients d'activité. Celles-ci sont avérées fort utiles.

En effet, le nombre de fluides purs utilisés dans l'industrie chimique est déjà très important. Le nombre de mélanges différents qui peuvent être formés à partir de corps purs est donc considérable.

Deux méthodes d'estimation des coefficients d'activité sont présentées dans ce qui suit :

La méthode ASOG et la méthode UNIFAC. Ces dernières suivent toutes les deux les propositions et hypothèses énoncées par Wilson [8]. Celui-ci donne l'expression de l'enthalpie libre d'excès molaire partielle  $G^E$  à partir de laquelle on calcule le coefficient d'activité :

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad 2.66$$

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'un composé  $i$  dans un mélange s'écrit comme étant la somme de deux contributions :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{Résiduelle}}$$

La première de ces contributions est dite combinatoire. Celle-ci correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange considéré. Quant à la seconde contribution, dite résiduelle, elle prend en compte les interactions entre groupes.

### 8-1) Méthode ASOG

La méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) à été développée par plusieurs auteurs, Dans le cas de cette méthode, la partie combinatoire de L'équation (41) est reprise de la théorie de Flory-Huggins [15].

$$R_i = V_i / \sum_{j=1} X_j V_j \quad 2.67$$

Où

$V_i$  : Nombre d'atomes, autres que l'atome H, dans la molécule i.

$V_j$  : Nombre d'atomes, autres que l'atome H, dans la molécule j.

$X_j$  : Fraction molaire du composé j dans le mélange, Où  $V_i$  : Nombre d'atomes, autres que l'atome H, dans la molécule i.

La partie résiduelle de l'équation (41) s'écrit :

$$\ln \gamma_{i,\text{résid}} = \sum_k V_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*)$$

Le coefficient d'activité  $\Gamma_k$  est donné par l'équation de Wilson.

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left( \sum_l X_l a_{kl} \right) - \sum \left( \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}} \right) \text{ ou } X_k = \frac{\sum_{i=1} X_i V_{ik}}{\sum_l \sum_{j=1} X_j V_{lj}}$$

### 8-2) Méthode UNIFAC

Le modèle UNIFAC (Functional-group Activity Coefficients) est basé sur le modèle ASOG développé par Derr et Deal [18], et sur l'équation UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) [9]. Abrams et Prausnitz[18], ont montré que l'équation UNIQUAC permettait d'obtenir une bonne représentation des équilibres vapeur-liquide et liquide-liquide pour les mélanges binaires et multi-composés ne contenant pas d'électrolytes.

Dans le cas d'un mélange multi-composés, L'estimation des propriétés thermodynamiques des mélanges par contribution de groupes est une idée ancienne suggérée par LANGMIR [8], en 1925.

En effet les molécules dans le modèle (ASOG) Analytical Solutions Of Groups sont définies comme un assemblage de groupes structuraux, la contribution des interactions de groupes est la somme des contributions individuelles de chaque groupe dans la solution, moins la somme des contributions individuelles de chaque groupe dans un environnement standard, On écrit pour une molécule (i) :

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k V_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*) \quad 2.68$$

Où

$V_k^{(i)}$  : Est le nombre de groupes de type K dans une molécule i.

$\Gamma_k$  : Est le coefficient d'activité résiduel d'un groupe K dans l'environnement de la solution.

$\Gamma_k^*$  : Est le coefficient d'activité résiduel d'un groupe K dans l'environnement de l'état standard.

\* les coefficients d'activité dans le modèle UNIFAC sont donnés par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \\ \ln \gamma_i^R &= V_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})\end{aligned}$$

$\Gamma_k$  : Est le coefficient d'activité du groupe K dans le mélange.

$\Gamma_k^{(i)}$  : Est le coefficient d'activité résiduel du groupe K dans le liquide pur  $i$ .

$V_k^{(i)}$  : Est le nombre de groupes type K dans une molécule de type  $i$ .

### 8-3) Modèle UNIFAC de FREDENSLUND–JONES-PRAUSNITZ (1975)

Le modèle UNIFAC (UNIQUAC fonctionnal group activity coefficient). Dérive du modèle UNIFAC, il permet de calculer les coefficients d'activités pour des mélanges, qui ne sont ni électrolytes, ni polymères. À pression modérée et à température comprise entre 300 et 425 K [8].

Le coefficient d'activité ( $\gamma_i$ ) du composant ( $i$ ) dans un mélange multi-composants est donné comme suite :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

Le terme combinatoire est calculé par :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j L_j \quad 2.69$$

Avec

$$L_i = \left(\frac{z}{2}\right) (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

Où

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j}$$

Et

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j}$$

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k$$

$v_k^i$  : Nombre entier égal au nombre de groupes de type k dans la molécule.

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

$$R_k = \frac{V_{mk}}{15.17}$$

$$Q_k = \frac{A_{mk}}{2,5 \times 10^9}$$

Les valeurs des paramètres  $V_{mk}$  et  $A_{mk}$  sont données dans des tableaux.

Le deuxième terme est le terme résiduel, il est calculé d'après l'expression :

$$\ln \gamma_i^R = V_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \theta_m \varphi_{mk}) - \sum_m \left( \frac{\theta_m \varphi_{mk}}{\sum_n \theta_n \varphi_{nm}} \right) \right] \quad 2.70$$

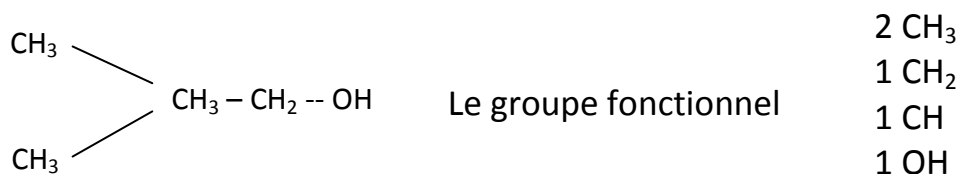
Avec :

$$\Gamma_k^{(i)} = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \theta_m^i \varphi_{mk}) - \sum_m \left( \frac{\theta_m^i \varphi_{mk}}{\sum_n \theta_n^i \varphi_{nm}} \right) \right] \quad 2.71$$

Des comparaisons entre des valeurs expérimentales et des valeurs estimées par la méthode UNIFAC ont été effectuées et ont montré que, dans la plupart des cas, les erreurs relatives sont inférieures à 20% [18].

#### 8-4) Méthode de contribution de groupes

Les molécules dans cette méthode sont décrites en assemblant des groupes fonctionnels ainsi la valeur est prédite par une relation dont les paramètres sont calculés en sommant des contributions de chaque groupe fonctionnel de la molécule, exemple : Iso-butanol.



### 8-5) Principe de base

On rassemble sous le terme de "méthodes de contribution de groupes" l'ensemble des méthodes prédictives permettant d'évaluer une propriété quelconque en sommant des contributions relatives à des fragments de molécules.

Les méthodes de contribution de groupes sont régulièrement étudiées. Elles permettent un calcul rapide et simple de différentes grandeurs thermodynamiques de substances pures ou de mélanges.

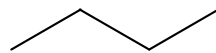
En 1932, Parks et Huffmann ont démontré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir de paramètres liés aux structures moléculaires [8]. Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à mettre en place des méthodes prédictives, celles-ci étant le plus souvent appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques en phase gazeuse, telles que les enthalpies de formation, les capacités calorifiques et les entropies

### 8-6) Hiérarchie des groupes

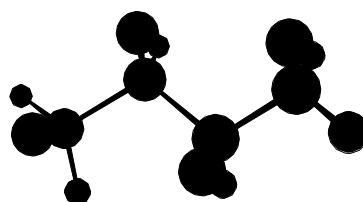
Benson et Buss [8] ont montré, en 1958, qu'il était possible d'établir un système hiérarchique en ce qui concerne les lois d'additivité permettant d'évaluer certaines propriétés moléculaires.

- Groupe d'ordre 0 : contribution atomique.
- Groupe d'ordre 1 : contribution des liaisons entre atomes.
- Groupe d'ordre 2 : contribution des groupements fonctionnels.

Ce type de contribution permet d'obtenir des résultats d'une précision tout à fait satisfaisante pour les calculs de grandeurs thermochimiques (de l'ordre de 4 kJ.mol<sup>-1</sup>), prenons l'exemple d'une molécule "simple", la molécule de butane :



Le butane, de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, présente quatre atomes de carbone que l'on nomme ici C1, C2, C3 et C4.



**Figure (3.8) : Molécule de butane**

Le tableau ci-dessous décrit le découpage à effectuer dans le cas de l'emploi d'une méthode de contribution de groupes d'ordre 0, 1 ou 2.

Méthode	Groupe	Nombre de groupes
Méthode d'ordre 0	C	4
	H	10
Méthode d'ordre 1	-CH <sub>3</sub>	2
	-CH <sub>2</sub> -	2
Méthode d'ordre 2	C-(C)(H) <sub>3</sub>	2
	C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	2

**Tableau 3.1 : Découpage de la molécule de butane en groupes d'ordre 0, en groupes d'ordre 1 et en groupes d'ordre 2.**

Pour certaines propriétés (entropie par exemple). Il faut tenir compte de la symétrie des configurations moléculaires avec  $\sigma$  : degré de symétrie externe définie comme le nombre de positions indiscernables que peut prendre la molécule par rotation rigide sur elle-même, et «  $\sigma^*$  » degré de symétrie global nombre de rotations de n groupe.

**8-7) Différentes Méthodes de contribution de groupes**

Plusieurs méthodes de contribution de groupe apparus dans des nombreuses publications.

**8-7-1) Méthode de BENSON**

BENSON [8], introduit des corrections de structure, comme la position des substituant (ortho-métal-para), dont les contributions dépendent de la nature des atomes voisins.

BENSON donne la relation de capacité calorifique à P constant et l'entropie molaire comme suite :

$$C_{P,o}^{\circ} = \sum_{i=1}^n N_i \Delta C_{P,i}^{\circ} + \sum_{j=1}^n N_j \Delta C_{P,j}^{\circ} \quad 2.72$$

$$S^{\circ} = \sum_{i=1}^n N_i \Delta S_i^{\circ} + \sum_{j=1}^n N_j \Delta S_j^{\circ} - R \ln S$$

Où

$$S^{\circ} = \sum_{i=1}^n N_i \Delta S_i^{\circ} + \sum_{j=1}^n N_j \Delta S_j^{\circ} - R \ln \sigma \quad 2.73$$

**8-7-2) Méthode de JOBACK-LYDERSON**

Cette méthode est dédiée pour le calcul des propriétés critiques  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ .

Il propose les relations :

$$T_c = T_b [0,584 + 0,965 \sum_i^n N_i \Delta T_i - (\sum_i^n n_i \Delta T_i)^2]^{-1} \quad 2.74$$

$$P_c = (0,113 + 0,0032 N_{\text{atome}} - \sum_i^n n_i \Delta T_i)^{-2} \quad 2.75$$

$$V_c = 17,5 + \sum_i^n N_i \Delta V_i \quad 2.76$$

$T_c$  : En K,  $P_c$  en bar et  $V_c$  en cm<sup>3</sup>/mol.

$N_{\text{atome}}$  : Est le nombre d'atomes de la molécule.

### 8-7-3) Méthode de Constantinou et Gani

Souvent, les méthodes de contribution de groupes ne parviennent pas à distinguer les différentes formes isométriques de composés similaires, comme ont pu le remarquer Ourique et Silva Telles [8].

Constantinou et Gani ont donc proposé une alternative en développant une méthode basée sur les groupes UNIFAC, Chaque propriété est définie par une fonction (détaillée ci-après) qui inclut des groupes de premier ordre et des groupes de deuxième ordre.

Les auteurs ont ainsi démontré qu'en tenant compte d'un nombre plus important de données relatives à la structure moléculaire d'une substance, il est possible d'améliorer significativement la précision de certaines grandeurs thermodynamiques concernant des composés purs, Les relations suivantes permettent d'évaluer les propriétés critiques  $T_c$ ,  $P_c$  et  $V_c$ , il propose les relations de groupes d'ordre 1 et d'ordre 2 (plus complexe).

CONSTANTINOUC et GANI introduisent la propriété F où :

$$F = f(\sum_i N_i F_{1i} + W \sum_j M_j F_{2j}) \quad 2.77$$

Où :

$$T_c(k) = 181,128 \text{ Ln}[\sum_i N_i (T_{c_{1i}}) + W \sum_j M_j (T_{c_{2j}})] \quad 2.78$$

$$P_c(k) = [\sum_i N_i (P_{c_{1i}}) + W \sum_j M_j (P_{c_{2j}}) + 0,10022]^{-2} + 1,3705 \quad 2.79$$

$$V_c(k) = [\sum_i N_i (V_{c_{1i}}) + W \sum_j M_j (V_{c_{2j}})] - 0,00435 \quad 2.80$$

Pour les corrections d'ordre « 2 »  $W = 0$ .

Par ailleurs, la méthode de Constantinou et Gani [8], permet d'évaluer les enthalpies standard de formation en phase gazeuse, les enthalpies libres standard de formation en phase gazeuse et les enthalpies standard de vaporisation, à  $T=298,15$  K.

### 8-7-4) Méthode de Joback et al.

Les propriétés critiques sont d'un grand intérêt car elles apparaissent dans de

nombreuses équations d'état. Beaucoup d'auteurs ont donc tenté de mettre en place des méthodes permettant d'estimer ces valeurs ( $T_c$ , température critique,  $P_c$ , pression critique et  $V_c$ , volume critique), à commencer par Lydersen [8].

Une trentaine d'années plus tard, Joback [8], à réévalué les contributions de groupes de premier ordre établies par Lydersen[8], et ajouté plusieurs groupes fonctionnels.

Des nouvelles valeurs de contributions de groupes ont ainsi été déterminées. Par Les relations suivantes :

$$T_c = T_{eb} [0.584 + 0.965[\sum_k N_k T_{ck}] - [\sum_k N_k T_{ck}]^2]^{-1} \quad 2.81$$

$$P_c = (0.113 + 0.0032N_{atm} \sum_k N_k (P_{ck}))^{-2} \quad 2.82$$

$$V_c = 17.5 + \sum_k N_k (v_{ck}) \quad 2.83$$

Où  $t_{ck}$ ,  $p_{ck}$ ,  $v_{ck}$  : contributions de groupes pour la détermination, respectivement, de  $T_c$ ,  $P_c$  et  $V_c$ .

$N_k$  : nombre de groupes de type  $k$  dans la molécule.

$N_{atomes}$  : nombre d'atomes dans la molécule.

#### 8-7-5) Méthode de Tu et al

Tu [8], à proposé une nouvelle méthode de contribution de groupes permettant de calculer les températures critiques en se basant sur l'équation de Kurata-Isida [8] ainsi que sur les travaux de Teja et al. [8].

La relation établie, qui fait intervenir des groupes de premier ordre, est la suivante :

$$T_c = \left[ 6.26897 * 10^{-4} + 2.56086 * 10^{-3} \left( \frac{1}{X} + \frac{1}{X^{1/2}} \right) \right]^{-1} \quad 2.84$$

$$X = -0.160864 + \sum_i b_i N_i$$

Un total de 40 contributions de groupes à été établi. Les résultats observés pour 532 composés organiques ont montré que l'erreur moyenne était de 12,5 K et la déviation standard de 16,3 K. Des comparaisons avec les méthodes de Fedors [8] et Joback [8] ont montré que la technique introduite par Tu [8] était la plus précise des trois.

#### 8-7-6) Méthode de Wilson et Jaspersion

Wilson et Jaspersion [14], ont développé trois méthodes permettant d'évaluer les propriétés critiques  $T_c$  et  $P_c$  de molécules organiques et inorganiques.

La méthode d'ordre nul mise en place, qui est une technique itérative, est moins précise

que les méthodes d'ordre 1 et d'ordre 2 , en particulier en ce qui concerne l'estimation des pressions critiques. Quant aux méthodes de premier et deuxième ordres, elles utilisent les équations suivantes :

$$T_c = T_{eb} / [0.048271 - 0.01946N_r + \sum_k N_k \Delta t_{ck} + \sum_j N_j \Delta t_{cj}]^{0.2} \quad 2.85$$

$$P_C = \frac{0.0186233 T_c}{-0.96601 + \exp(y)}$$

$$y = -0.00922295 - 0.0290403 N_r + 0.041 [\sum_k N_k (\Delta p_{ck}) + \sum_j M_j (\Delta p_{cj})]$$

$N_k$  : nombre d'atomes de type k dans la molécule.

$M_j$  : nombre de groupes de deuxième ordre de type j dans la molécule.

### 8-7-7 Méthode de Marrero et Pardillo

Marrero-Marejón[8], et Pardillo-Fontdevila[8], ont décrit une nouvelle technique, appelée méthode de contribution de groupe-interaction, permettant d'estimer des propriétés critiques, selon :

$$T_c = T_{eb} / [0.5851 - 0.9286(\sum_k N_k (t_{ck})) - (\sum_k M_k (t_{ck}))^2] \quad 2.86$$

Où :

$N_k$  : nombre d'atomes de type k dans la molécule.

$N$  atomes : nombre d'atomes dans le composé.

$t_{ck}$ ,  $p_{ck}$ ,  $v_{ck}$  : contributions de groupes.

$$P_C = (0.1285 - 0.059 N_{atm} - \sum_K N_K (P_{CK}))^{-2} \quad 2.87$$

$$V_C = 25.1 + \sum_K N_K (V_{CK})$$

A noter que Marrero et Pardillo[8], ont proposé une méthode d'estimation de la température d'ébullition,  $T_{eb}$ , requise dans l'équation (2.88).

$$T_{eb} = M^{-0.404} \sum_k N_k (T_{ebk}) + 156.00 \quad 2.88$$

### ***Critiques***

L'étude d'une liste de 389 molécules organiques a permis de déterminer l'ensemble des contributions de groupes.

Une comparaison des résultats obtenus sur les températures critiques a été réalisée avec les méthodes de Joback et Reid [9] et de Constantinou et Gani [8], l'écart moyen entre les valeurs expérimentales et calculées par la méthode développée est de 5,63 K.

Les problèmes potentiels dans le calcul (L-V) sont :

- Choix des valeurs initiales.
- Que faire si on ne trouve pas une racine du bon type.
- A forte pression, faible différence entre les propriétés L et V.
- Proximité de la zone critique (convergence plus lente).

Le modèle UNIQUAC n'est pas prédictif pour un équilibre Liq-Vap dans un système miscible, mais peut par contre bien représenter les équilibres Liquide-Liquide pour des mélanges multi-compositions avec seulement deux paramètres par système [18].

### ***Conclusion***

- ✓ Les équations d'état, pourvues de règles de mélange appropriées, permettent l'évaluation précise d'équilibre Liquide-Vapeur.
- ✓ Les équations d'état offrent une vue cohérente à forte pression, ou en présence de substances « incondensables ».
- ✓ Les règles de mélange classiques (conventionnelles) conviennent pour les systèmes non polaires.
- ✓ Les règles de mélange plus élaborées permettant de modéliser les systèmes moins idéaux.
- ✓ En termes d'application, les modèles de coefficient d'activité en général donnent des résultats mitigés à forte pression mais sont adaptés pour la prédiction des propriétés des constituants polaires à faible pression.

## **Chapitre 3 : Modélisation**

*Choix du modèle*

## ***Introduction***

Dans ce chapitre nous allons étudier les mélanges frigorigènes, dont l'analyse de ces substituts frigorigènes est obtenue par la prédiction des propriétés thermodynamiques et volumétriques de ces substituts à partir d'une équation d'état et un modèle de solution ( $G^E$ ).

Pour cela on adopte une approche de solution dite l'approche dissymétrique qui consiste à choisir une équation d'état pour la prédiction des propriétés des mélanges dans la phase vapeur, et un modèle de solution dite modèle de coefficient d'activité ( $\gamma$ ).

Nous avons appliqué le concept UNIFAC contribution de groupes pour déterminer les propriétés des mélanges frigorifiques dans la phase liquide pour la phase vapeur en appliquant l'équation d'état du PENG ROBISON et en obtient par la suite les racines du volume par la résolution de cette dernière avec une méthode numérique dite Newton-Ramphson.

Dans un premier lieu, nous allons analyser les étapes de calcul et établir l'algorithme de cette procédure. Pour le calcul des propriétés des mélanges on doit passer par le calcul des propriétés des corps purs qui constituent ces mélanges frigorigènes.

En suite, nous présentons une étude théorique de l'efficacité frigorifique (COP) d'une machine frigorifique tritherme à éjecto-compression utilisant différents mélanges frigorigènes substituts des CFC et HCFC. Et on a analysé par la suite l'influence des mélanges de fluides frigorigènes étudiés sur le (COP) de la machine frigorifique.

### ***1) Choix des mélanges frigorigènes étudiés***

Nous avons choisi les fluides frigorigènes les mieux adaptés pour une machine tritherme à éjecteur dont la structure chimique est très simple ainsi que, ces substituts ont un faible GWP et non influents sur la couche d'ozone Pour être adapté, un fluide frigorigène doit posséder les caractéristiques classiques suivantes :

1. Une chaleur latente élevée et faible volume massique.
2. Une pression d'évaporation supérieure à la pression atmosphérique à la température  $T_E$ , et une pression de condensation peu élevée à la température  $T_C$ .
3. le coefficient de compression adiabatique le plus proche possible de 1.
4. Une température critique la plus haut possible.
5. Une capacité thermique spécifique du liquide ( $c_p$ ) la plus faible possible.
6. Un titre en vapeur ( $x$ ) après détente le plus faible possible (environ 20% maximum).
7. Une stabilité aux températures du cycle.
8. non inflammables et non explosifs, pas de corrosion sur le matériel en contact.
9. pas de réaction avec les constituants de l'air atmosphérique.
10. pas d'influence sur la couche d'ozone.
11. faible GWP (global warming potential).

Donc les fluides frigorigènes choisis pour notre étude sont :

Réfrigérant	Composition	Point d'ébullition normale (°C)	Température critique (°C)	GWP et ODP	Groupe de sécurité
<b>R-134a/R290</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> F.CF <sub>3</sub>	-46	102.65	1300 ODP =0	A1
<b>R-277ea</b>	CF <sub>3</sub> .CHF.CF <sub>3</sub>	-15,6	102,8	3500 ODP =0	A2
<b>R-407c</b>	R-32/125/134a	-44	87	20 ODP =0	A1/A1
<b>R-410a</b>	R-32/125	-51	72	20 ODP =0	A1/A1

**Tableau 3.1. Fluides frigorigènes étudiés par l'équation PR /UNIFAC.**

## 2) Choix de l'équation d'état et le modèle de coefficient d'activité

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs, on fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle.

En effet, depuis que Van der Waals en 1873 à proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications à vu le jour.

Avec le développement des moyens informatiques, L'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision.

En général, une équation d'état est développée initialement pour les substances purs Et elle s'écrit sous la forme :  $f(P, V, X, T) = 0$ .

Où X représente la vectrice composition (fraction molaire), et  $X = 1$  pour un corps pur.

On peut grâce à une équation d'état évaluer le volume, l'enthalpie et l'entropie des mélanges frigorigènes mais la prédiction des ces propriétés dès fois est médiocre donc le choix d'équations d'état est cruciale pour une précision meilleure de ces propriétés.

Nous avons choisi l'équation d'état PENG ROBINSON, considérée comme l'une des meilleures équations d'état pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires ZEOTROPIQUES de type HFC, les avantages de ce choix sont :

- 1-La dépendance thermique de ses paramètres a et b.
- 2-Complexité de a pour mieux reproduire la tension de vapeur.
- 3-Une équation d'état dont le terme d'attraction a été conçu pour bien représenter les volumes liquides des substances non polaires (Non- sphériques).
- 4-Une forme mathématique simple et ne comportant pas trop de paramètres.
- 5-Donne des résultats précis lors de la prédiction de la densité de la vapeur saturée des fluides frigorigènes.

La forme générale de l'équation de PENG ROBINSON est comme suit :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+2bv-b^2} \quad 3.1$$

$$a(t) = \Omega_a * \frac{(RT_c)^2}{P_c} * \alpha(T_r) \quad 3.2$$

$$b(t) = \Omega_b * \frac{RT_c}{P_c} \quad 3.3$$

Avec  $\Omega_a = 0.45724$ ,  $\Omega_b = 0.07780$ .

Avec  $\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ .

m est spécifique à chaque substance.

$m=0.37464+1.54266w-0.26992w^2$ .

Où le paramètre a et b dépendent de la température, de la nature des fluides frigorigènes et de la composition de mélange.

La température réduite donné par la formule suivante :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad 3.4$$

Et après on suit l'évolution du COP en fonction de la température du bouilleur pour les fluides étudiés.

Les résultats obtenus par la modélisation numérique des ces mélanges, (Peng Robinson et le modèle UNIFAC, Sont simulés à l'aide du logiciel (Refprop-7.0 /NIST), ce dernier utilise les références D.c.dowing ASHRAE, et il présente comme l'un des logiciels les plus

performants dans le domaine de calcul des propriétés thermo- physiques. On fait l'hypothèse suivante :

- La validation par le pro-logiciel Refprop 7.0 des modèles retenus.
- Le programme est basé sur les équations les plus précises actuellement disponibles.
- Des propriétés thermodynamiques sont décidées avec une équation d'énergie Helmholtz (FEQ).
- La viscosité et des valeurs de conductivité thermiques sont décidées avec un modèle spécifique liquide ou avec une variation de la méthode ECS.
- On fait l'hypothèse que la forme analytique de l'équation établie pour les corps purs reste applicable aux mélanges.
- On suppose donc que le mélange de composition fixée se comporte comme un corps fictif donc il est nécessaire d'appeler à des règles dites règles de mélange.

### 3) Estimation des coordonnées critiques des corps purs qui constituent les mélanges étudiés

Cette équation (PR) est basée sur la méthode de JOBACK [8], qui est une modification de celle de contribution de groupes de LYDERSEN [9].

$$T_{Ci} = T_{bi} [0,584 + 0,965 \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad 3.5$$

$T_{bi}$  : La température normale d'ébullition du fluide pur, dont la valeur est déterminée selon la méthode de contribution de groupes de JOBACK [8] avec cette expression :

$$T_{bi} = 198 + \sum \Delta_b \quad 3.6$$

$\Delta_b$  : La contribution pour le coefficient polynomial b.

$\Delta_T$  : La contribution d'un groupe à la température critique, dont les valeurs pour différents groupes sont rapportées dans (8), et la sommation est à travers tous les groupes formant la molécule considérée.

$P_{Ci}$  : La pression critique du fluide pur<sup>i</sup>, calculée selon la relation suivante :

$$P_{Ci} = (0,113 + 0,0032 N_{atome} - \sum \Delta_P)^{-2} \quad 3.7$$

$\Delta_P$  : La contribution de groupe pour la pression critique.

$N_{atome}$  : Le nombre d'atome dans la molécule.

$V_{Ci}$  : Le volume critique calculé selon la relation suivante :

$$V_{Ci} = 15.5 + \sum \Delta_V \quad 3.8$$

$\Delta_V$  : La contribution de groupe pour le volume critique.

$\omega_i$  : Le facteur acentrique dépend de la nature de fluide, peut être calculé selon la méthode de contribution en utilisant la formule suivante :

$$\omega_i = \frac{3\sigma}{71-\sigma} \log P_{Ci} - 1 \quad 3.9$$

Où  $\sigma = T_{bi}/T_{Ci}$

Dans le cas des mélanges, il faut introduire des règles de mélange pour la détermination des paramètres a et b. les expressions de a et b s'écrivent d'après (8) comme suit :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad 3.10$$

Avec :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{u,b} \quad 3.11$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left[ \frac{b_i + b_j}{2} \right] \quad 3.12$$

$x_i, x_j$  : Sont les compositions molaires des constituants  $i$  et  $j$  respectivement.

$k_{ij}$  : Le paramètre d'interaction du mélange, déterminé expérimentalement.

### 3-1) Les propriétés thermodynamiques des fluides purs

L'équation de PENG ROBINSON à été proposée pour satisfaire l'insuffisance de l'équation SOAVE-REDLICH-KWONG lors de la prédiction de la densité liquide.

L'équation s'écrit :

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

La règle de mélange proposée est la règle conventionnelle, l'expression du coefficient de fugacité est obtenue en combinant (3.1) et la relation de PRAUNSNITZ [8].

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z-B) + (Z-1)B_i - \frac{A}{2^{1/5} B} [A_i - B_i] \ln \left( \frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} + 1)B} \right)$$

Avec :

$$B = \frac{b_i}{b} \quad , \quad A_i = \frac{1}{a} \left[ 2 a_i^{0,5} \sum_{j=1}^n x_j a_j^{0,5} (1 - k_{ij}) \right]$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad , \quad B = \frac{aP}{RT}$$

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques et volumétriques des mélanges frigorigènes il faut tout d'abord passer par les propriétés thermodynamiques des espèces chimiques (corps purs) qui constituent ces mélanges frigorigènes.

### 3-1-a) L'entropie

Sachant qu'en thermodynamique la fonction de l'énergie libre de HELMHOLTZ s'écrit de la façon suivante :

$$df = -PdV - SdT \quad 3.13$$

Comme  $f$  est une fonction d'état, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad 3.14$$

Pour avoir l'écart de  $S$  au gaz parfait, il faut intégrer  $dS$  entre  $P \rightarrow 0$  et  $P$ . en concédant que quand  $P \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow \infty$ .

$$\int_0^P dS = \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad 3.15$$

Avec la substitution de la pression par sa formule dans l'intégrale (l'équation de PENG ROBINSON), on obtient l'expression de l'entropie, en tenant compte que la valeur initiale est une fonction de la température, pour notre cas est l'entropie d'un gaz parfait.

$$S = R \ln(V - b_i) + \frac{da_i}{dT} \ln \frac{V+2.414b_i}{V-0.414b_i} + S_0 \quad 3.16$$

$$\frac{da_i}{dT} = 0.45724 \frac{R^2 T_{Ci}^2 d\alpha_i}{P_{Ci} dT} \quad 3.17$$

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = -\sqrt{\alpha_i} \frac{K_i}{T_{Ci} \sqrt{T_{ri}}} \quad 3.18$$

$S_0$  : Est l'entropie dans le cas d'un gaz parfait, sa formule est obtenue comme suit :

Pour un gaz parfait, l'entropie est une fonction de  $T$  et sa formule est la suivante :

$$dS = \frac{1}{T} C_{P0} dT \quad 3.19$$

On peut écrire la chaleur spécifique à pression constante d'après (16), par la formule suivante :

$$\frac{C_{P0}}{R} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad 3.20$$

Si on utilise la température réduite, en intégrant entre 0 et 1 (20), on obtient :

$$\frac{S_0}{R} = (a_0 - 1) \ln \frac{T_r}{T_{r0}} + a_1 (T_r - T_{r0}) + a_2 (T_r^2 - T_{r0}^2)/2 + a_3 (T_r^3 - T_{r0}^3)/3 + C_s \quad 3.21$$

$C_s$  : Est une constante déterminée, dans les conditions de référence, c'est l'entropie du point 0.

$a_0, a_1, a_2, a_3$  : Sont des constantes de la chaleur spécifique dépendant de la nature du fluide, sont données d'après (21).

Avec :

$$T_{ri} = \frac{273,15}{T_{Ci}} \quad 3.22$$

### 3-1-b) La fonction de l'énergie libre de HELMHOLTZ

On peut écrire :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_V dT + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_T dV \quad 3.23$$

Par analogie avec l'expression (23) on obtient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_V = -P \quad 3.24$$

En intégrant l'équation (24) comme pour le cas de l'entropie, avec substitution de la pression par sa formule (l'équation de PENG ROBINSON), on arrive à :

$$f = RT \ln \frac{1}{V-b_i} - \frac{a_i}{2\sqrt{2}b_i} \ln \frac{V+2,414 b_i}{V-0,414 b_i} + f_0 \quad 3.25$$

$f_0$  : Est la fonction de l'énergie libre pour un gaz parfait, dans ce cas est obtenue comme suit :

Sa chant q' en thermodynamique que :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_T = -S \quad 3.26$$

En remplaçant  $S$  dans (16) par sa formule (26) et en intégrant entre 0 et 1, on obtient :

$$\frac{f_0}{T_{Ci}R} = (a_0 - 1) \left( T_{ri} - T_{r0} - T_r \ln \frac{T_r}{T_{r0}} \right) - \frac{a_1 (T_r^2 - 2T_{r0} T_r + T_{r0}^2)}{2} - \frac{a_2 (T_{ri}^3 - 3T_{r0}^2 T_{ri} + 2T_{r0}^3)}{6} - \frac{a_3 (T_{ri}^4 - 4T_{r0}^3 T_{ri} + 3T_{r0}^4)}{12} - (T_{ri} - T_{r0i}) C_s + C_f$$

3.27

**3-1-c) L'enthalpie**

Sachant que : 
$$h = u + PV \quad 3.28$$

Et : 
$$u = f + TS \quad 3.29$$

$u$  : Est l'énergie interne.

Donc on peut écrire : 
$$h = f + TS + PV$$

Donc par substitution on obtient :

$$h = \frac{da_i T^{-a_i}}{2\sqrt{2b_i}} \ln \frac{V+2.414b_i}{V-0.414b_i} + PV + h_0 \quad 3.30$$

$h_0$  : Est l'enthalpie du gaz parfait obtenue comme suit :

$$h_0 = f_0 + TS_0 + PV$$

$$\frac{h_0}{T_{ci}R} = (a_0 - 1) (T_{ri} - T_{ri0}) + a_1(T_{ri}^2 - T_{ri0}^2)/2 + a_2(T_{ri}^3 - T_{ri0}^3)/3 + a_3(T_{ri}^4 - T_{ri0}^4)/4 + C_f$$

**3-1-d) La chaleur spécifique à pression constante  $C_p$** 

Sachant qu'en thermodynamique que :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad 3.31$$

Et :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad 3.32$$

Donc :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad 3.33$$

Et on a aussi : 
$$dH = TdS + VdP \quad 3.34$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad 3.35$$

On remplace dS dans l'équation (34) et (32) on arrive à :

$$C_p = T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad 3.36$$

On peut obtenir :

$$C_p = \frac{d^2 a_i}{dT^2} T \ln \frac{V+2.414b_i}{V-0.414b_i} - T \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} - R + C_{p0} \quad 3.37$$

$$\frac{d^2 a_i}{dT^2} = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2 d^2 \alpha_i}{P_{Ci} dT^2} \quad 3.38$$

$$\frac{d^2 \alpha_i}{dT^2} = \frac{K_i}{2T C_i \sqrt{T_{ri}}} \left( \frac{\sqrt{\alpha_i}}{T_{ci} T_{ri}} - \frac{1}{\sqrt{\alpha_i}} \frac{d\alpha_i}{dT} \right) \quad 3.39$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b_i} - \frac{\frac{da_i}{dT}}{V(V+b_i)+b_i(V-b_i)} \quad 3.40$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{(V-b_i)^2} + \frac{2a_i(V+b_i)}{[V(V+b_i)+b_i(V-b_i)]^2} \quad 3.41$$

Avec  $C_{p0} = (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3)R$  est la chaleur spécifique à pression constante d'un gaz parfait.

### 3-1-d) La chaleur spécifique à volume constant $C_v$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP \quad 3.42$$

Et :

$$C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad 3.43$$

On obtient finalement :

$$C_v = \frac{d^2 a_i}{dT^2} T \ln \frac{V+2.414b_i}{V-0.414b_i} + C_{v0} \quad 3.44$$

Avec  $C_{v0}$  est la chaleur spécifique à volume constant d'un gaz parfait, sachant que :

$$C_{p0} - C_{v0} = R$$

Donc on peut écrire :

$$C_{v0} = (-1 + a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^2 + a_3 T_r^3)R$$

### 3-1-e) L'exposant adiabatique

$$k = \frac{C_p}{C_v} \quad 3.45$$

**3-1-f) La vitesse du son**

La formule qui donne la célérité de son est en fonction de la température

$$w = V \sqrt{-k \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_V} \quad 3.46$$

**4) Les propriétés physiques du transport des fluides frigorigènes****4-1) La tension de la surface**

Escobedo et mansoori[39] (1996) propose une formule pour la prédiction de la tension de surface des corps purs et des mélanges des corps purs, pour la tension de surface d'un fluide organique pur :

$$\sigma = [p(\rho_l - \rho_v)]^{\frac{1}{4}} \quad 3.47$$

Mais pour une tension de surface d'un mélange du liquide la formule ne sera pas simple comme pour les corps purs à cause des différentes compositions de la phase liquide et vapeur, et à cause d'immigration des espèces chimiques à l'interface, massih et mansoori [39] 1983 donnent la formule générale suivante pour le calcul de la tension de la surface :

$$\sigma_m = [1 - T_{r,m}]^{0.37} T_{r,m} \exp(0.30066/T_{r,m} + 0.86442 * T_{r,m}) (P_{0,m}^L \rho_{l,m} - P_{0,m}^V \rho_{v,m})^{\frac{1}{4}} \quad 3.48$$

La tension de surface  $\sigma$  s'exprime comme suit :

$$\sigma = \sigma_0 \tau^n (1 + \sigma_i \tau) \quad 3.49$$

Avec  $\tau$  est toujours de  $1 - \frac{T}{T_c}$  et les valeurs de  $\sigma_0$ ,  $\sigma_i$  et de  $n$  donné dans des tableaux dans l'annexe (1).

**4-2) La Viscosité**

Les équations des propriétés de transport à basse pression est un peut différent à celles mesurée à l'état du gaz dilué. Donc à l'état du gaz du gaz dilué, la viscosité s'exprime par l'équation suivante :

$$\mu = \mu^0(T) + \mu^r(\tau, \sigma) \quad 3.50$$

D' où :

$\mu$  : La viscosité en  $\mu \text{ pas. s.}$

$\mu^0$  : La viscosité à l'état gaz dilué.

$\mu^r$  : La viscosité résiduelle.

$\tau = T_c/T$  ,  $\sigma = \rho/\rho_0$ : paramètre critique de température et de la densité.

#### 4-3) conductivité thermique

$$\lambda = \lambda^0(T) + \lambda^r(\tau, \sigma) + \lambda^c(\tau, \sigma) \quad 3.51$$

$\lambda^r$ : Conduction thermique résiduelle En W/m K et ou :

$\tau = T_c/T$  ,  $\sigma = \rho/\rho_0$ : paramètre critique de température et de la densité

Toutes les propriétés de compositions pures i sont calculées à partir des équations empiriques ou semi-empiriques (des corrélations théoriques).

### 5) Calcul des propriétés des mélanges frigorigènes à partir d'une équation d'état et un modèle de solution (UNIFAC)

Les équations d'états cubiques prédisent les propriétés des fluides. Si ce fluide est composé d'une seule espèce i. dans le cas ou le fluide est constitué d'un mélange des corps purs.

#### 5-1) Calcul de la tension de vapeur

L'intérêt de l'estimation de la tension de vapeur est de mesurer la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Elle s'exprime comme suit :

$$\ln p = \frac{1}{T_r} \sum_{i=1}^n A_i (1 - T_r)^{b_i} \quad 3.52$$

$A_i$  et  $b_i$ , des données expérimentales de chaque substitut

### 5-2) Calcul de la densité du liquide saturé

L'estimation de la densité de liquide saturé est très importante pour la connaissance des comportements des molécules dans la phase liquide, elle s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{\rho^l}{\rho_c} - 1 = \sum_{i=1} F_i \tau^{c_i} \quad 3.53$$

Où les paramètres  $F_i$ ,  $\tau^{c_i}$  et  $\rho_c$  des données dans l'annexe (1).

Avec :

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

## 6) Calcul des propriétés thermodynamiques d'un mélange de fluides frigorigènes

En effet, le nombre de fluides frigorigènes purs utilisés dans l'industrie de froid est déjà très important. Le nombre de mélanges différents qui peuvent être formés à partir de corps purs est donc considérable.

L'extension du domaine d'application des méthodes de contribution de groupes a été suggérée par Langmuir [5]. Celui-ci a proposé d'utiliser le concept d'additivité de ces contributions afin d'estimer des propriétés de mélanges.

Deux méthodes d'estimation des coefficients d'activité sont la méthode ASOG et la méthode UNIFAC.

Ces dernières suivent toutes les deux les propositions et hypothèses énoncées par Wilson [8]. Celui-ci donne l'expression de l'enthalpie libre d'excès molaire partielle  $G^E$  à partir de laquelle on calcule le coefficient d'activité  $\gamma_i$ .

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'un composé  $i$  dans un mélange s'écrit :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad 3.54$$

La première de ces contributions est dite combinatoire. Celle-ci correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange considéré.

Quant à la seconde contribution, dite résiduelle, elle prend en compte les interactions entre groupes.

Estimation des coordonnées pseudo-critiques des mélanges étudiés.

Chaque élément constitutif d'un groupe est appelé pseudo-élément. Donc Les propriétés pseudo-critiques des mélanges frigorifiques étudiés dans notre travail sont obtenues à partir de la règle de KAY (1936) :

$$T_{pc} = \sum Y_i * t_{ci} \quad 3.55$$

$$P_{pc} = \sum Y_i * p_{ci} \quad 3.56$$

$$\omega_m = \sum Y_i * \omega_i \quad 3.57$$

$$Z_{cm} = \sum Y_i * z_{ci} \quad 3.58$$

$T_{pc}$  et  $P_{pc}$ : Sont la température et la pression pseudo-critiques du mélange frigorifique.

$Z_{cm}$ : Le facteur de compressibilité critique du mélange.

$\omega_m$  : Le facteur acentrique du mélange frigorifique.

$Y_i$  : La fraction molaire de la substance (i) qui constitue le mélange m.

$t_{ci}, p_{ci}$  : Température et pression critique des substances i qui constitue le mélange m.

### 6-1) Calcul de l'entropie des mélanges m

L'entropie d'un mélange constitué de différents substitués purs i est donnée par la relation suivante :

$$S_{mél} = R \ln(V - b) + \frac{aa}{2\sqrt{2b}} \ln \frac{V+2.414b}{V-0.414b} + S_{0mél} \quad 3.59$$

$S_{mél}$  : Est l'entropie d'un mélange m.

$S_{0mél}$  : Est l'entropie d'un mélange idéal des gaz parfait.

On peut exprimer l relation (59) par la sommation suivante :

$$S_{0mél} = \sum x_i S_{0i} \quad 3.60$$

Les valeurs des paramètres a et b sont données par la formule suivante :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad 3.61$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5} \quad 3.62$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad 3.63$$

$x_i, x_j$  : sont les compositions molaire des constituants i et j.

$k_{ij}$  : C'est un paramètre expérimental d'interaction du mélange m.

La dérivation de ce paramètre par rapport à la température t est :

$$\frac{da}{dT} = \sum_i \sum_j \frac{x_i x_{ij} (1 - k_{ij})}{2} \left( \frac{a_{ci} a_{cj}}{\alpha_i \alpha_j} \right)^{0.5} \left( \alpha_i \frac{d\alpha_j}{dt} + \alpha_j \frac{d\alpha_i}{dt} \right) \quad 3.64$$

### 6-2) Calcul de l'enthalpie des mélanges m

L'enthalpie d'un mélange constitué des différents substituts purs i est obtenue par la formule suivante :

$$h_{mél} = \frac{\frac{da_i}{dT} T - a_i}{2\sqrt{2b_i}} \ln \frac{V + 2.414b_i}{V - 0.414b_i} + PV + h_{0\text{ mél}} \quad 3.65$$

$h_{0\text{ mél}}$  : Est l'enthalpie du mélange idéal de gaz parfait donnée par la sommation suivante :

$$h_{0\text{ mél}} = \sum x_i h_{s0i} \quad 3.66$$

$h_{mél}$  : Est l'enthalpie du mélange frigorigène m.

### 6-3) Calcul des propriétés du liquide saturé

Les propriétés des fluides dans la phase liquides sont déterminées par la sommation des propriétés des composés purs qui constituent ces fluides on ajoute les termes d'excès.

#### 6-4) Calcul de l'enthalpie libre des mélanges

$$\Delta G_{\text{mél}} = G^E + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i \quad 3.67$$

Dans le cas d'une solution idéale ou  $\gamma_i = 1$ , Pour conséquence que  $G^E = 0$ .

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides dans la phase liquide on suit les étapes :

- On calcule les propriétés du fluide frigorigènes à l'état de vapeur saturante à une température et une pression déterminée
- On applique la formule générale de Clapeyron, qui nous donne par la suite les valeurs de l'entropie et l'enthalpie du liquide saturé.

$$h^{l,s} = h^{v,s} - \frac{(dp^s)}{T} T (V^{v,s} - V^{l,s}) \quad 3.68$$

Après le calcul de  $h^{l,s}$  on obtient la valeur de l'entropie de liquide saturé :

$$s^{l,s} = s^{v,s} - \frac{(h^{v,s} - h^{l,s})}{T} \quad 3.69$$

#### 6-5) Calcul des propriétés des fluides frigorigènes à l'état vapeur surchauffée

Les propriétés des fluides frigorigènes à l'état de vapeur surchauffée correspondant à un seul point de saturation, est généralement obtenue à partir des équations d'états cubiques. Dans notre cas, on a prédit ces propriétés, par l'équation de Peng Robinson en suivant les étapes du calcul résumé dans l'algorithme de calcul suivant :

- On détermine un point où on fixe la valeur de température de saturation.
- On calcule la pression de saturation à partir de l'expression de la tension de vapeur, puis on choisit une valeur de température dont cette valeur est supérieure à la valeur de température de saturation  $T > T_s$ .
- On calcule la valeur du volume spécifique de la vapeur surchauffée pour chaque température de surchauffe et de pression de saturation  $x(P_s, T_s)$ , puis on résout l'équation de Peng Robinson on adopte une méthode numérique de résolution Newton-Raphson.
- Les propriétés des fluides frigorigènes dont l'entropie.

- L'enthalpie et les chaleurs spécifiques de volume et de pression sont obtenues par le calcul direct en appliquant les équations.

### ***7) Traitement informatique et Algorithme de calcul***

Le programme principal est écrit en FORTRAN 90, La première étape consiste à calculer les différentes propriétés thermodynamique de fluide frigorigène.

Par la résolution de l'équation PENG ROBISON ou la plus grande racine et celle du volume de la vapeur.

En calcule le coefficient d'activité par le modèle ( $G^E$ ), (UNIFAC- contribution de groupe), en tenant compte les paramètres expérimentales de chaque groupe fonctionnelle qui constitues le fluide frigorigènes, afin d'obtenir les propriétés d'excès des mélanges .en résume l'algorithme de calcule dans les figures qui suit :

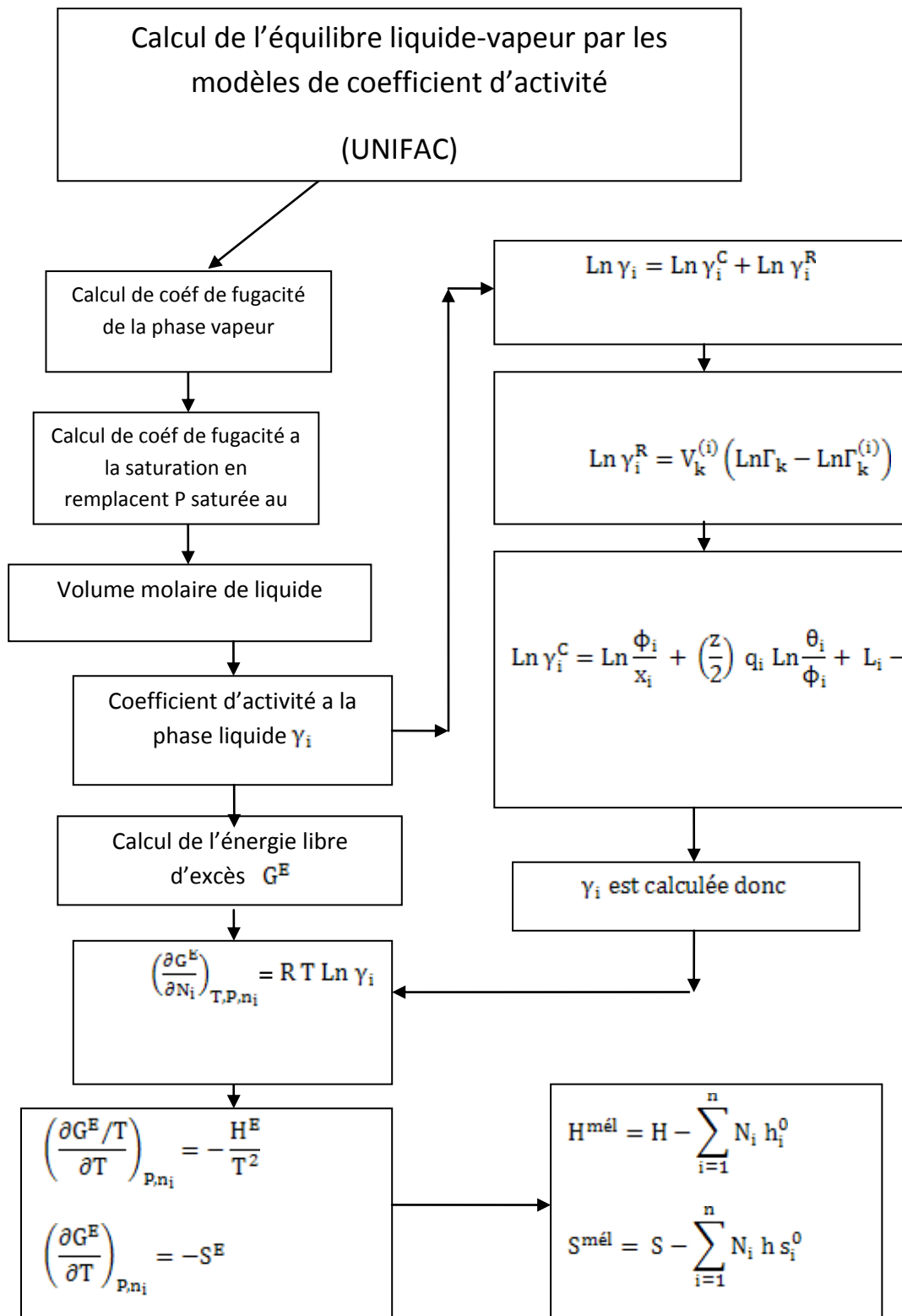
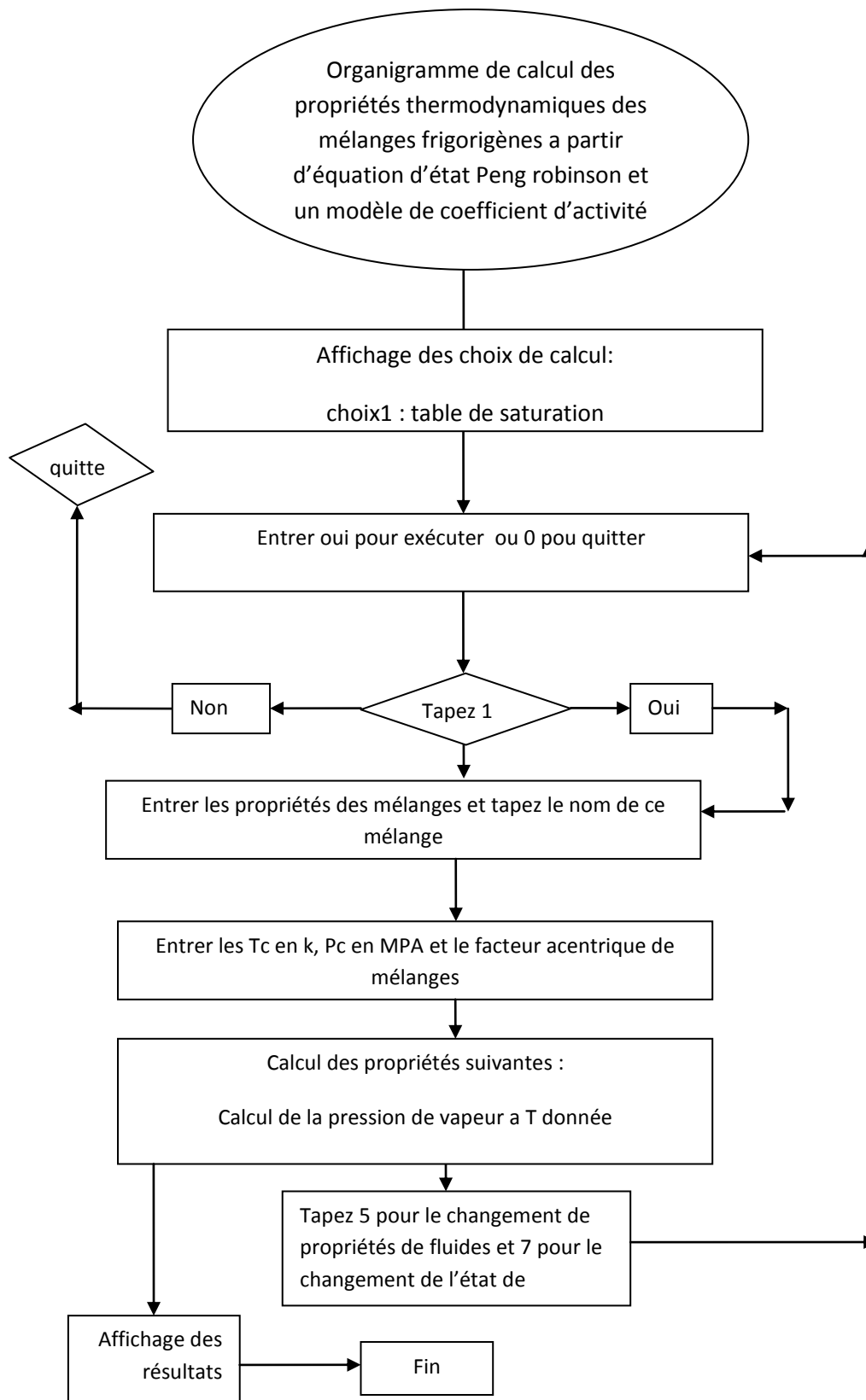
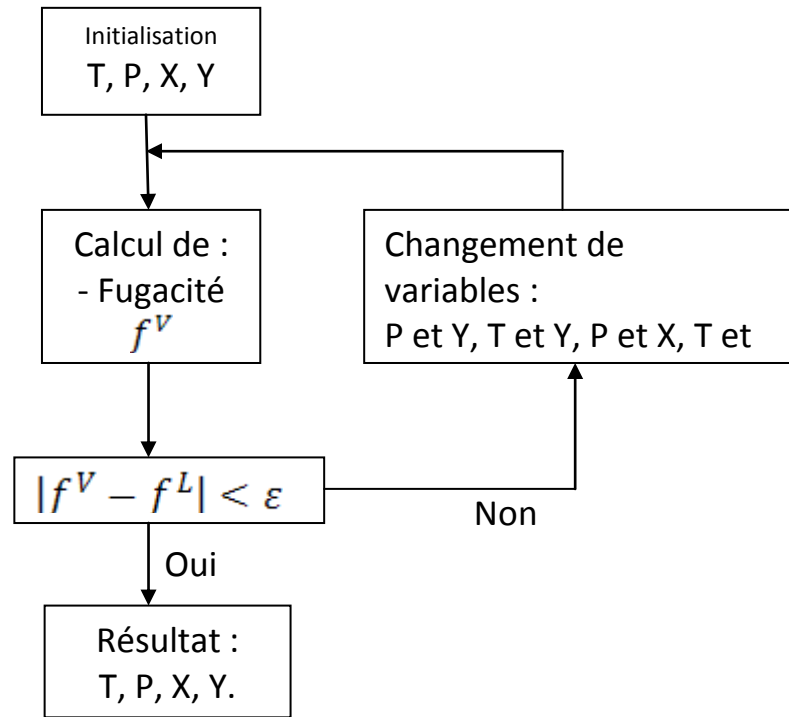


Figure (3.1) : méthode de calcul des équilibres Liquide-Vapeur par les modèles UNIFAC



***Figure (3.2) : Organigramme de calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges frigorigènes a partir d'équation d'état Peng robinson et un modèle de coefficient d'activité UNIFAC***



***Figure (3.3) : méthode de calcul des équilibres Liquide-Vapeur par la méthode du point rosée.***

## **Chapitre 4: Résultats Et Discussion**

Résultats Et Discussion

## Introduction

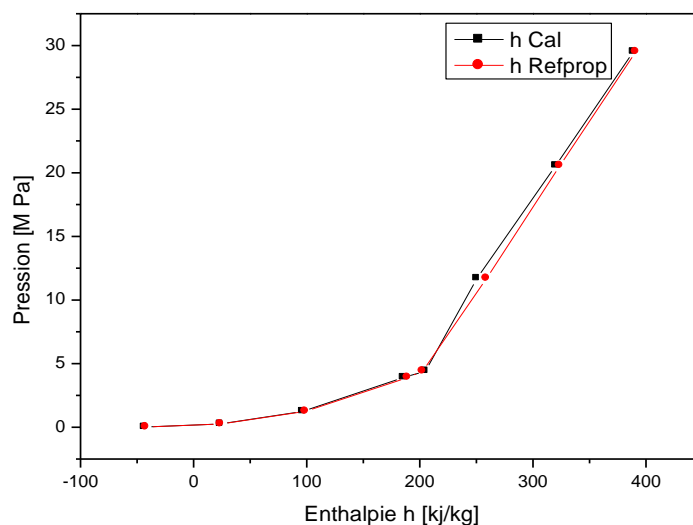
L'application de l'équation du Peng robinson et la méthode UNIFAC à permis, D'obtenir en tenant compte les considérations suivantes :

### 1) Analyse du mélange R407c

Le mélange zéotrope des fluides frigorigènes R407c, (successeur du CFC-R22) a été développé comme une solution de transition pour remplacer les CFC par des fluides moins nocifs pour la couche d'ozone. C'est un fluide non-pur (non-azéotrope), il est composé de plusieurs fluides, pour obtenir sa température de changement d'état. On l'utilise principalement dans les petits systèmes de climatisation domestique (climatiseurs split - system), de faible toxicité aiguë, n'est pas inflammable sous la condition de température et de pression ambiante, incolore, en forme de gaz liquéfier, d'une odeur légèrement éthérés, insoluble dans l'eau, mais soluble dans des solvants, chlorés, alcool, esters. La plage d'ébullitions et de (- 44.3 à 37.1 °C), il présente un glissement de température égal près de 7K.

Le faible coefficient d'échange de chaleur spécifique de ce mélange zéotrope entraîne une baisse du coefficient de performance et de la capacité frigorifique volumétrique lors de la conversion des machines utilisant le R22 au lieu de R407c. Sa compatibilité avec les métaux est comparable à celle du R22. Le glissement de température rend le choix des échangeurs de chaleurs très important.

#### 1-1) Enthalpies massique prédite (Vapeur saturée)



**Figure 4.1 : représentation de l'enthalpie de la vapeur saturée a haute et basse pression R407c**

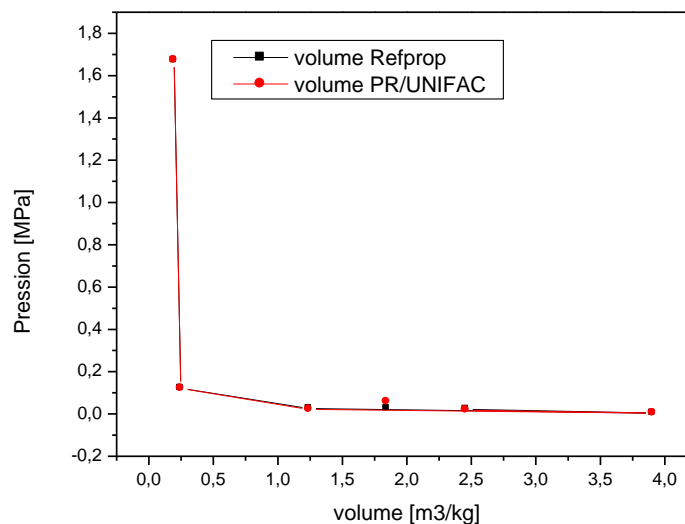
La figure (4.1), montre que les valeurs obtenues par l'utilisation de l'équation de PR permettent d'aboutir des valeurs très proches à celle donnée par le logiciel Refprop 7.0 sur tout l'intervalle de pression, pour le liquide saturé le calcul présente une légère déviation inférieure à 3.6 % pour la vapeur saturée.

L'écart diminue vers les pressions élevés à partir de 20 MPa, donc la représentation des enthalpies de la vapeur surchauffée présente un écart de 2.5% pour une pression de saturation égale à 12.5 MPa avec les valeurs données par le logiciel Refprop 7.0, mais pour les faibles pressions, de 0 à 10 MPa les valeurs prédites par PR sont presque les mêmes obtenus par Refprop 7.0.

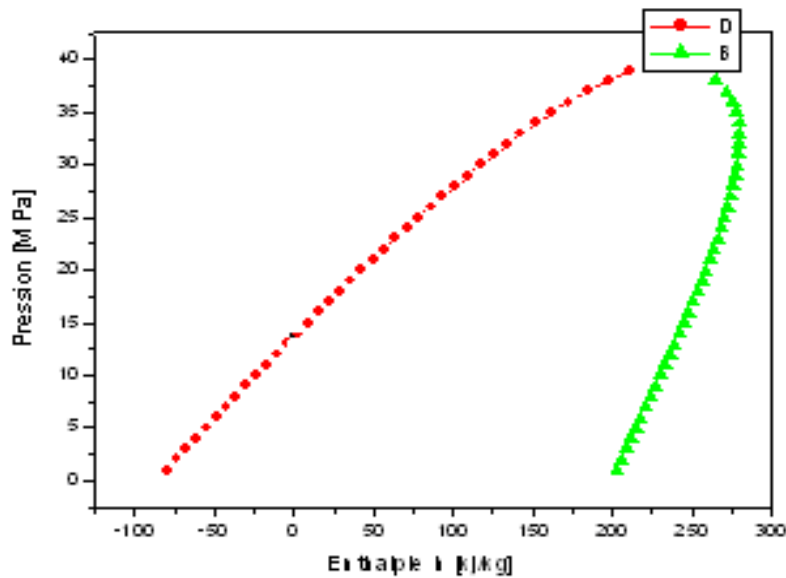
Pour l'état de liquides sous pression les valeurs trouvées par l'équation PR pour, l'enthalpie du liquide sous pression à la température de refroidissement (30 à 10) et à la pression de bulbe relatif à ces mêmes températures donnent un faible écart par rapport à celles données par le logiciel Refprop 7.0.

### 1-2) Volume massique

La courbe suivante montre que les valeurs des volumes obtenues par l'équation du PR converge vers les valeurs du Refprop 7.0 NIST, et ce pour les pressions de la saturation inférieures à 1(MPa), mais pour l'état de la vapeur surchauffée on remarque une petite différence entre les valeurs du volume massique de la vapeur surchauffée prédites par l'équation de PR et celles données par le logiciel Refprop 7.0 NIST.



**Figure 4.2 : courbe représente le volume du liquide saturé en fonction de la pression**



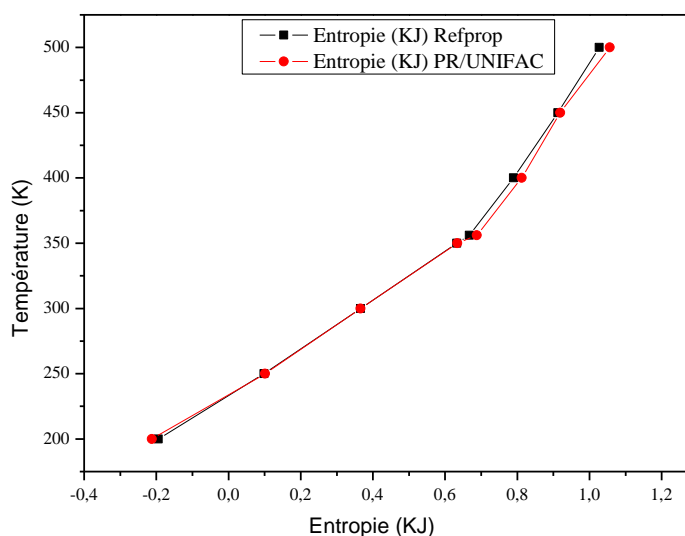
B valeurs d'enthalpie obtenus par Refprop.

D valeurs d'enthalpie obtenus par PR/UNIFAC.

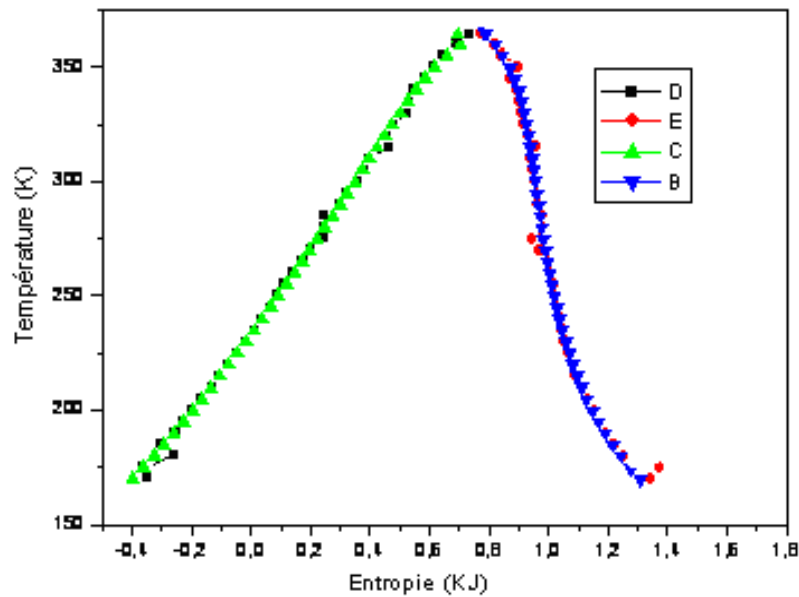
**Figure 4.3: Représentation de la courbe de saturation ( $\ln P = P(h)$ ) pour le mélange R407C.**

### ***1-3) Entropie massique***

Pour l'état de saturation l'équation de PR et le modèle UNIFAC reproduise l'entropie massique du liquides et du vapeur avec un écart presque négligeable et donnée des valeurs très proche à celle obtenus par l' application du logiciel refprop7.0 NIST, donc pour le calcul de l'entropie massique l' équation du PR est recommandée.



**Figure 4.4 : Représentation de l'Entropie massique du liquide sous pression et haute pression.**

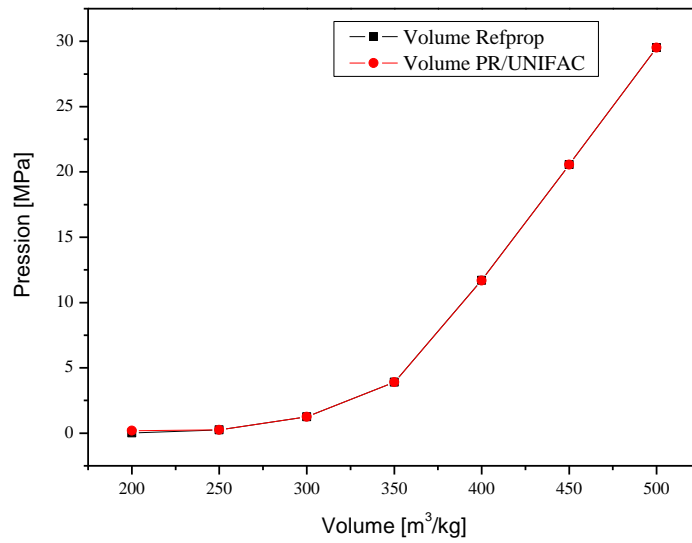


C, B valeurs d'entropie obtenus par Refprop.  
E, D valeurs d'entropie obtenus par PR/UNIFAC.

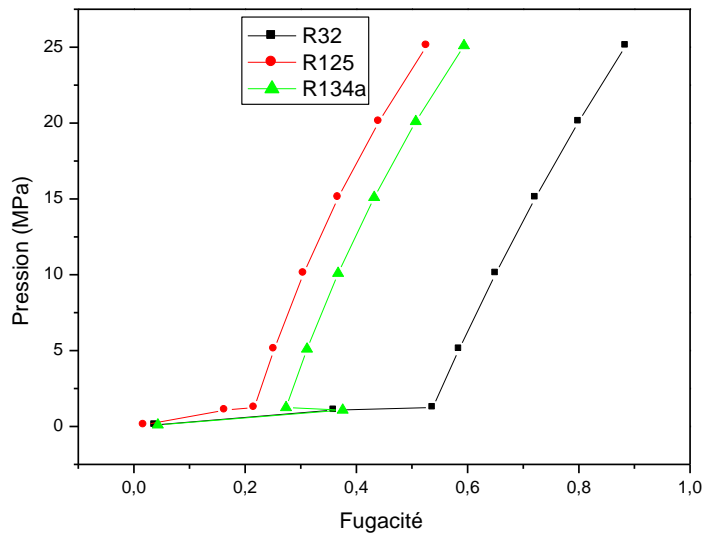
***Figure 4.5 : représentation de la courbe de saturation ( $T = T(S)$ ) pour le mélange R407C.***

#### ***1- 4) Pression de la vapeur***

Les valeurs de la pression du vapeur obtenus par l'équation de PR et le modèle UNIFAC à l'état de saturation sont très proches à celles obtenus par le logiciel Refprop7.0, NIST avec une petite différence dans les chiffres décimales, donc l'équation PR / UNIFAC prévoit la pression du vapeur à l'état de saturation avec une précision satisfaisante pour le vapeur saturée à haute ou basse pression.



**Figure 4.6 : représentation de la courbe de saturation ( $P = P(V)$ ) pression de a vapeur pour le mélange R407C.**



**Figure 4.7 : fugacité des fluides frigorigènes qui constitue les mélange R407c en fonction du pression.**

La courbe suivante montre que la fugacité des fluides frigorigènes qui constitue ce mélange le R407c converge pour la basse pression puis il se diverge progressivement avec les pressions élevées, à partir du  $P=1.243$  (MPa).

Donc les valeurs obtenues par l'équation de PR de la fugacité des constituantes du mélange sont aussi très proches à celle donnée par le logiciel thermodynamique Refprop 7.0 NIST, avec une légère différence pour la basse pression De 0 à 1.423 (MPa),

## **2) Analyse du mélange frigorigène R410a**

Le R410a, nouveau fluide frigorigène HFC, présente de meilleures qualités physiques que le R407C.

On l'utilise pour toutes sortes d'applications de climatisation et de réfrigération (pompe à chaleur, climatiseur, etc.).

C'est un mélange des réfrigérants, dit quasi-azéotropique vu le glissement de température qui dépasse pas 0.17 K.

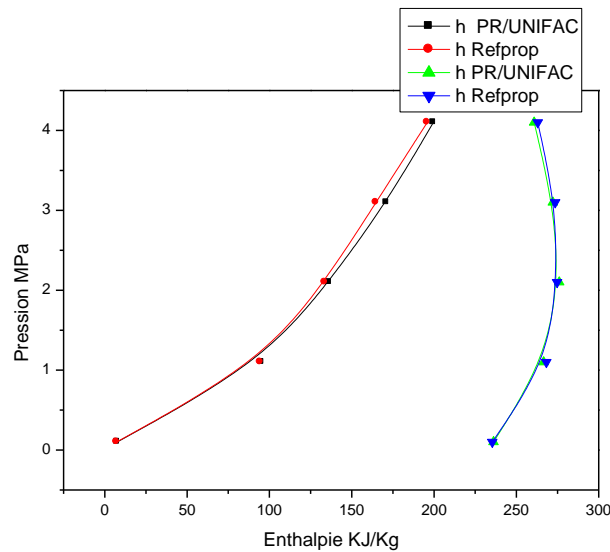
Le R410a se comporte en grande partie comme un réfrigérant pur, mono moléculaire. Ce fluide utilisé pour les hautes pressions à l'aspiration, la pression est de 31 bars au refoulement du compresseur pour une pression de saturation de 50°C.

Le R410 n'appauvrit pas la couche d'ozone et qui peut utiliser comme le R22 dans les systèmes de conditionnement d'air résidentiels, est techniquement et chimiquement stable, il est compatible avec les métaux de constructions 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 teneur molaire de magnésium de 2%.

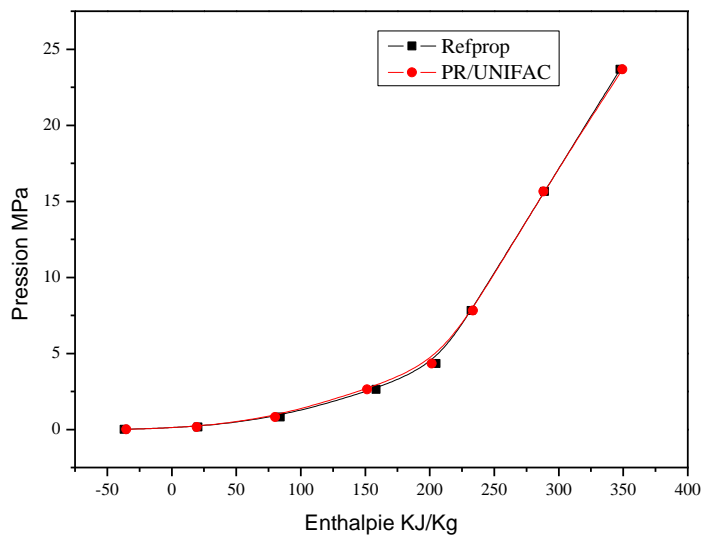
Le R410a peut également remplacer des fluides comme R131b1, dans les nouveaux systèmes frigorifiques industriels à basse température. La solubilité de l'eau dans R410a est de 0.28%.

### **2-1) Enthalpies massique**

En analysant la figure (4.8), on constate que l'équation de PR associée avec le modèle du coefficient d'activité UNIFAC reproduit la courbe d'enthalpie donnée par le logiciel Refprop7.0 NIST dans l'état de liquide saturé ou en appliquant le modèle contribution de groupe UNIFAC, et à l'état de la vapeur saturée avec une légère différence allongée sur la courbe de liquide saturée de 2 à 4 (MPa), donc la prédiction de l'enthalpie à la saturation par l'équation PR/UNIFAC est recommandée.



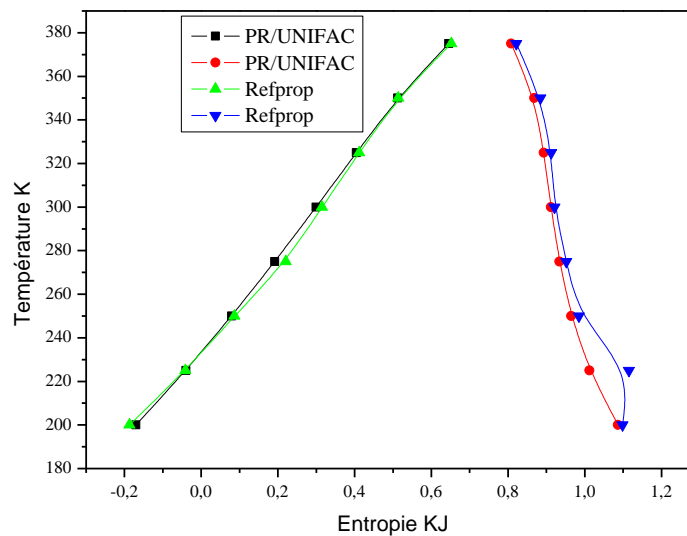
***Figure 4.8 : représentation de la courbe de saturation ( $\ln P = P(h)$ ) pour le mélange R410a***



***Figure 4.9 : Représentation de la courbe de l'enthalpie à l'état du liquide sous pression et haute pression R410a***

Pour l'état de vapeur surchauffée et du liquide sous pression, les valeurs de l'enthalpie obtenus par l'équation de PR sont très proche a celle donnée par Refprop 7.0 NIST avec un écart dans les chiffre après le virgule (voir) la figure (4.9), l'écart est de 0.23% pour une température de refroidissement  $-30^{\circ}\text{C}$ .

## 2-2) Entropie massique



**Figure 4.10 : représentation de la courbe de saturation ( $T = T(S)$ ) pour le mélange R410a**

Par une simple analyse des tableaux et de la courbe de l'entropie massique de saturation prédite par l'équation du PR/UNIFAC cette dernière reproduit bien la courbe de saturation sur la plage de la température [200 à 500 K].

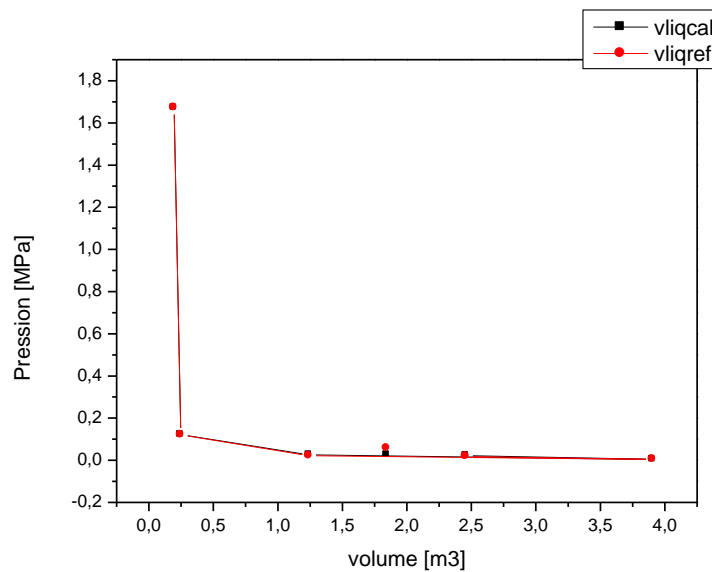
La courbe de vapeur saturée s'écarte légèrement à celle donnée par Refprop 7.0 NIST entre l'intervalle de [200 à 240 K].

La courbe de liquide saturée converge d'une façon meilleure avec la courbe tracée par le logiciel Refprop7.0 NIST.

Pour l'état de liquide sous pression et de la vapeur surchauffée la prédiction aussi des valeurs d'entropie sont égales à celle donnée par Refprop 7.0 avec un léger écart dans les valeurs de la vapeur surchauffée.

## 2-3) Volume massique

Les valeurs du volume massique du liquide sous pression sont légèrement inférieures à celle donnée par le logiciel Refprop 7.0 donc la prédiction du volume par l'équation du PR/UNIFAC s'améliore vers la température de surchauffe élevée, et devient moins précise vers les valeurs des pressions élevées supérieures à 5 (MPa) à l'état de la saturation liquide et vapeur.



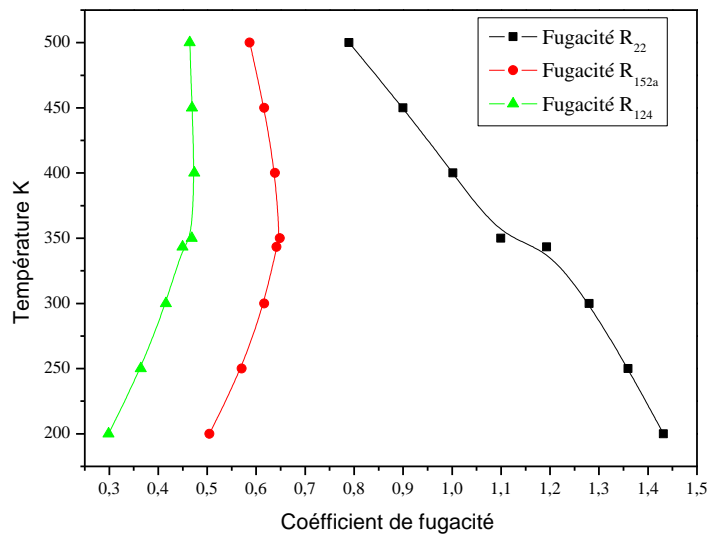
**Figure 4.11 : représentation de la tension du vapeur prédite par l'équation de PR .**

#### **2-4) Coefficient de fugacité**

Fraction massique : 0.53000 pour le (R22) ,0.13000 pour (R152a) et 0.34000 pour

Température ( k)	Coef de Fugacité liquide (R22)	Coef de Fugacité liquide (R152a)	Coef de Fugacité liquide (R124)
200	1,4315	0,50438	0,29888
250	1,3592	0,57053	0,36474
300	1,28	0,61635	0,41558
Tc(343.270)	1,1931	0,64166	0,44978
350	1,0997	0,64813	0,46827
400	1,0016	0,63859	0,47359
450	0,89995	0,61632	0,46929
500	0,78963	0,58646	0,46441

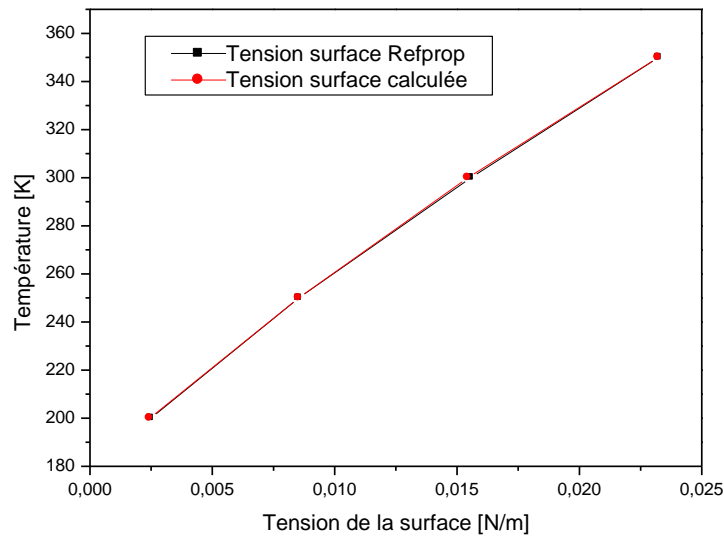
**Tableau 4.1 : valeurs du coefficient de fugacité des fluides frigorigènes qui constitue le mélange R410a avec leur fraction massique**



**Figure 4.12 : Représente le coefficient des fugacités des constituants  $i$ , du mélange R410a.**

La fugacité d'un composant de la phase liquide peut s'exprimer en fonction de sa fraction molaire dans le liquide et de son coefficient d'activité, donc on peut constater que les valeurs de la fugacité des fluides frigorigènes qui constituent le mélange R410a obtenus par l'équation de PR/UNIFAC sont très proches à celles données par le logiciel thermodynamique Refprop 7.0, avec un écart important à la température critique  $T_c$  ou la fugacité liquide et la vapeur sont égaux ce qui signifie l'existence de deux phases (coexistence).

Le fluide frigorigène R22 présente une fugacité importante (coefficient d'activité) à l'état liquide par rapport aux deux autres fluides qui constituent le mélange R10a qui traduit la substitution du R22 par le R410a.



**Figure 4.13 : Représente la tension du surface en N/m calculée analytiquement comparée avec celle donnée par refprop 7.0 NIST mélange R410a.**

### ***3) Analyse du mélange (R134a/R290), (tétrafluoroéthane/propane)***

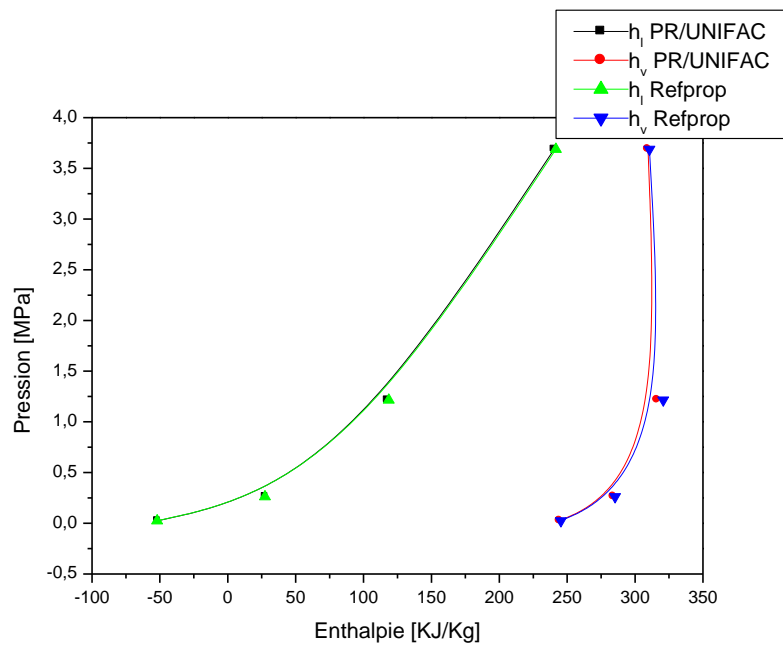
Ce mélange est un remplaçant satisfaisant du R22 donc il peut connaître une large utilisation dans la réfrigération et la climatisation. Il s'avère être fiable dans les installations. Il est produit en quantités industrielles, à des prix acceptables pour l'industrie. Il est considéré comme étant inoffensif pour la couche d'ozone.

C'est un mélange binaire azéotropique ou quasi-azéotropique de propane R290 et de 1.1.1.12-tétrafluoroéthane R134a à 35%/65%.

Le glissement de température est d'environ 0,2°C à 50°C de température de condensation et de l'ordre de 1°C, à environ 10°C de température d'évaporation. Pour des applications telles que les refroidisseurs de lait, fonctionnant autour de 0°C,

#### ***3-1) Enthalpies massiques (état de la saturation)***

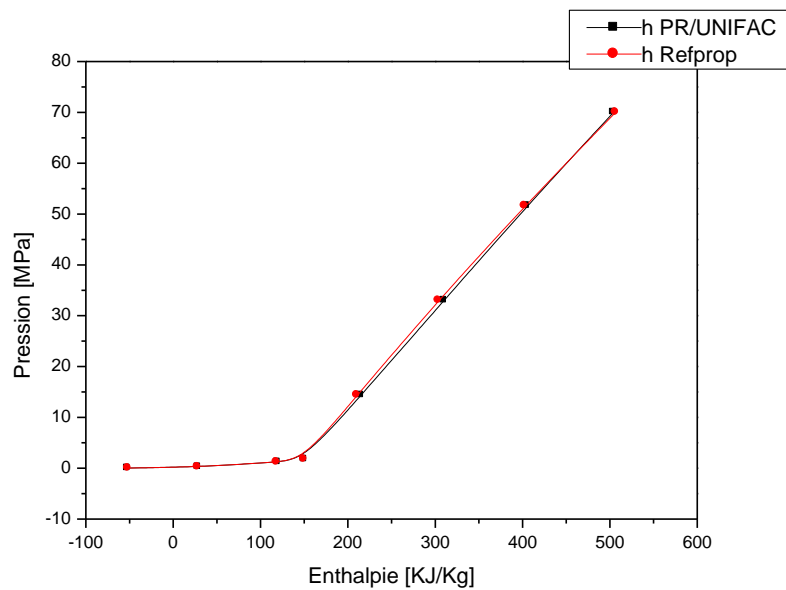
Les valeurs d'enthalpie données par l'équation du PR/UNIFAC modèle présente un petit écart par rapport à celles obtenus par le logiciel thermodynamique Refprop 7.0 NIST mais reste inférieure à 3% pour les basses pressions allant de 0.4(MPa).



**Figure 4.14 : représentation de la courbe de saturation ( $\ln p = p(h)$ ) pour le mélange frigorigène R134a/R290**

A l'état de la vapeur surchauffée et liquide sous pression, les valeurs obtenus par le calcul prédictif en appliquant l'équation de PR/ UNIFAC présente une légère déviation à celles données par le logiciel Refprop à l'état de la vapeur surchauffée pour une température de surchauffée de 283 K.

Mais pour les états du liquide sous refroidis les valeurs de l'enthalpie massique sont très proches à celles du logiciel REFPROP 7.0 NIST.



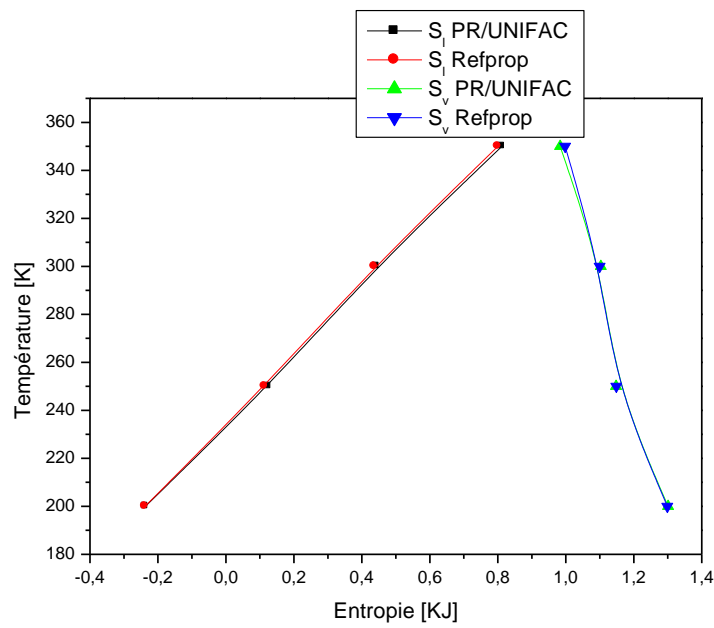
**Figure 4.15 : représentation de la courbe de l'enthalpie Liquide sous pression et du vapeur surchauffée pour le mélange frigorigène R134a/R290**

### 3-2) Entropie massique (saturation)

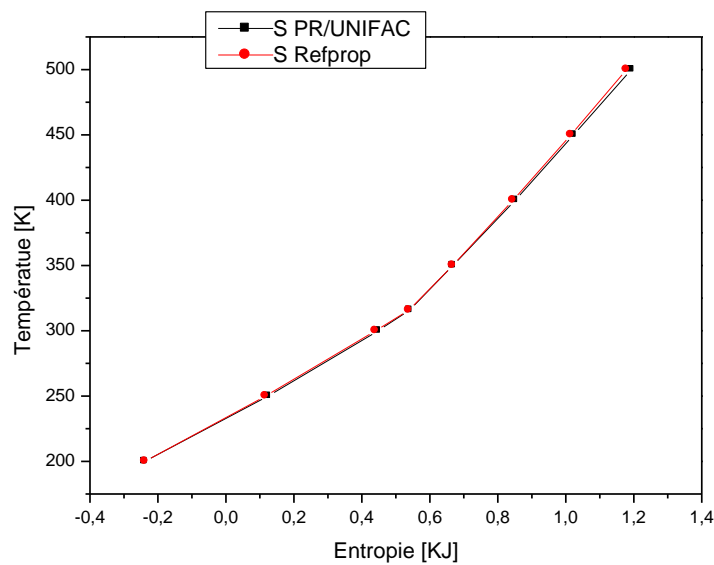
Les résultats obtenus par l'application de l'équation PR et le modèle contribution de groupes UNIFAC, les valeurs données par le logiciel thermodynamique Refprop 7.0 NIST. La courbe de vapeur saturée s'écarte légèrement à celle donnée par Refprop 7.0 NIST entre l'intervalle de [300 à 340 K].

La courbe de liquide saturée se converge d'une façon meilleure avec la courbe tracée par le logiciel Refprop7.0 NIST.

Pour l'état de liquide sous pression et de la vapeur surchauffée les valeurs d'entropie massique prédite par PR/ UNIFAC sont égale à celle donnée par Refprop 7.0 avec un léger écart dans les valeurs de la vapeur surchauffée du mélange R134a/R290.

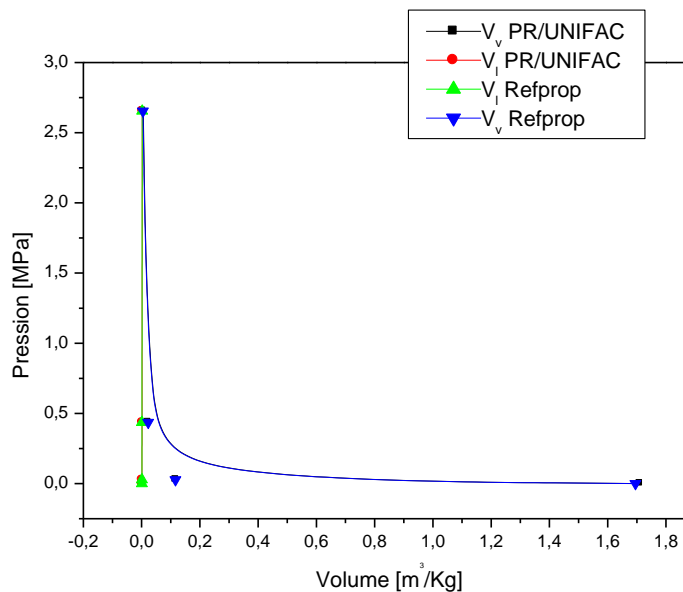


**Figure 4.16 : représentation de la courbe de saturation ( $t = t(s)$ ) pour le mélange frigorigène R134a/R290.**



**Figure 4.17 : représentation de la courbe de l' entropie Liquide sous pression et du vapeur surchauffée pour le mélange frigorigène R134a/R290.**

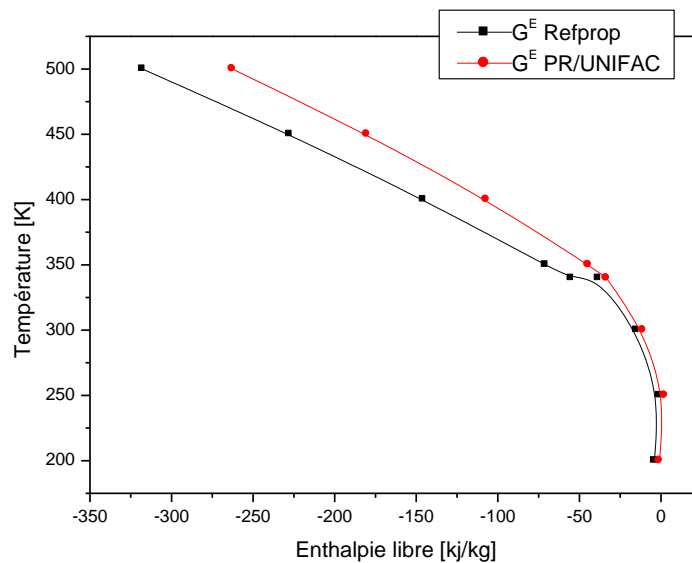
### 3-3) Volume massique



**Figure 4.18 : représentation de la courbe du volume massique a l'état de saturation pour le mélange R134a/R290.**

Nous remarquons que l'écart entre les valeurs du volume massique à la pression de saturation obtenus par PR et celles donnée par refpro7.0 est inférieur a 3 % sur un intervalle de pression allant jusqu' a 0.5 (MPa), à l'état de la vapeur surchauffée l'écart devient plus petit qu'à l'état de saturation.

Mais à l'état du liquide sous pression et à la pression de saturation (à la température de sous refroidissement), les valeurs obtenus par l'équation de PR/UNIFAC, sont égale à celle donnée par le logiciel Refprop 7.0 NIST .



**Figure 4.19 : représentation de la courbe de l'énergie de Gibbs en fonction de la température donnée par refprop comparée avec celle du PR.**

Nous remarquons par une analyse simple de la courbe de l'énergie de Gibbs figure (4.19), que l'écart entre les valeurs du dernier prévoit par l'équation du PR associée avec le modèle de solution contribution de groupe UNIFAC est presque identique à celles donnée par Refprop 7.0 dans l'intervalle des températures allant jusqu'à la température critique  $T_C = 374.14$  K, mais l'écart se devient très important au delà de cette température.

#### **4) Analyse du fluide frigorigène R277ea :**

Nous allons analyser le réfrigérant 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane dont le code ASHRAE est R277ea .

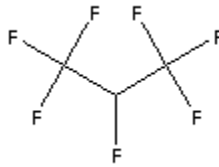
Le R277era est principalement utilisé comme propulseur pour les aérosols (aérosols, pharmaceutique) et comme agent d'extinction des feux. Le HFC-227ea trouve son utilisation dans les systèmes de suppression de feu, dans le traitement de données, les équipements de télécommunication et dans la protection de liquides inflammables et gaz.

Le HFC-227ea ne contient aucun chlore ou des atomes de brome, donc ne présentant aucun effet d'épuisement d'ozone, mais son potentiel de réchauffement climatique est tout à fait haut.

Sa durée de vie atmosphérique est rapprochée entre 31 et 42 ans. Il ne laisse aucun résidu ou des dépôts huileux et peut être enlevé par ventilation.

- Formule : C<sub>3</sub>HF<sub>7</sub>
- Masse moléculaire : 170.0289
- IUPAC International Chemical Identifier

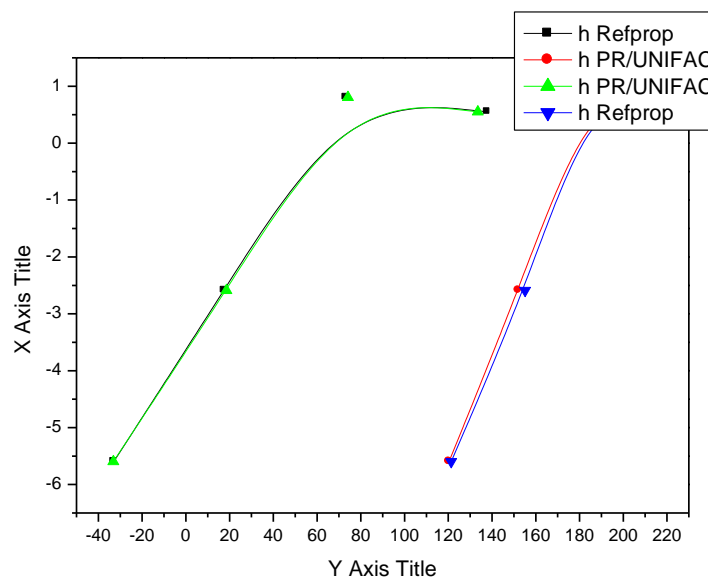
- InChI=1/C3HF7/c4-1(2(5,6)7)3(8,9)10/h1H
- CAS Registry Number: 431-89-0
- structure chimique :



#### 4-1) Enthalpie massique (Etat de la saturation)

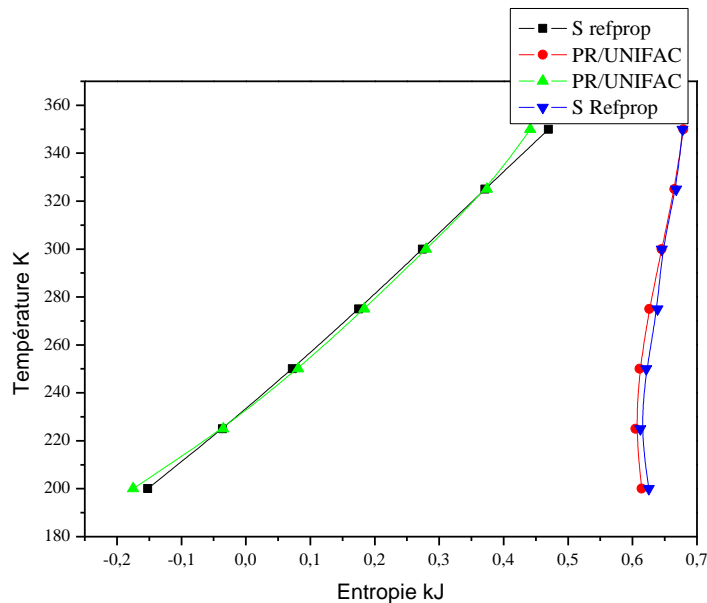
En analysant la courbe suivant figure (4.20) on peut constater que les valeurs de l'enthalpie du saturation liquide et vapeur calculée par l'équation PR/UNIFAC sont très proches à celle obtenus par le logiciel thermodynamique Refprop 7.0 NIST à les mêmes valeurs de la pression de saturation qui prouve que la prédiction de l'enthalpie par l'équation PR et le modèle de contribution des groupes UNIFAC montre une efficacité importante.

À l'état de liquide sous pression et même à l'état du vapeur surchauffée, les valeurs prévoie par l'équation PR aussi converge vers celles donnée par avec un petit écart de 0.13% allons sur l'intervalle du pressions élevées (9.1989 a13.506 [MPa]).



**Figure 4.20 : représentation de la courbe de saturation ( $\ln p = p(h)$ ) pour le fluide frigorigène R227ea.**

#### 4-2) Entropie massique (état de la saturation)



**Figure 4.21 : représentation de la courbe de saturation ( $T = T(S)$ ) pour le fluide frigorigène R227ea.**

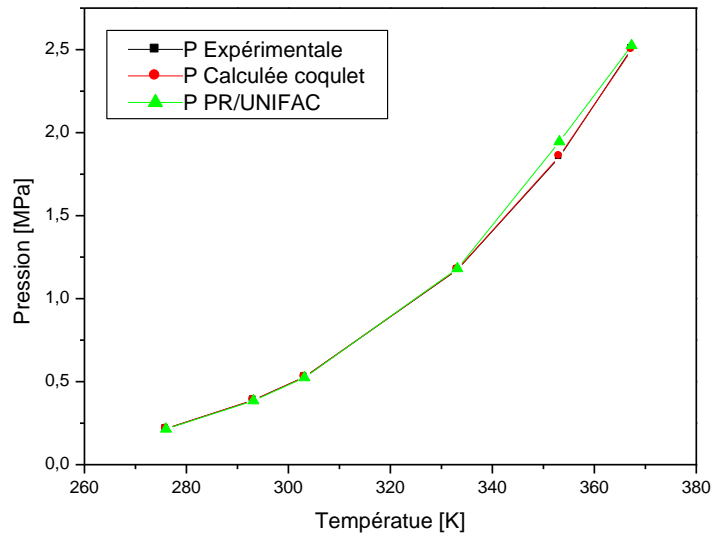
#### 4-3) Pression du vapeur

Coquelet [10] dans son étude (études et modélisation des fluides frigorigènes 2005), il a remesuré la tension de vapeur du R277ea (précision +0.001 ou -0.001 mPa), et ajustés les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copman associé avec l'équation de PR est avec une déviation relative de 0.06% avec un biais de -0.03%.

Donc nous avons validé notre résultats obtenus par le PR après l'excusions du programme aux mêmes valeurs de la température choisie par coquelet pour les mesure expérimentale et on obtient les tableaux suivant :

Température en (k)	P expérimentale (MPA)	P CALCULE COULET(MPA)	P CALCULE PR/UNIFAC(MPA)
276.01	0.217	0.217	0.2143
293.15	0.389	0.389	0.3849
303.15	0.528	0.528	0.5238
333.15	1.176	1.175	1.175
353.15	1.858	1.852	1.866
367.30	2.499	2.505	2.517

**Tableau 4.2: comparative des valeurs de pression du vapeur, expérimentales et celles calculée par PR**



**Figure 4.22 : représentation des valeurs du pression de vapeur expérimentale obtenus par coquelet[9] comparer avec celle donnée par notre calcul.**

Les valeurs de la tension du vapeur obtenus par l'équation du PR sont égales à celles obtenus expérimentalement par coquelet [9], et celles aussi donnée par le logiciel thermodynamique Refprop 7.0, qui prouve que l'équation PR avec le modèle UNIFAC prédit la tension du vapeur avec satisfaction.

#### **4-4) Fugacité et facteur de compressibilité du fluide frigorigène R227ea**

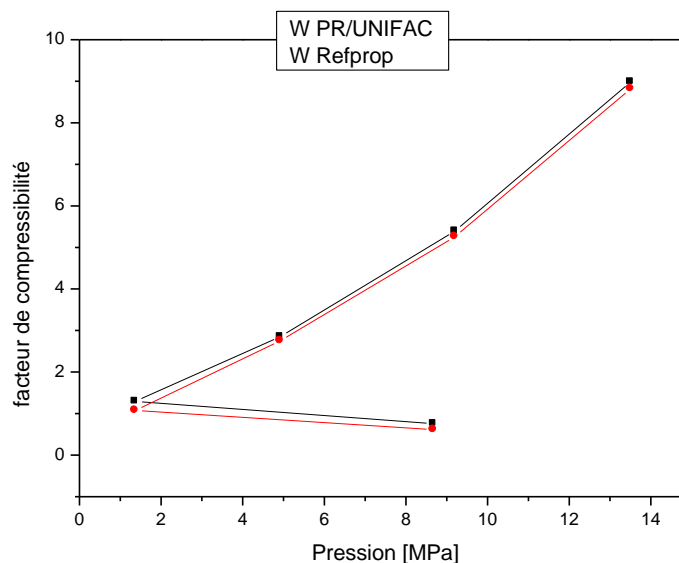
Température en (K)	Pression (MPa)	Fugacité (MPa)		Z Facteur de compressibilité	
		calculée	refprop	calculée	refprop
300	8.6731	.6134	0,75702	0.7374	0,84459
350	1.364	1.074	1,2929	.3931	0,11385
400	4.9226	2.750	2,8514	.3361	0,35952
450	9.1989	5.257	5,3937	.5937	0,59719
500	13.506	8.820	8,9838	.6214	0,78914

**Tableau4.3 : fugacité, facteur de compressibilité obtenu par l'équation PR/UNIFAC comparée avec Refprop.**

Pour analyser ces valeurs obtenues par l'équation de PR UNIFAC avec celle obtenus par le logiciel refprop7.0 NIST, on doit représenter dans une courbe  $z=z(p)$  et  $fug=fug(p)$  voir fig. (4.23) et (4.24).

#### 4-5) Facteur de compressibilité

L'écart entre les valeurs obtenus par l'équation de PR/UNIFAC est très important à des pressions basse de saturation, mais l'écart deviens minimum lorsque la pression augmente à partir du  $P=4.9226$  à  $T=400^{\circ}\text{C}$  donc l'équation de PR prédit le facteur de compressibilité avec insuffisance à  $p$  inférieur de 4 MPa.



**Figure 4.23 : Représentation de la courbe du facteur de compressibilité  $W$  en fonction pression  $p$**

### 5) Comparaison des performances des mélanges étudiée

Les performances d'un système tritherme à ejecto-compresseur dépendent essentiellement de deux entités physiques :

- le taux d'entraînement de l'éjecteur d'une part,
- les caractéristiques enthalpiques du fluide aux différents points du cycle d'autre part.

ces deux facteur physiques sont elles-mêmes fonction des niveaux de température du fluide frigorigène donc des caractéristiques des sources ou du fluide caloporteur correspondant si on intègre au système les différents échangeurs : bouilleur, condenseur, évaporateur.

### 5-1) Etude de l'influence de la nature des fluides frigorigènes sur le C.O.P d'une machine frigorifique tritherme à ejecto-compression

Les études théoriques et expérimentales qui ont été réalisées sur cette machine au Centre de Thermique de l'INSA de Lyon [11], ont permis de comparer les mélanges frigorigènes étudiés, Nous allons considérer une machine frigorifique tritherme à ejecto-compression permettant de maintenir une température extérieure constante de sources fixées respectivement à 333 K, 303K, et 288 K, Dans le but de choisir le fluide optimal réalisant une efficacité maximale, en se basant sur les travaux de WORK et al[15], MIZRAHI et al[11], ont fait une étude comparative de différents fluides utilisant la relation empirique suivante:

$$U = \left(\frac{3.7}{r} - 0.507\right) \left(\frac{1}{\xi}\right)^{0.85} \quad 4.67$$

### 5-2) Calcul du coefficient de performance

Les surchauffes moyennes au bouilleur,  $\Delta T_B$ , varient d'un fluide à l'autre et dépendent de la forme des isentropes de la vapeur surchauffée par rapport à la courbe de rosée, pour cette raison on prend des différentes surchauffes  $\Delta T_B$  correspond à chaque fluide.

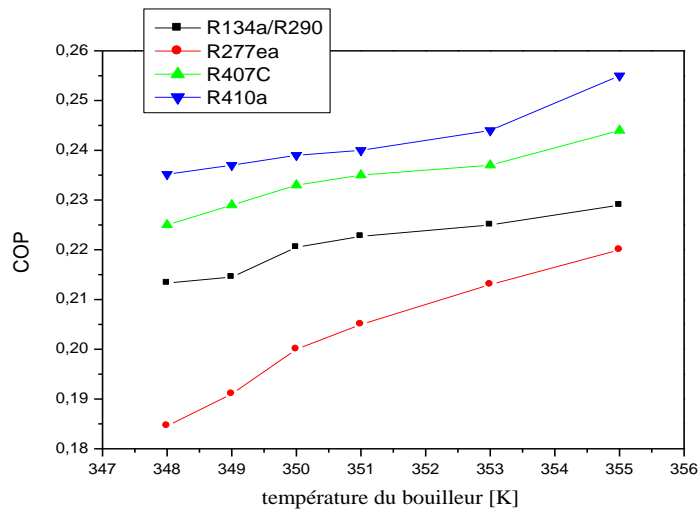
En fixe les températures du condenseur et de l'évaporateur est en calculons le coefficient de la performance chaque mélanges étudiés en fonctions des valeurs des températures moyennes du bouilleur et à différentes température de la bouilleur et même chose pour le condenseur et l'évaporateur.

À chaque fois en gardent la température de deux source constantes et on varie la température d'une seule source, Donc en résumé les résultats obtenus dans les tableaux et les graphes qui suivent :

- les températures du condenseur et de l'évaporateur constantes :  $[T_c=35^\circ\text{C}, T_E=10^\circ\text{C}]$ .

$\Delta T_B$ (K)	10	8	27	3
cop ( $T_B$ )	R134a/290	R277ea	R407c	R410a
	0.21333	0.1846	0.225	0.2352
	0.2145	0.1910	0.229	0.237
	0.2205	0.200	0.233	0.239
	0.2227	0.205	0.235	0.240
	0.225	0.213	0.237	0.244
	0.229	0.220	0.244	0.255

**Tableau4.5: Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température du bouilleur.**



**Figure 4.24 : Représentation de la courbe du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température du bouilleur.**

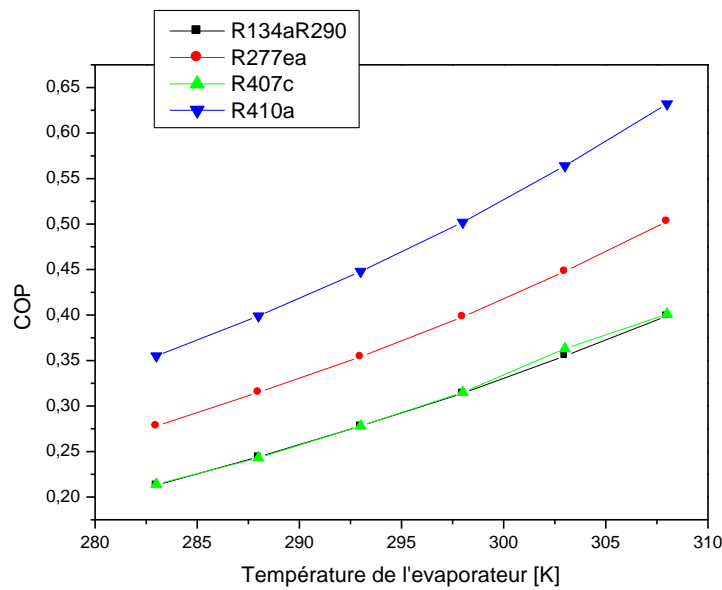
Pour la variation de coefficient de performance en fonction de la température du bouilleur, on constate que le COP augmente avec l'augmentation de la température du bouilleur, Ainsi, pour une variation du COP.

Le mélange R410a donne des performances majeures avec le mélange R407c sur tous sur la plage de la température (350 K à 360 K).

- les températures du condenseur et du bouilleur constantes :  $T_B=75\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c=35\text{ }^\circ\text{C}$ .

cop ( $T_E$ )	R134a/290	R277ea	R407c	R410a
	0.2132	0.278	0.214	0.355
	0.244	0.315	0.243	0.399
	0.278	0.354	0.278	0.448
	0.314	0.398	0.315	0.502
	0.355	0.448	0.363	0.564
	0.399	0.503	0.401	0.632

**Tableau4.5: Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur.**



**Figure 4.25 : représentation de la courbe du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur.**

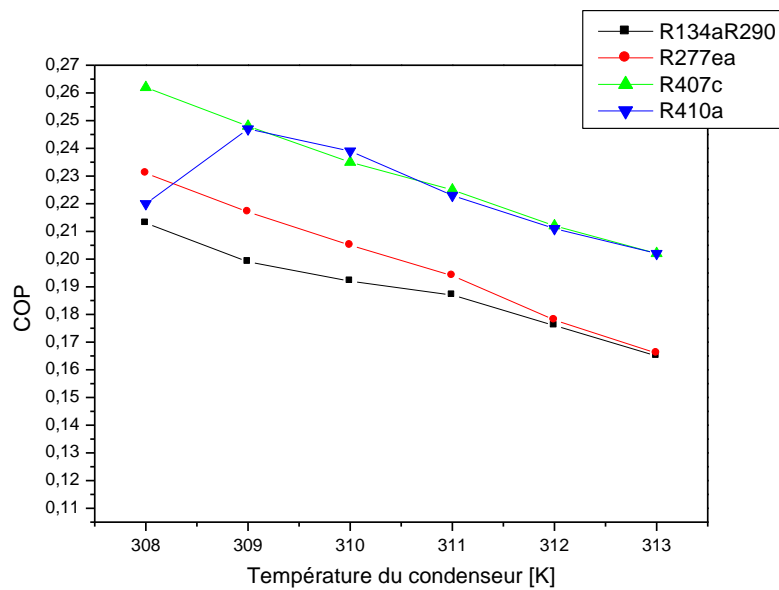
On constate que le COP augmente avec l'augmentation de la température de l'évaporateur, et le mélange R410a donne des performances majeures avec le mélange R407c sur tous sur la plage de la température (290 à 320K).

Les deux mélanges R277ea et R134a/R 290, Donne les mêmes valeurs de cop, puisque il contient des hydrocarbures purs avec des quantités importante.

- les températures de l'évaporateur et du bouilleur constantes :  
 ( $T_E=10^\circ\text{C}$ ,  $T_B=75^\circ\text{C}$ ).

cop ( $T_C$ )	R134a/290	R277ea	R407c	R410a
	0.213	0.231	0.262	0.220
	0.199	0.217	0.248	0.207
	0.192	0.205	0.235	0.194
	0.187	0.194	0.215	0.224
	0.176	0.118	0.212	0.212
	0.165	0.136	0.202	0.202

**Tableau4.6: Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température du condenseur.**



***Figure 4.25 : représentation de la courbe du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température du condenseur.***

À partir des courbes de la variation du coefficient de performance on peut constater que les valeurs de COP diminuent avec l'augmentation de la température du condenseur, et le mélange R410a est le meilleur fluide surtout dans l'intervalle ( $T_C=35^\circ\text{C}$  et  $T_C=60^\circ\text{C}$ ).

## *Conclusion*

La prédiction des propriétés volumétriques et thermodynamiques des mélanges frigorigènes par l'application de l'équation du PENG ROBISON et le modèle UNIFAC contribution de groupes, nous permettant de déduire que :

Les équations d'état, pourvues de règles de mélange appropriées, permettent l'évaluation précise d'équilibre Liquide-Vapeur.

- Les équations d'état offrent une vue cohérente à forte pression, ou en présence de substances « incondensables ».
- Les règles de mélange classiques (conventionnelles) conviennent pour les systèmes non polaires.
- Les règles de mélange plus élaborées permettant de modéliser les systèmes moins idéaux.

L'équation PR/UNIFAC prédit les pressions de vapeur saturante avec une précision inférieure à 1% pour des pressions des corps purs inf à 1.5 MPa, Et donne des résultats plus proches des résultats expérimentaux. Aussi donne une précision inférieure à 3% pour des pressions des mélanges inf à 10 MPa.

Le calcul donne une meilleure prédiction de  $V$ , et aussi une bonne prédiction des tensions de vapeur et du volume excessif.

L'équation PR est généralement utilisée pour des composés polaires aussi pour l'hydrocarbure, et elle donne aussi des résultats très proches des résultats expérimentaux.

L'équation PR représente aussi bien et un peu mieux et améliorer la prévision de la densité liquide, ou en trouve 3% d'écart pour des températures réduites inf à 0.65 et de 15% au voisinage du point critique.

Pour la variation de coefficient de performance en fonction de la température du bouilleur on constate que le COP augmente avec l'augmentation de la température du bouilleur, Ainsi, pour une variation du COP, on observe un accroissement de ce dernier avec l'augmentation de la température d'évaporation et ça c'est logique parce que la température de l'évaporateur devienne proche de la température du condenseur et donc on n'a pas besoin d'une grande quantité de chaleur fournie par le bouilleur. à des températures inférieures à 6°C.

Le propane est le meilleur fluide (utilisation dans le domaine de réfrigération), par contre à des températures supérieures à la température indiquée le R410a est le meilleur fluide. Et on voit aussi que les performances du système en fonction des fluides étudié sont très proches les uns des autres.

Ces résultats nous permettant de conclure qu'il vaut mieux augmenter la température de la source froide qu'augmenter la température de la source chaude afin d'atteindre des valeurs du COP plus élevées.

Pour les fluides à pression fortement supérieure au R22 tels que le R410a ils nécessitent de profonde modification de l'installation. De plus la température critique de ce fluide, est très faible ce qui se traduit par des coefficients de performance qui se dégradent rapidement, par contre les fluides naturels tels que le propane, le R277ea et l'ammoniac sont d'excellents fluides frigorigènes ,ayant des performances élevées et une excellent compatibilité avec les huiles utilisée actuellement dans les compresseurs ,leurs inconvénient majeur réside dans leur toxicité .

## ***6) Perspectives et études futur***

Par la suite, il est intéressant de poursuivre ce travail selon les axes suivant :

- continuant l'étude du système de fluides frigorigènes, incluant le R277ea avec des fluides naturel comme l'ammoniac NH<sub>3</sub> et le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>, ainsi que les mélanges substituent de R22.
- faire une étude expérimentale de ces systèmes des fluides frigorigènes avec des techniques et des mesures, vus l'importance de la mesure pour l'industrie et le simuler avec les résultats obtenus par la modélisation de ces systèmes.
- étude comparative des performances des ces mélanges et des coefficients optimale d'entraînement de l'éjecteur et voir l'influence des ces mélange sur chaque éléments de la machine tritherme à ejecto-compression.

## *Bibliographie*

1. **A. H. Mohammadi, D. Richon**, Thermodynamic model for predicting liquid water-hydrate equilibrium of the water-hydrocarbon system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1346-1350, (2008).
2. **A. H. Mohammadi, D. Richon**. Semi empirical method for determining water content of methane-rich hydrocarbon gas in equilibrium with gas hydrates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 451-458, (2008).
3. **A. H. Mohammadi, W. Afzal, D. Richon**. **Experimental** data and predictions of dissociation conditions for ethane and propane simple hydrates in the presence of distilled water and methane, ethane, propane and carbon dioxide simple hydrates in the presence of ethanol aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 73-76, (2008)
4. **W. Afzal, A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon**. Volumetric properties of (piperidine + water) binary system : measurements and modelling. *J. Chem. Thermodynamics.*, 40, 47-53 (2008)
5. **S. Mokraoui, C. Coquelet, A. Valtz, P. E. Hegel, D. Richon**. New solubility data of hydrocarbons in water and modeling concerning vapor-liquid-liquid binary systems . *Ind. Eng. Chem. Res.* , 46, 9257-9262, (2007).
6. **Wael. KHALIL**, développement d'un appareil automatisé de mesure simultanée d'équilibres de phase et propriétés volumétriques, exploitation des données volumétriques pour le calcul prédictif, thèse de doctorat (2006) page 11.34
7. **C. RAHAL**, **conception** d'une pompe à chaleur air/eau a haute efficacité énergétique pour la réhabilitation d'installations de chauffage existantes, thèse de doctorat (2006).
8. **Fabien. RIVOLLET**, étude des propriétés volumétriques (PVT), d'hydrocarbures légers (c1, c4), du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfure, thèse de doctorat (2005).
9. **Hadj. KHALIL MOHAMED KAMEL**, application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des nitriles et pour la prédiction des azéotropes thèse de doctorat (2004)
10. **Christophe. Coquelet**. Etude des fluides frigorigènes, mesures et modélisation, thèse de doctorat (2003)

11. **Nahdi. E.** Etude paramétrique expérimentale des caractéristiques du système tritherme a éjecteur 1989
12. **Dorantes. R.** Performance théoriques et expérimentales d'une machine frigorifique tritherme a ejecto-compression. Influence de la nature du fluide de travail. Analyses énergétique et exégétique.1992
13. **Paliwoda.A.** experimental study on low-grade heat and solar energy operated halocarbon vapour-jet refrigerant systems.1968
14. **Selvaraju.A, Mani. A.** Analysis of an ejector with environment friendly refrigerants 2003 Elsevier Ltd
15. **Candel. S.** Mécanique des fluides (cours) DUNOD 1995. p215, 216, 218, 236, 237, 238
16. **Chunnanond. K, Aphornratana. S.** Ejector: applications in refrigeration technology 2003 Elsevier Ltd. P134, 137,139,140
17. **E.D. Rogdakis, G. k. Alexis.** Design and parametric investigation of an air-conditioning system. National technical University of Athens.1999 P220. 221, 222, 223
18. **Hamner. R.** An investigation of an ejector-compression refrigeration cycle and its applications to heating, cooling and energy conservation. The University of Alabama, PHD 1978, P28
19. **Boumaraf. L. Lallemand. A.** modélisation d'une machine de climatisation tritherme a ejecto-compresseur utilisant un mélange binaire de fluides frigorigènes.2005. P2.
20. Dutton. J. c. A theoretical and experimental investigation of the constant area, supersonic-supersonic ejector. AIAA journal 1982. VOL. 20, NO.10 P1393, 1394, 1395.
21. **Donaldson. C. D. Gravy. K. E.** Theoretical and experimental investigation of the compressible free mixing of two dissimilar gases. AIAA journal 1966. VOL4. NO. 11 P2018, 2019.
22. **Berkoune. A.** Aide mémoire de mécanique des fluides. Office des publications universitaires 2002. P149. 150. 151. 152, 153.
23. **Dutton. J. c. Carroll. B. F.** Optimal supersonic Ejector Designs. Journal of fluids engineering. 1986. VIL. 108. p 416.
24. Coulomb. D. le rôle du secteur du froid dans l'atténuation du réchauffement planétaire. Institut international du froid .2004 P2.3.4

25. **Hussels. U. drewes. K.** comparative analysis of the potential risks of alternatives refrigerants for Ac systems in automobiles. www.Risa.de
26. **Chunnanond. K. Aphornratana. S.** An experimental investigation of stream ejector refrigeration: the analysis of the pressure profile along the ejector. 2003. Elsevier p312.313.314
27. **Alexis. G. k.** Exergy analysis of ejector-refrigeration cycle using water as working fluid international journal of energy research 2005, p96. 97, 98, 99, 100.
28. **Chitour. C.** Raffinage tome 2 Office des publications universitaires 1998 P147. 148,149.150
29. **Chitour. C.** Raffinage tome 3. Office des publications universitaires 1999. P126. 127.
30. ASHRAE HANDBOOK 1981.P17.113, 17.115
31. **Khetib. Y.** Conception des substituts aux CFC's et HCFC's par méthode de contribution de groupes et modélisation hydrodynamique de leur utilisation dans une machine a ejecto-compresseur thèse de doctorat 1994.P19, 20, 21, 22, 23, 24.
32. <http://www.thermoptim.org/sections/bases-thermodynamique>
33. [www.iifir.org/1frdossiers.html#4salam](http://www.iifir.org/1frdossiers.html#4salam)
34. [www.umd.edu](http://www.umd.edu), (Computer Methods in Chemical Engineering).
35. <http://energie.wallonie.be/energieplus/CDRom/Climatisation/concevoir/cliconcChoixFluideFrigo.htm>.
36. **lallemand. A.** turbomachine 1998. P G45, G46.
37. protocole de Kyoto a la convention-cadre des nations unies sur le changement climatique.
38. **T. Lira, J.R. Elliott,** Introductory Chemical Engineering Thermodynamics (livre).
39. **massih , mansoori,** propriétés physiques des mélanges frigorigènes(1983).

# ANNEXE 1

## Annexe 1

*Les coefficients de correction pour le calcul de l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre des gaz réels*

réfrigérant	R134a	R124	R134	R142b	R32	R123	R143a	R141b	R152a
Cf	4727.1	14.444	12.331	11.773	3120.2	6703.4	11..12	5923.8	3858.2
Cs	19.458	24.618	19.123	19.123	12.956	26.228	16.232	22.036	15.032

*Tableau 1 : Les coefficients de correction pour le calcul de l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre des gaz réels.*

*Les paramètres numériques pour le calcul des capacités thermique molaire a pression constante Cp*

réfrigérant	R134a	R407C	R404a	R152a	R409b
A0	1.94006	36.87734			
A1	0.258531	0.01836637			
A2	-1.29665.10 <sup>-5</sup>	6.375489.10 <sup>-4</sup>			
A3	0	-1.42007.10 <sup>-6</sup>			
A4	0	1.370568.10 <sup>-9</sup>			

*Tableau 2 : Les paramètres numériques pour le calcul des capacités thermique molaire a pression constante Cp.*

*Les paramètres numériques pour l'estimation de la capacité thermique molaire à volume constante.*

a)Unité : cv [kJ/kg.k]

fluide	A0	A1	A2	A3	A4
R123	-5.397695	3.27557-02	6.35809-05	4.34007-8	6.6722145-4
R134a	3.154356	-1.650654-02	4.353378-05	3.7544497-8	3.0231891-4

b)Unité : cv[kj/kg.k].0.23901.

fluide	A0	A1	A2	A3	A4
R22					
R32	4.30992	-6.1665.10 <sup>-3</sup>	0	3.9860310 <sup>-5</sup>	-3.1983.10 <sup>-8</sup>
R125	3.2706	3.47063.10 <sup>-2</sup>	0	-3.6054. 10 <sup>-5</sup>	3.241.10 <sup>-8</sup>

*Tableau3 : Les paramètres numériques pour l'estimation de la capacité thermique molaire à volume constante.*

***Les paramètres numériques pour l'estimation de la tension de vapeur :***

réfrigérant	R22	R23	R123	R125	R134	R134a	R142b	R143b	R152a
A1	-7.0355	-7.2888	-7.599	-7.4662	-7.174	-7.589	-7.040	-6.924	-7.469
A2	1.45976	1.44795	3.0970	1.43843	0.7422	1.46678	1.115	0.4114	1.9076
A3	-1.8120	-3.1329	-3.014	-3.7247	-3.308	-3.5711	-3.571	-4.532	-2.627
A4	-2.9644	0	-0.864	0	0	0	0	0	0
B1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
B3	2.5	3	2	3	3.5	3	3.5	4.5	2.5
B4	5	0	3	0	0	0	0	0	0

*Tableau4 : Les paramètres numériques pour l'estimation de la tension de vapeur.*

***Les paramètres pour le calcul de la densité de liquide saturé :***

réfrigérant	R32	R125	R134	R134a	R143a	R152a	R123	R124	R141b
$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )	424	568	536	508	434	368	555	566	460
Tc (k)	351.255	339.165	391.74	374.3	346.25	386.44	456.86	395.35	480
F5	1.77697	0	-3.014	0	0	-0.4648	0	0	0
F4	-1.5298	0.97421	1.0885	0	2.5288	1.1538	0	0	0
F3	1.01116	-1.5723	-3.011	0	-3.873	0.18307	0.54618	0	0
F2	1.38853	1.96371	2.8310	0.4403	3.4358	-0.0824	-0.1595	0.8089	0.5078
F1	1.47107	1.4055	1.9266	2.451	1.0600	1.9992	2.35049	1.853	2.262
C5	3	0	0	0	0	1.3915	0	0	0
C4	4-mars	4-mars	1.34	0	4-mars	1	0	0	0
C3	1	1	0.85	0	1	0.8915	1.3	0	0
C2	2-mars	2-mars	0.75	1.6	2-mars	0.838	0.6	0.897	1.6
C1	0.3	0.3	0.347	0.38	0.3	0.338	0.375	0.33	0.38

*Tableau5 : Les paramètres pour le calcul de la densité de liquide saturé.*

<b>GROUPE</b>	<b>NOME Group d'alcane</b>	<b>Rk</b>	<b>Qk</b>	<b>groupement</b>
<b>1A</b>	Fin, chaine d'hydr	0.9011	0.848	CH <sub>3</sub>
<b>1B</b>	Moyenne gr d'hydr	0.6744	0.540	CH <sub>2</sub>
<b>1C</b>	Moyenne gr d'hydr	0.4469	0.228	CH
<b>4A</b>	Cas générale	1.0396	0.660	ACCH <sub>2</sub>
<b>4B</b>	Groupe toluène	1.2663	0.968	ACCH <sub>3</sub>
<b>5A</b>	Cas générale	1.2044	1.124	COH
<b>5B</b>	méthanol	1.4311	1.432	MCOH
<b>5C</b>	Alcool secondaire			CHOH

*Tableaux 6 : groupes fonctionnelles de la Méthode UNIFAC.*

<b>Frigorigène</b>	<b>Composition (formule)</b>	<b>Point d'ébullition normale °C</b>	<b>Glissement K</b>	<b>Température critique °C</b>	<b>GWP</b>	<b>Classement de sécurité</b>
R-134a *	CH <sub>2</sub> F.CF <sub>3</sub>	-26	0,0	101	1300	A1
R-413A	R-134a.218/600a	-35	6,9	101	1900	A1/A2
R-404A	R-143a/125/134a	-47	0,7	73	3800	A1/A1
R-507A	R-143a/125	-47	0,0	71	3900	A1
R-407C *	R-32/125/134a	-44	7,4	87	1700	A1/A1
R-417A	R-125/134a/600	-43	5,6	90	2200	A1/A1
R-410A *	R-32/125	-51	0,2	72	2000	A1/A1
R-717	NH <sub>3</sub>	-33	0,0	133	0	B2
R-600a	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-12	0,0	135	20	A3
R-290	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42	0,0	97	20	A3
R-1270	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-48	0,0	92	20	A3
R-744	CO <sub>2</sub>	-57 <sup>1</sup>	0,0	31	1	A1
R-717	NH <sub>3</sub>	-33	0,0	133	0	B2
R-508	R-23/116	-86	0,0	13	12 000	A1

<sup>1</sup> Point triple

\* Source: PNUE, 2002 Report of the Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pump Technical Options

*Tableau7 : Frigorigènes à ODP nul actuellement utilisés.*

**Résultat obtenus par le logiciel refprop7.0 /NIST/ comparée avec celles obtenus par l'application de l'équation de PR/ UNIFAC :**

Fluide frigorigène 1 : R134a/R290 a 65%/35%.

Fluide frigorigène 2 : R277ea.

Fluide frigorigène 3 : R410a.

Fluide frigorigène 4 : R407c.

**Mélange frigorigène (R407c) R32/R125/R134a, 23%/25%/52**

Température [K]	Pression de saturation [MPa]	volume Vapeur cm3/mol	volume Liquide cm3/mol	Fugacité du vapeur [MPa]	Fugacité de liquide [MPa]
200.00	.5724E-03	.29040E+07	56.11	.5722E-03	.5722E-03
350.00	3.575	435.25	, 115.5	2.466	2.466
250.00	.4819E-01	42482.	60.75	.4748E-01	.4749E-01
270.00	.1583	13630.	63.80	.1524	.1524
300.00	.6460	3412.3	71.04	.5783	.5783
320.00	1.378	1526.6	79.61	1.138	1.138

*Tableau 4.3: Pression de la saturation obtenue par l'équation PR/UNIFAC.*

Température [K]	200.00	250.00	300.00	350.00	400.00	450.00	500.00
Pression [MPa]	.1955	.2478	1.243	3.906	11.69	20.56	29.51
Volume du vapeur [CM3/MOL]	7348.	7705.	1498.	111.8	160.0	153.8	148.9
Volume du liquide [CM3/MOL]	56.0240	60.7373	70.8211	-----	-----	-----	-----
Z vapeur	.8639	.9186	.7465	.1501	.5626	.5626	1.0567
Z liquide	.6587E-02	.7241E-02	.3528E-01	-----	-----	-----	-----
PHI vapeur	.8809	.9245	.7990	.6396	.5661	.6914	.8705
PHI liquide	.2946E-02	.1928	.4734	-----	-----	-----	-----
Fugacité du vapeur [MPa]	.1722	.2291	.9928	2.498	6.618	14.21	25.69
Fugacité du liquide [MPa]	.5759E-03	.4776E-01	.5882	-----	-----	-----	-----

*Tableau 8 : Fugacité et facteur de compressibilité obtenus par l'équation PR/UNIFAC.*

**Calcul d'entropie, enthalpie et énergie interne pour le mélange frigorigène R407c**

<b>température [K]</b>	200.00	250.00	300.00	350.00	400.00	450.00	500.00
<b>Pression [MPa]</b>	.19550	.24797	1.2426	3.9059	11.690	20.559	29.510
<b>Enthalpie du vapeur H [J/mol/K]</b>	-.61930E+07	-.36399E+07	.16368E+06	.54557E+07	.12522E+08	.21587E+08	.32904E+08
<b>Enthalpie du liquide H [J/mol/K]</b>	-.62316E+07	-.36731E+07	.13842E+06	-----	-----	-----	-----
<b>Entropie de vapeur S [J/mol]</b>	-24553.	-13254.	528.33	16776.	35591.	56891.	80692.
<b>Entropie du liquide S [J/mol]</b>	-24698.	-13374.	448.47	-----	-----	-----	-----
<b>Energie interne U du vapeur [J/mol]</b>	-.61944E+07	-.36418E+07	.16182E+06	.54553E+07	.12521E+08	.21584E+08	.32900E+08
<b>Energie interne U du liquide [J/mol]</b>	-.62316E+07	-.36731E+07	.13833E+06	-----	-----	-----	-----
<b>Fugacité du vapeur [MPa]</b>	.17221	.22924	.99278	2.4980	6.6176	14.214	14.214
<b>Fugacité du liquide [MPa]</b>	.57592E-03	.47763E-01	.58821	-----	-----	-----	-----

*Tableau 9 : Enthalpie, entropie et énergie interne obtenus par l'équation PR/UNIFAC.*

**Comparaison d'entropie, enthalpie, pression du vapeur et volume pour le mélange frigorigène R407c avec les résultats obtenus par perfprop7.0 :**

**Propriétés thermodynamiques :**

température [K]	200.00		250.00		300.00		350.00 T sup^tc	
	Prog.f or	Refprop	Prog.for	refprop	Prog.for	refprop	Prog.for	refprop
<b>Volume du vapeur [m3/kg]</b>	1.6720	1,6721	0.12112	0,12013	0.02533	0,021615	0.004655	0,0046053
<b>Volume du liquide [m3/kg]</b>	56.0240	62,329	60.7373	70.822	90.8211	93,423	----	184,34
<b>Entropie S du vapeur [KJ]</b>	1.1522	1,1489	1.3254	1,019	0.9528	0,95665	0.8522	0,8699

<b>Entropie S du liquide</b> [KJ]	- 0.1698	- 0,1954	0.1012	0,091817	0.448	0,3478	-----	0,61807
<b>Fugacité du vapeur</b> [MPa]	0.0045 4	0,0043 257	0.06822	0,068605	0.36278	0,35984	2.4980	1,1078
<b>Fugacité du vapeur</b> [MPa]	0.0121	0,0117 4	0.1230	0,12906	0.58821	0,5375	-----	1,3031
<b>Enthalpie H vap</b> [KJ/kg]	223.04	221,06	250.44	250,81	275.66	274,23	272.45	271,86
<b>Enthalpie H LIQ</b> [KJ/kg]	- 43.524	- 42,329	23.55	22,27	96.33	93,423	----- T sup a Tc	184,34

*Tableau 10 : Représentation des propriétés thermodynamique des mélanges frigorigènes R407C obtenus par PR et celle donnée par refprop 7.0.*

**Propriétés physiques de transport :**

température [K]	360		400		450		500	
	calcul	Refprop	calcul	refprop	calcul	refprop	calcul	refprop
<b>conduction thermique</b> [mW/m-K]	55.01	54,926	53.141	53,141	55.777	55,691	59.054	59,064
<b>Viscosité</b> [uPa-s]	52.30	52,753	53.754	53,753	55.896	55,49	57.654	57,558
<b>Tension de surface</b> [N/m]	0.0233 25	0,02303 6	0.014366	0,01436 8	0.006684	0,006684 2	0.00065 54	0,00065 532

*Tableau 11 : Représentation des propriétés thermo-physique des mélanges frigorigènes R407C.*

**Mélange des Fluides frigorigènes(R410a) R32/R125 50%/50%**

**Calcul de la pression de saturation pour la phase liquide et vapeur :**

Température [K]	Pression de saturation [MPa]	volume Vapeur cm <sup>3</sup> /mol	volume Liquide cm <sup>3</sup> /mol	Fugacité du vapeur [MPa]	Fugacité de liquide [MPa]
200.00	.1659E-02	.10016E+07	52.54	.1657E-02	.1657E-02
220.00	.1160E-01	.15702E+06	54.20	.1154E-01	.1154E-01
250.00	.1020	19842.	57.79	.9931E-01	.9931E-01
270.00	.3076	6831.7	61.41	.2891	.2891
300.00	1.143	1798.1	70.82	.9699	.9699
320.00	2.331	787.20	84.05	1.777	1.778

*Tableau 12 : Représentation de la pression de saturation.*

**Calcul de la fugacité (coefficient d'activité) :**

Température k	200.00	250.00	300.00	350.00	400.00	450.00	500.00
Pression [MPa]	.2960 <sup>E</sup> -01	.3552	1.733	6.127	16.24	26.75	37.24
Volume du vapeur CM3/MOL	.5530 <sup>E</sup> +05	5273.	1006.	148.4	139.9	134.0	129.7
Volume du liquide CM3/MOL	52.5112	57.7666	70.4784	-----	-----	-----	-----
Z vapeur	.9845	.9012	.6991	.3124	.6830	.9581	1.1624
Z liquide	.9348 <sup>E</sup> -03	.9873 <sup>E</sup> -02	.4898 <sup>E</sup> -01	-----	-----	-----	-----
PHI vapeur	.9847	.9098	.7709	.5865	.5918	.7600	.9699
PHI liquide	.5603 <sup>E</sup> -01	.2815	.5690	-----	-----	-----	-----
Fugacité du vapeur [MPa]	.2915 <sup>E</sup> -01	.3232	1.336	3.594	9.609	20.33	36.12
Fugacité du liquide [MPa]	.1659 <sup>E</sup> -02	.1000	.9863	-----	-----	-----	-----

*Tableau 13 : Fugacité et facteur de compressibilité obtenus par l'équation PR/UNIFAC mélange R410a.*

**Calcul d'entropie, enthalpie et énergie interne pour le mélange frigorigène R410a :**

température [K]	200.00	250.00	300.00	350.00	400.00	450.00	500.00
Pression [MPa]	.29600 E-01	.35522	1.7334	6.1270	16.752	26.752	37.243
Enthalpie vapeur H J/mol/K	-.61924 E+07	-.36401E+0 7	.16311E+0 6	.54611E+0 7	.12523E+ 08	.21588E+0 8	.32905E+0 8
Enthalpie liquide H J/mol/K	-.62289 E+07	-.36704E+0 7	.14156E+0 6	-----	-----	-----	-----
Entropie vapeur S J/mol	-24535.	-13257.	523.95	16789.	35589.	56890.	80691.
Entropie liquide S J/mol	-24693.	-13369.	454.67	-----	-----	-----	-----
Energie interne U du vapeur J/mol	-.61940 E+07	-.36419E+0 7	.16136E+0 6	.54602E+0 7	.12521E+ 08	.21584E+0 8	32900E+0 8
Energie interne U du liquide J/mol	-.62289 E+07	-.36704E+0 7	.14144E+0 6	-----	-----	-----	-----
Fugacité du vapeur [MPa]	.29148 E-01	.32317	1.3363	3.5937	9.8173	20.332	36.121
Fugacité du liquide [MPa]	16586 E-02	.10001	.98626	-----	-----	-----	-----

*Tableau 14 : Enthalpie, entropie et énergie interne obtenus par l'équation PR/UNIFAC mélange R410a.*

**Comparaison d'entropie, enthalpie, pression du vapeur et volume pour le mélange frigorigène R410a avec les résultats obtenus par perfprop7.0 :**

**Propriétés thermodynamique :**

Température [K]	200.00		250.00		300.00		350.00 T sup^tc	
	Prog.f or	Refpro p	Prog.for	refprop	Prog.for	refprop	Prog.for	refprop
Volume du vapeur [Cm3]	2.4122	2,4164	0.16907	0,16907	0.031033	0,031042	0.008100 3	0,008090 3
Volume du liquide [Cm3]	0.0006 77	0,0006 7875	0.00074 6	0,000746 83	0.000844 5	0,000847 08	0.00100	0,001045 6
Entropie S vapeur	1.0860	1,0866	0.965	0,965	0.91010	0,91202	0.86855	0,86859

J/mol								
<b>Entropie S liq</b> J/mol	-0.171	-0,172	0.07911	0,079619	0.2990	0,2993	0.51255	0,51257
<b>Fugacité vapeur</b> [MPa]	0.029148	0.029148	0.32317	0,32317	1.3366	1,3363	3.5933	3,5937
<b>Fugacité du liquide</b> [MPa]	0.01664	0.016586	0.10001	0,10001	0.98525	0,98626	-----	-----
<b>Enthalpie H vapeur</b> J/mol/K	210.23	210,23	238.03	238,03	260.12	262,41	277.2	275,1
<b>Enthalpie H liquide</b> J/mol/K	-35.22	-36,864	19.280	19,289	78.45	80,16	151.33	151,24

*Tableau15: les propriétés thermodynamiques du mélange R410a obtenus par PR/UNIFAC comparée avec celle donnée par refprop 7.0 NIST.*

**Propriétés physique du transport :**

Température [K]	360		400		450		500	
	calcul	Refprop	calcul	refprop	calcul	refprop	calcul	refprop
<b>Conduction thermique</b> (W/m.k)	*****	*****	45.55	46.63	49.200	49.233	53.555	52.783
<b>Viscosité</b> (cm2/s)	*****	*****	***** *	*****	*****	51.635	53.112	53.162
<b>Tension de surface</b> (N/m)	0.0232234	0,023239	0.015443	0,015565	0.008534	0,0085382	0.00244	0,0024869

*Tableau 16 : les propriétés physiques du mélange R410a obtenus analytiquement comparée Avec celle donnée par refprop 7.0 NIST.*



<b>Entropie de vapeur S J/mol</b>	-9.9249	-134.72	-119.60	-108.92	-101.28	-95.510	-92.682
<b>Entropie du liquide S J/mol</b>	-158.79	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<b>Energie interne U du vapeur J/mol</b>	-2211.6	-36431.	-32359	-29036.	-26319.	-23997	-22741.
<b>Energie interne U du liquide J/mol</b>	-41813.	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<b>Fugacité du vapeur MPA</b>	24112 E-03	0.30237	1.1974	13.272	71.243	238.77	422.42
<b>Fugacité du liquide MPA</b>	20261	-----	-----	-----	-----	-----	-----

*Tableau 19 : entropie, enthalpie et énergie interne obtenus par l'équation PR/UNIFAC.*

**Comparaison des valeurs d'entropie, pression du vapeur, enthalpie et volume pour le mélange frigorigène R277ea avec les résultats obtenus par perfprop 7.0**

**Propriétés thermodynamique :**

<b>Température K</b>	200.00		250.00		300.00		350.00 (Tc<T)	
	<b>simulation</b>	Prog.f or	Refprop	Prog.for	refprop	Prog.for	refprop	Prog.for
<b>Volume du vapeur cm3</b>	1.6854	1,6953	0.11663	0,11604	0.02801	0,022784	0.00478	0,0047118
<b>Volume liquide cm3</b>	0.00121	0,0010177	0.00152	0,0011352	0.00152	0,0013288	0.00208	0,0020257
<b>Entropie vap S J/mol</b>	1.3121	1,2987	1.1585	1,1485	1.122	1,0995	0.9993	0,99792
<b>Entropie du liq S J/mol</b>	-0.2421	-0,23812	0.115	0,11369	0.4522	0,43667	0.8010	0,80027
<b>Fugacité du vap [MPa]</b>	0.0067 0.0085	0,00765 0,00612	0.0895 0.11234	0,09761 0,12386	0.492 0.5695	0,43117 0,55579	1.0933 1.3914	1,0795 1,3914
<b>Fugacité du liq [MPa]</b>	0.0182 0.0071 1	0,01709 0,00649 65	0.15406 0.09111	0,15406 0,08788 5	0.5913 0.4191	0,58315 0,40901	0.4103 1.0815	1,3919 1,0791
<b>Enthalpie H vap [kJ/Kg]</b>	247.0	244,51	284.56	284,09	318.5	316,3	309.55	309,52

<b>Enthalpie H liq [kJ/Kg]</b>	-52.03	-51,623	284.12	27,601	120.11	117,55	<u>245.52</u>	240,34

Remarque : Première valeur de la fugacité est celle du propane et le deuxième de R134a

*Tableau20: Les propriétés thermodynamique du mélange R134a/R290 obtenus comparée Avec celle donnée par refprop 7.0 NIST.*

**Propriétés physique du transport :**

Température (K)	200		250		300		350	
	calcul	Refprop	calcul	refprop	calcul	refprop	calcul	refprop
<b>Conduction thermique</b> (W/m.K)		indéfinie		indéfinie		indéfinie	73.348	72,297
<b>Viscosité</b> (cm <sup>2</sup> /s)		indéfinie		indéfinie		indéfinie	78.545	77.617
<b>Tension de surface</b> (N/m)	0.0311	0,027826	0.01930	0,018309	0.00112	0,0096888	0.0088	0,007224

*Tableau 21 : Les propriétés physiques du mélange R134a/R290 obtenus analytiquement comparée Avec celle donnée par refprop 7.0 NIST.*

**Mélange frigorigène (R277ea) (1, 1, 1, 2, 3, 3,3-heptafluoropropane):**

**10-1) Calcul de la pression de la saturation en phase liquide et vapeur :**

Température [K]	Pression de saturation [MPa]	volume Vapeur [cm <sup>3</sup> /mol]	volume Liquide [cm <sup>3</sup> /mol]	Fugacité du vapeur [MPa]	Fugacité de liquide [MPa]
270.00	.1711	12288.	109.3	.1609	.1609
300.00	.4765	4517.2	120.3	.4186	.4186
350.00	1.741	1049.1	163.7	1.271	1.271

*Tableau 22 : Représentation de la pression de saturation.*

**Calcul de la fugacité (coefficient d'activité) :**

<b>Température [K]</b>	200.00	270.00	300.00	350.00	400.00	450.00	500.00
<b>Pression [MPa]</b>	10.00	64.10	8.673	1.364	4.923	9.199	13.51
<b>Volume du vapeur [cm<sup>3</sup>/mol]</b>	527.2	95.86	113.0	1570.	266.0	252.7	246.8
<b>Volume du liquide [cm<sup>3</sup>/mol]</b>	-----	-----	*****	-----	-----	-----	.....
<b>Z vapeur</b>	.9751	2.7374	.3931	.7361	.3937	.6214	.8020
<b>Z liquide</b>	-----	-----	-----	7911E-01	-----	-----	-----
<b>PHI vapeur</b>	.9351	.4410E-01	.7072E-01	.7877	.5587	.5715	.6530
<b>PHI liquide</b>	-----	-----	-----	.9118	-----	-----	-----
<b>Fugacité du vapeur [MPa]</b>	9.351	2.827	.6134	1.074	2.750	5.257	8.820
<b>Fugacité du liquide [MPa]</b>	-----	-----	-----	1.244	-----	-----	-----

*Tableau 23 : Fugacité et facteur de compressibilité.*

**Calcul d'entropie, enthalpie et énergie interne pour le mélange frigorigène R277ea (1, 1, 1, 2, 3, 3,3-heptafluoropropane):**

<b>Température [K]</b>	270.00	300.00	350.00	400.00	450.00	500.00
<b>Pression [MPa]</b>	64.095	8.6731	1.3640	4.9226	9.1989	13.506
<b>Enthalpie du vapeur H J/mol/K</b>	-.64693E+09	.49470E+08	.17760E+10	.44245E+10	.82760E+10	.13649E+11
<b>Enthalpie du liquide H J/mol/K</b>	-----	-----	.17760E+10	-----	-----	-----
<b>Entropie de vapeur S J/mol</b>	-.22736E+07	.16539E+06	.54571E+07	.12499E+08	.21540E+08	.32832E+08
<b>Entropie du liquide S J/mol</b>	-----	-----	.54571E+07	-----	-----	-----
<b>Energie interne U vapeur J/mol</b>	-.64693E+09	.49469E+08	.17760E+10	.44245E+10	.82760E+10	.13649E+11
<b>Energie interne U liquide J/mol</b>	-----	-----	.17760E+10	-----	-----	-----
<b>Fugacité du vapeur [MPa]</b>	2.8263	.61336	1.0745	2.7503	5.2568	8.8199
<b>Fugacité du liquide [MPa]</b>	-----	-----	1.2437	-----	-----	-----

*Tableau 24 : Entropie, enthalpie et énergies interne du fluide frigorigène R277ea.*

**Comparaison des valeurs d'entropie, pression du vapeur, enthalpie et volume pour le mélange frigorigène R277ea avec les résultats obtenus par perfprop7.0 :**

**Propriétés thermodynamique :**

température [K]	200.00		250.00		300.00		350.00	
simulation	Prog.f or	Refprop	Prog.for	refprop	Prog.for	refprop	Prog.for	refprop
<b>Volume du vapeur</b> Cm3	2.6606	2,6273	0.1557	0,15667	0.027604	0,026308	0.00637	0,0063772
<b>Volume du liquide</b> Cm3	0.000654	0,00058034	0.00067	0,00063841	0.000847	0,00072495	0.000905	0,0009046
<b>Entropie du vapeur S</b> kJ/mol	0.65122	0,61427	0.61284	0,61087	0.6448	0,6453	0.6652	0,67907
<b>Entropie du liquide S</b> kJ/mol	-0.1784	-0,1523	0.07852	0,072313	0.2788	0,27408	0.47229	0,46975
<b>Fugacité du vapeur</b> [MPa]	0.00413	0,0036935	0.07725	0,07255	0.4559	0,42402	1.3224	1,2992
<b>Fugacité du liquide</b> [MPa]	-----		-----	-----	-----	-----	----	----
<b>Enthalpie H du vapeur</b> J/mol/K	121.52	120,35	152.23	152,13	184.65	184,56	221.55	211,09
<b>Enthalpie H du liquide</b> J/mol/K	-33.356	-32,958	17.552	17,492	77.55	73,194	_____	137,83

*Tableau 25 : Représentation des propriétés thermodynamique du fluide frigorigènes R277ea obtenus par PR et celle donnée par refprop 7.0.*

**Propriétés physiques du transport :**

température [K]	350		400		450		500	
simulation	calcul	Refprop	calcul	refprop	calcul	refprop	calcul	refprop
<b>Conduction thermique</b> (W/mK)	6.4523	6,4136 V 80,956L	9.455	9,3603 V 65,848 L	52.45	52,91 L 12,893 V	40.785	40,727 L 19,105 V
<b>Viscosité</b> (cm2/s)	7.847	7,6914 V 1428,5 L	482.55	480,85L 9,595 V	235.35	232,35 L 11,45 V	110.65	108,65 L 14,686 V
<b>Tension de surface</b> (N/m)	0.0220	0,018841	0.01345	0,012669	0.00752	0,0067768	0.0018	0,0016896

*Tableau 26: Représentation des propriétés physique du fluide frigorigènes R277ea obtenus par PR et celle donnée par refprop 7.0.*

## *présentation du logiciel, Refrop7.0 NIST*

Ce programme, développé par l'Institut national de Normes(Standards) et la Technologie (NIST), fournit des tables et les complots des propriétés thermodynamiques et de transport de liquides.

Le programme est basé sur les équations les plus précises actuellement disponibles. Des propriétés thermodynamiques sont décidées avec une équation d'énergie Helmholtz (FEQ), une équation Benedict-Webb-Rubin modifiée (mBWR), ou un modèle d'états correspondant prolongé (étendu) (ECS).

La viscosité et des valeurs de conductivité thermiques sont décidées avec un modèle spécifique liquide ou avec une variation de la méthode ECS.

L'institut national de Normes(Standards) et la Technologie (NIST) a sorti la dernière version d'une de ses bases de données de référence standard le plus largement utilisées, NIST SRD 23, la Version 7.0, le Liquide de Référence des Propriétés Thermodynamiques et de Transport (connu comme **REFPROP**).

Les six premières éditions de la base de données ont été reconnues comme des normes dans l'industrie de réfrigération, aussi bien que pour des laboratoires de recherche, pour fournir les données critiques ont eu besoin d'évaluer nouveau réfrigérant.

**REFPROP 7.0** est basé sur le liquide pur le plus précis et des modèles de mélange actuellement disponibles. Il représente 39 liquides purs et mélanges avec jusqu'à 20 composants, y compris la plupart des réfrigérants généralement utilisés et leurs mélanges, le mélange d'ammoniac/eau et les mélanges des constituants d'air, On fournit des souboutines de Fortran pour calculer des propriétés thermodynamiques. .

NIST à une longue histoire comme la source de données thermochimique fiables commençant des années 1920 avec les Tables Critiques Internationales. La tradition continue comme des nouvelles bases de données NIST à propos des propriétés thermochimiques des molécules organiques inorganiques.

## ANNEXE 2

Programme de prédiction des propriétés volumétriques des mélanges frigorigènes en utilisant l'équation du Peng robinson associée avec le modèle de la contribution du groupe UNIFAC

! PROGRAME "prepure.for" POUR LE CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUE ET  
VOLUMETRIQUES DES CORPS PURS ET DES MELANGES FRIGORIGENES

! A PARTIR DE EOS BENG ROBINSON ET MODELE DE COEFFICIENTE D ACTIVITE (UNIFAC/CDG)

!

---

!les donnees de base pour les fluides étudiées

---

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 les valeurs de pc et tc'

read(\*,\*)pc,tc

R=8.314\*1e-5 ![bar.m3/mol.k]

T=273.15

!calcul des coordonnees critique de l'equation cubique

!

---

acc=0.45724

bcc=0.07780

bc=bcc\*(((R\*tc)\*\*2)/pc)

write(\*,\*)'ac=',ac,',bc=',bc

!

---

!choix des types de calcul et désignation de fichiers de résultat

!

---

write(\*,\*)'entrer1pour le calcul d un seul pointe de saturation'

write(\*,\*)'entrer2pour le calcul a partir d une point quelq'

write(\*,\*)'entrer3pour obtenir les tables de saturation'

write(\*,\*)'entrer4pour obtenir les tables de surchauuffe'

```

read(*,*)n
if(n==3)write(*,*)'resultat:fichier=tables de saturation,table de surchauffe'
!
!calcul de h0de s0a l etat de reference
!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 valeurde parametre a(t) de l equation cubique,et sa derrivee par rapport a
la tamperature
call att(at,atd,T)
!calcul des facteurs de l quation cubique sous sa fomre
call ABC(A,B,C,T0,Pos)
v0=bc
!les vaeurs intiales pour l application de methode numerique newton raohson utiliser
!pour la resolution de l equation cuique
call volume(v0,vls,vml,r0l)
!appel aux sous programme qui calcul lenthalpie et l entropie de liquides satureé a T=273015et ps(t0)
!deduction de h0 et de s0 a t0=273.15et po=1bar(100kpas)
!avec h(t0,ps(t0))=200kj/kg et s(t0,ps(t0))=1kj/kg.k
call energie(T0,vls,sigma,h,s,ss)
!
!
do i=-90,Tc-273.15 !la boucle de calcul des tables de saturation
if(n==1.or.n==4)then
write(*,*)'entree la temperature en degre c'
read(*,*)t
T=t+273.15
if(T,gt,Tc)then
!la condition pour arrêter le calcul si on est dans le domaine supcritique
write(*,*)'donner du fluide surcritique'
exit
end if
!
=====

```

```

if(n==1)write(*,*)'resultat:fichier=tables de saturation'
if(n==4)write(*,*)'resultat:fichier=tables surchauffe'
goto 20
endif
if(n==2)then
!l'introduction de la valeur d'une temperature T
write(*,*)'entrer la temperature t en degre 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(*,*)'entrer la pression p en bar avec:','0.00<P<Pc'
!l'introduction de la valeur de la pression p
read(*,*)P
if((P,ge,Pc).and.(T,ge,Tc))then
write(*,*)'donner du fluide surcritique'
exit
end if
!_____
if abs((p-ps).1e.1e-4)then
!la premiere condition :p=ps(t) alors c'est le cas d'un point de saturation
write(*,*)'point de saturation;resultats:f1=tables de saturation'
goto 30
else
if(p,gt,Ps)then !la deuxieme condition :si:p>ps(t)alors c'est le cas d'un liquide sous refroidi
write(*,*)'liquide sous pression;resultats:f2=table thermodynamique'
vi=bc
else !la troisieme condition:si:p<ps(t) alors c'est le cas d'une vapeur surchauffe
write(*,*)'vapeur surchauff;resultats:f3=table thermodynamique'
vi=r*T/p
endif
call att(at,atd,T)

```

```

call ABC(A,B,C,T,P)
call volume(v0,vls,vm,r0)
call energie(T,v,sigma,hh,ss)
write(*,*)T-273015,p,vm*1000,r0,hs,ss
format(1x,'!',1x,f6,1,1x,'!',1x,f6,.2,1x,'!',,1x.f7,.2,1x,'!',f7.2,3x'!',1x,f9.2,'!',f6,2,4x,'!')
endif
endif
!_____
if(n==2)exit !cette condition permet de quitter la bouclesi on a choisi le calcul d'un seul point
T=i+273.15 !calcul du point de saturation
!calcul de la tension de vapeur
20 call tension(T,ps,tc,pc,omega)
!rsolutionde l equation cubique
! calcul de a(t)=ac*alpha(tr)
30 call att(at,atd,T0)
!calculcalcul des facteurs de l quation cubique de sous s fome v3+av2+bv+c=0
call ABC(A,B,C,T,Ps)
! volume specifique de liquide s saturee
v0=bc
Call volume (v0, vls, vml, r0l)
!calcul de volume specifique de liquide satureé
call energie(T,vls,sigma,hls,sls) !calcul de h et s de liquide satureé
!volume specifique de la vapeur satureé
v1=R*T/Ps
call volume(v1,vvs,cmvs,rov)
!calculde :h et s de la vapeur satureé
write(*,*)T-273.15,ps,vmls*1e3,vmvs*1e-3,rol*1e-3,rov,hls,hvs,sls,svs
format(1x,'!',1x,f5,1,1x,'!',1x,f6,.2,1x,'!',,1x.f10,.3,1x,'!',f5.3,2.1x'!',1x,f5.3.2x,'!',1x,f73.2x,'!',1x,f7,3.2x,'!',f7,3.2x
,'!',f5,.2x,'!',1x,f5,3.2x,'!')
if(n==2)exit
if(n==1)exit !condition qui permet de quitter la boucle principale si on choisi le calcul d un seul point
!_____
!boucle de calcul de la surchauffe avec ps constantet T>Tsaturation

```

```

!_____
write(2,*)T-273.15,ps
2 format(/,2x,'t=',f6.2,'degre 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 specifique de la vapeur surchauffeé
call energie(Tsur,vv,sigma,hv,sv)
!calcul de de:h et sde la vapeur surchauffeé
write(1,*)Tsur-273.15,vmv*1000,rov,hv,sv
!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 donc le calcul correspond a 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/parametre2/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./2))

```

```
write(*,*)'x=',x
```

```
return
```

```
end
```

```
!_____
```

!sous programme qui calcul les facteurs de l'équation d'état cubique sous sa forme standard  $v^3+av^2+bv+c=0$

```
subroutine ABC(A,B,C,T,P)
```

```
common/parameter5/bc
```

```
common/parameter7/alpha,dalpha,rr,kappa,da,d2a,d2alpha,dpt,dpv
```

```
write(*,*)'entrerbc,pc,tc,p,t'
```

```
pr=p/pc
```

```
tr=t/tc
```

```
B0=0.0777960*pr/p
```

```
A0=0.457235*alpha*pr/tr**2
```

```
!resolution de l'equationd troisiemme degree en Z
```

```
A=1.-B0
```

```
B=A0-2*B0-3*B0**2
```

```
C=A0*B0-B0**2-B0**3
```

```
write (*,*)'A=',A,'B=',B,'C=',C
```

```
return
```

```
End
```

```
!_____
```

```
subroutine tension(T,p,tc,pc,omega)
```

```
write(*,*)'entrerT,tc'
```

```
read(*,*) T,tc
```

```
write(*,*)'entrer omega'
```

```
read (*,*)omega
```

```
tr=t/tc
```

```
p=5.92714-(6.09648*tr*(-1.)-1.28862*log(tr).+0.1683447*(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 calcul des racines réelles d une équation cubique pars la méthode

!numérique de newton ramphson

!\_\_\_\_\_

subroutine volume v0,v,vm,r0:

common/parameter1/M

common/parameter3/a,b,c

common/parameter5/bc

real M

write (\*,\*)' entrer les valeurs des bc,a,b,c,m,vc':

read bc

read (\*,\*)bc,a,b,c,m,vc:

v0=vc

100 f=v0\*\*3.+a\*v0\*\*2.+b\*v0+c

fd3\*v0\*\*2.+2\*a\*v0+b

v=v0-(f/fd)

if (abs(v-v0).le.le\_6)

r0=M/v

vm=v/M

write(\*,\*)r0=',r0,

write(\*,\*)'vm=',vm,

else

v0=v

goto 1000

end if

return

end

!\_\_\_\_\_

!sous programme pour le calcul de l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation cubique et avec l'utilisation des formule classique de la variation des fonctions thermodynamiques avec !la temperature et la pression claperyron

!\_\_\_\_\_

subroutine energie(T,v,sigma,h,s)

```

common/parametr1/M
common/parametr4/pb,a0,a1,a2,a3,a4
common/parametr5/bc
common/parametr6/h0,s0
common/parametr7/alpha,dalpha,rr,kappa,da,d2a,d2alpha,dpt,dpv
real M,a0,a1,a2,a3,cf,cs,alpha,dalpha,da,d2a,d2alpha,f,f0,h,h0,s,s0,cp0,cp,cv,cv0,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=8.314*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*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*(vv+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+cp0
cv0=(-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))+cv0
sigma=cp/cv
write(*,*)cp=',cp','cv=',cv,'sigma=',sigma
write(*,*)t=',t','h=',h,'s=',s,'f=',f
return
end

```

---

```

!programe pour le calcul du coeffecient de fugacité , modele UNIFAC , contribution de groupe
!

```

---

```

! calcul de coefficient d'activité
subroutine sommat (L,X,q,r,a,b,c)
dimension a(100.100),b(100.100),c(100.100)
common/ii/jj/Ncomp
common/parametr8/Xi,Z,Qi,phi,ETTAi,titai,Li
common/parametr9/Rk,Qk,Vmk,Amk
common/parametr11/alpha,dalpha,rr,kappa,da,d2a,d2alpha,dpt,dpv
real M,h,h0,s,s0,cp0,cp,cv,cv0,dpt,dpv      ,ncomp
integer ii,jj
write(*,*)'entrer t'
read (*,*)t
R=8.314*1e-5
T0=273.15
!calcul du ETTAi le coefficient d ' activité
call      sommat (L,X,q,r,a,b,c)
N=100
dimension a(i.i),b(i.i), c(i.i)      ,a(j.j),b(j.j),c(j.j)

```

```

do 2 i=1,N
do j=1,N
lnETTAi = lnETTAi com + lnETTAi resid
!donnes du parameter NRTL et les donnees de corps pur
1 t=t+10
if(t,etta,Ge)then
ncomp i=ncomp-1
do 1 i=1,ncomp1
i1=i+1
do 2 j=i1,ncomp
do ii=1,ncomp
do jj=1,ncomp
! calcul du terme combinatoire du coeficient d 'activite
ln ETTAi combinatoire = ln( phi/Xi)+(Z/2)*(qi*ln(tetai/phi)) +Li-(phi/Xi)somme(i)(Xj*Lj
)
Li=(Z/2)*(ri-qi)-(ri-1)
tetai=[(Xi*qi)/somme(i) (Xi*qi)]
phi= [(Xi*ri)/somme(j) (Xj*rj)]
ri=somme(vk(i)*Rk)
qi=somme (vk(i)*Qk)
! les parametres du contribustione de groupe
Rk=(vmk/15.17)
Qk=(Amk/2.5*10puiss9)
! calcul du terme residueelle du coeficient d 'activite
lnETTAi(R)=Vk(i)*(ln(zitta) k-ln(zitta k (i))
lnETTAi(R)=Qk[1-ln(somme (tettam(i)*FImk)-somme(m) ((tettam(i)*FImk)/somme(n)(tetta n(i)*FInm))]
write(*,*)'ETTAi=',ETTAi
format(1x,'!',1x,f5,1,1x,'!',1x,f6,.2,1x,'!',,1x.f10,.3,1x,'!',f5.3,2.1x'!',1x,f5.3.2x,'!',1x,f73.2x,'!',1x,f7,3.2x,'!',f7,3.2x
,'!',f5,.2x,'!',1x,f5,3.2x,'!')
enddo
enddo
! calcul de l energie du GIBBS
real M
write (*,*)' entrer les valeurs des Ni,ETTAi':

```

```

read (*,*)Ni,ETTAi'
write(*,*)'entrer t'
read (*,*)t
R=8.314*1e-5
T0=273.15
(dG(e)/dXi)=RTln(ETTAi)
G(e)= somme(i) NiRTln(ETTAi)
write(*,*)'G(e)='G(e)
! calcul des grendeurs d'exceés des mélange
real M
write (*,*)' entrer les valeurs des Ni,hi(0),si(0),gi(0),G,H,S':
read (*,*)Ni,hi(0),si(0),gi(0),G,H,S:
H(m)= H-somme(i)(Ni *hi(0))
S(m)= S-somme (i)(Ni*si(0))
G(m)= G-somme (i)(Ni*gi(0))
write(*,*)'H(m)='H(m),'S(m)='S(m),'G(m)='G(m)
! calcul de fugacité phi(x,P,T) (calc_what = 2)
! -----
! input: T, P, xi, yi
! output: rhol, prhol, phil(), errliq
! rhog, prhog, phig(), errvap,
! for pedens: rhomx
! =====
if (calc_what.eq.2) then
p = pp
rt = r * t
! determine mixture parameters determination des paramètres des mixtures
!-----
call si_mix_abc ( nsteu, mixrule, nco,nmax, R, T,
& ai, bi, ci, k, l, la, xi, yi,
& ax, ay, dadx, dady, bx, by, dbdx, dbdy, cx, cy, dcdx, dcdy )
! write all save parameters to the file EOS_SAVE.DAT if
! EOS_on_DISK.EXE calls the subroutine (then 'save' does not work)

```

```

!-----
if (called_by_EOS_on_DISK)
& call write_eos_save(nco,tc,pc,omega,ai,bi,ci,ax,ay,bx,by,cx,cy)
if(p.lt.0.0) return
! determine liquid phase density  détermination de la densité du phase liquide
!-----
iphase=1
rhomx=1.d0/bx ! max. density (1/covolume) so that p -> infinity
pold=p
call pedens(rhomx,pold,rho,prho,dprho,ierr,
& pi,r,t,nsteu,iphase,mode,ax,ay,bx,by,
& iphaseerr, mixrule, nco,nmax, nav, tau,
& PuCoPa, sts, k, l, la, kep, kkap,
& xi, yi, rhol, rhog, phil, phig, errliq, errvap)
rhol=rho
prhol=prho
errliq=ierr
! determine vapour phase density  détermination de la densité du phase vapeur
!-----
iphase=0
rhomx=1.d0/by ! max. density (1/covolume) so that p -> infinity
pold=p
call pedens(rhomx,pold,rho,prho,dprho,ierr,
& pi,r,t,nsteu,iphase,mode,ax,ay,bx,by,
& iphaseerr, mixrule, nco,nmax, nav, tau,
& PuCoPa, sts, k, l, la, kep, kkap,
& xi, yi, rhol, rhog, phil, phig, errliq, errvap)
rhog=rho
prhog=prho
errvap=ierr
! abbreviations
!-----
sq2=dsqrt(2.d0)

```

```

rgp=by*rhog*(1.d0+sq2)+1.d0
rgm=by*rhog*(1.d0-sq2)+1.d0
rlp=bx*rhol*(1.d0+sq2)+1.d0
rlm=bx*rhol*(1.d0-sq2)+1.d0
rll=dlog(rlp/rlm)
rlg=dlog(rgp/rgm)
rt2sq=rt*2.d0*sq2
! d(ar)/d(a)
!-----
arax=-1.d0/(bx*rt2sq)*rll
aray=-1.d0/(by*rt2sq)*rlg
! ar
!---
arx=-dlog(1.d0-bx*rhol)+ax*arax
ary=-dlog(1.d0-by*rhog)+ay*aray
! d(ar)/d(b)
!-----
arbx=rhol/(1.d0-bx*rhol)+ax/bx/bx/rt2sq *rll-ax/bx*
& rhol/r/t/(1.d0+2.d0*bx*rhol-(bx*rhol)**2)
arby=rhog/(1.d0-by*rhog)+ay/by/by/rt2sq *rlg-ay/by*
& rhog/r/t/(1.d0+2.d0*by*rhog-(by*rhog)**2)
! (Z-1)/rho
!-----
thetx=bx/(1.d0-bx*rhol)-ax/rt/(1.d0+2.d0*bx*rhol-(bx*rhol)**2)
thety=by/(1.d0-by*rhog)-ay/rt/(1.d0+2.d0*by*rhog-(by*rhog)**2)
suphiax=0.d0
suphiay=0.d0
suphibx=0.d0
suphiby=0.d0

do i=1,nc0
suphiax=suphiax+xi(i)*arax*dadx(i)
suphiay=suphiay+yi(i)*aray*dady(i)

```

```

suphibx=suphibx+xi(i)*arbx*dbdx(i)
suphiby=suphiby+yi(i)*arby*dbdy(i)
enddo

do i=1,nco
zett=p/(rhol*r*t)

philogl(i)=arx+arax*dadx(i)+arbx*dbdx(i)-suphiax-suphibx+
& zett-1.d0-dlog(zett)

zett=p/(rhog*r*t)

philogg(i)=ary+aray*dady(i)+arby*dbdy(i)-suphiay-suphiby+
& zett-1.d0-dlog(zett)

phil(i)=dexp(philogl(i))
phig(i)=dexp(philogg(i))

enddo
endif

! CALC FUGACITIES (calc_what=2)

! write all save parameters to the file EOS_SAVE.DAT if
! EOS_on_DISK.EXE calls the subroutine (then 'save' does not work)
!-----
if (called_by_EOS_on_DISK)
& call write_eos_save(nco,tc,pc,omega,ai,bi,ci,ax,ay,bx,by,cx,cy)
end

subroutine si_mix_abc ( nsteu, mixrule, nco,nmax, R, T,
& ai, bi, ci, k, l, la, xi, yi,
& ax, ay, dadx, dady, bx, by, dbdx, dbdy, cx, cy, dcdx, dcdy )

!=====

! subroutine of program pe (calculates phase equilibria)
! calculates the mixture parameters a,b,c for most cubic EOS
! nco = number of components (nombre des compositions)
! R = universal gas constant (le constante univesale des gaz)
! T = temperatue [K] (temperature)
! ai, bi, ci = pure-component parameters (parametres des composants pure)
! k, l, la = binary interaction parameters(parametres des interaction binaire)
! ax, ay, bx, by (c) = a and b for liquid and gas phase

```

```

! dadx, dady, dbdx, dbdy (c) = derivatives of a and b for mole fr
!=====
implicit none
! parameters
!----- integer nsteu, mixrule, nco, nmax
double precision r, t, ai(100,100), bi(100,100), ci(100,100),
& k(nmax,*), l(nmax,*), la(nmax,*),
& xi(*), yi(*),
& ax, ay, dadx(nmax), dady(nmax),
& bx, by, dbdx(nmax), dbdy(nmax),
& cx, cy, dcdx(nmax), dcdy(nmax),
& asx(nmax,nmax),asy(nmax,nmax)
! counter
!-----
integer ii,jj
! avoid compiler warnings
!(these variables are not used in this mini-version)
!-----
if ((nsteu.eq.-1).or.(mixrule.eq.-1).or.(R .eq.-1) .or.
& (T .eq.-1).or.(ci(1,1).eq.-1).or.(la(1,1).eq.-1)) continue
!-----
! Set all mixture parameters (and derivatives) to ZERO
!-----
ax=0.0d0
ay=0.0d0
bx=0.0d0
by=0.0d0
cx=0.0d0
cy=0.0d0
do ii=1,nco
dadx(ii)=0.0d0
dady(ii)=0.0d0
dbdx(ii)=0.0d0

```

```

dbdy(ii)=0.0d0
dcdx(ii)=0.0d0
dcdy(ii)=0.0d0
enddo
!-----
! calculation of parameter "a" (quadratic mixing rule)
!-----
do ii=1,nc0
do jj=1,nc0
ai(ii,jj) = (1.d0-k(ii,jj))*dsqrt(ai(ii,ii) * ai(jj,jj))
asx(ii,jj) = ai(ii,jj)
asy(ii,jj) = ai(ii,jj)
ax = ax+xi(ii)*xi(jj)*asx(ii,jj)
ay = ay+yi(ii)*yi(jj)*asy(ii,jj)
dadx(ii)=dadx(ii)+2.d0*xi(jj)*ai(ii,jj)
dady(ii)=dady(ii)+2.d0*yi(jj)*ai(ii,jj)
enddo
enddo !-----
! calculation of parameter "b" (standard)
!-----
do ii=1,nc0
do jj=1,nc0
bi(ii,jj) = (1.0d0-l(ii,jj))*(bi(ii,ii)+bi(jj,jj))/2.d0
bx=bx+xi(ii)*xi(jj)*bi(ii,jj)
by=by+yi(ii)*yi(jj)*bi(ii,jj)
dbdx(ii)=dbdx(ii)+2.d0*xi(jj)*bi(ii,jj)
dbdy(ii)=dbdy(ii)+2.d0*yi(jj)*bi(ii,jj)
enddo
enddo

end

```

! \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

!programme pour le calcul de la tension de vapeur .la surface de tension et la densité de liquide satureé  
(propritéés volumetriques)

! \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

write(\*,\*)'calcul de la tension de vapeur'

write(\*,\*)'entrer les coeff f(1-4)'

read(\*,\*)f1,f2,f3,f4

write(\*,\*)'entrer les les puissance'

write(\*,\*)'entrer les les coeff q(1-4)'

read(\*,\*)q1,q2,q3,q4

write(\*,\*)'pc'

read(\*,\*)pc

!si on conait les coeff f et q en 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,1e,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-(15.6857\*tr\*\*(-1.))-  
13.4721\*log(tr)+0.43577\*(tr\*\*6.))

!p=pc\*exp(p)

!write(\*,\*)'p=',p

write(\*,\*)'calcul de la densité deu liquide satureé'

```

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 (*,*)'tableaux de surchauffe'
endif
write (*,*)'calcul de la surface du tension '
write(*,*)'entrer s1,st2,r,rh0'
read(*,*)s1,st2,r,rh0
write (*,*)tc
t=263.15
300 t=t+10
if(t,le,tc)then
do i=1,k
rh0=1.-t/tc
st=st1*rh0**r(1.+st2*rh0)
enddo
write(*,*)'st=',st
goto 300
else
write(*,*)'tableaux de surchauffe'
endif
stop
end
!_____

```

! Programme pour le calcul du coefficient de performance COP d'une machine thermique tri-therme à éjecto-compression

```
! _____  
write(*,*)'calcul du cop ,coeffecient du performance '  
write(*,*)'entrer les pressions (PE,PC,PB )'  
read(*,*)PE,PC,PB  
write(*,*)'entrer les les coeffecients eta ,r'  
read(*,*) eta ,r  
write(*,*)'entrer les les enthalpies dhe,dhb,wp,Uoptim '  
read(*,*)dhe,dhb,wp,Uoptim  
write(*,*)'cop'  
read(*,*)cop  
write(*,*)'k=iteration'  
read(*,*)k  
! t=273.15  
30 t=t+10  
if(t,1e,tc)then  
do i=1,k  
eta=PB/PC  
r=PC/PE  
Uoptim=(3.32*((1./r )*(1.-(1.21/eta))**212)  
cop= ((Uoptim )*(dhe/(dhb+wp)))  
write(*,*)'Uoptim=',Uoptim",cop=',cop  
end do  
endif  
stop  
end
```

### **Résumée :**

*Dans ce travail nous avons calculer les propriétés thermodynamiques et physiques des mélanges frigorigènes utilisés largement dans le domaine de froid, en simulant les résultats obtenus par l'équation du PENG ROBINSON et le modèle de solution UNIFAC avec celles du logiciel thermodynamique REFPROP, 7.0 NIST. Ainsi qu'une simple étude comparative pour évaluer le fluide frigorigène le plus performant, pour une machine tritherme à ejecto-compression.*

### **Abstract :**

*In this work we calculate the thermodynamic and physical properties of some mixtures refrigerants used widely in the field of cold, simulating the results of the 'equation of PENG ROBINSON and UNIFAC model solution with those of thermodynamics software REFPROP, 7.0 NIST. And a simple comparative study to assess the refrigerant most efficient for a tritherme ejecto-compression machine.*

### **ملخص :**

نقوم في هذه الدراسة بحساب الخصائص الحجمية و الفيزيائية لمخاليط موائع التبريد المستخدمة على نطاق واسع في مجال التبريد، و ذلك بمحاكاة النتائج المحصل عليها باستخدام معادلة الحالة PENG ROBINSON ونموذج حل UNIFAC مع تلك البرمجيات 7، 0 Refprop /nist للديناميكا الحرارية. ودراسة مقارنة بسيطة لتقييم مردود موائع التبريد المدروسة على كفاءة آلة تبريد tritherme تعمل ب ejecto - ضاغط.