

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

**UNIVERSITE MENTOURI –CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE-CLIMATIQUE**

N° de série/

OPTION:

THERMIQUE DU BATIMENT ET REFRIGERATION

**MEMOIRE DE MAGISTER
PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER
EN GENIE- CLIMATIQUE**

**ETUDE ET MODELISATION DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES MELANGES DE FLUIDES
FRIGORIGENES**

Présenté et soutenu par : DJEFFAL RACHID

Le

Devant le jury :

Président	:	KAABI .A	Professeur à l'université de Constantine.
Rapporteur	:	ROUABAH .M. S	M.C à l'université de Constantine.
Examineur	:	ZID .S	M.C à l'université de Constantine.
Examineur	:	AYADI. A	Professeur à l'université d'OEB

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A la mémoire de mon cher père

A ma famille exceptionnellement

ma chère mère

A tous mes amis spécialement :

**Zakaria, Yazid, Djaber, Fethi, Farouk, Aziz, Wahab, Nouredine,
Nabil, Nacer, Bouzid, Kherchi, Khelil, Kabouch, Achour, Abdelkader,**

Ammar, Chafik, Houcine, ...

A tous les étudiants de ma promotion :

Walid, Ryme, Batoul, Sonia, Nadia, Mourad, Zazimou, Too.

Sans oublier tous mes enseignants.

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon dieu qui nous a aidé à réaliser le présent travail.

Je tiens à remercier mon encadreur Monsieur ROUABAH. M. S, maître de conférence à l'institut de Génie Climatique, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université MENTOURI de Constantine, pour avoir dirigé ce travail, pour ses conseils et critiques constructifs et ses encouragements qui m'ont énormément aidé à mener ce travail.

Comme je tiens à exprimer mes respectueuses gratitude à Monsieur KAABIA, professeur à l'Université MENTOURI de Constantine, qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury de ma soutenance.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi aux professeurs AYADI. A et au maître de conférence Monsieur ZID. S ; mes enseignants au graduation, et au post-graduation, pour avoir accepté de me faire l'honneur de juger ce travail.

A la fin je tiens à remercier toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail sans oublier les étudiants de ma promotion de post-graduation.

SOMMAIRE

	Page
Nomenclature	3
Liste des figures et tableaux	5
Dédicace	9
Remerciements	10
Introduction générale	11
Chapitre 01: Les fluides frigorigènes	14
Les règles de sélection des réfrigérants	15
Les classes de réfrigérants	17
La substitution de réfrigérants	19
Les critères de substitution	22
Les fluides de substitution	24
Les fluides choisis dans le cadre de ce travail	25
Le R407C	26
Le R410A	28
Chapitre 02: Propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes	30
Calcul des propriétés résiduelles	31
Calcul des propriétés d'état à partir des propriétés résiduelles	34
Calcul des propriétés du mélange dans l'état idéal	35
Addition des propriétés résiduelles	36
Evaluation des propriétés thermodynamiques des mélanges	38
Expression générale des équations cubiques	43
Expression d'état des équations non cubiques	45
Equation d'état de LEE-KESLER (1975)	46
L'équation d'état de Martin et Hou	47
Règles de mélange appliquées aux équations d'état cubiques	52

Chapitre 3 : modélisation et organigramme de calcul	57
Méthode de calcul	58
Equation de PENG-ROBINSON (PR)	58
Equation de PENG-ROBINSON – Stryjek-Vera (PRSV)	59
Calcul des propriétés résiduelles à partir de l'équation d'état	60
Calcul de la propriété aux points de saturation	62
Estimation de la tension de vapeur	63
Calcul et addition des propriétés à l'état de gaz parfait	65
Calcul des propriétés de la vapeur sur chauffée	66
Calcul des propriétés des liquides saturés et sous pression	66
Algorithme de calcul	67
Organigramme de calcul	69
Chapitre 4 : Résultats et discussions	77
Le mélange R407C	78
Propriétés volumétriques	78
Propriétés thermodynamiques	83
Le mélange R410A	92
Propriétés volumétriques	92
Propriétés thermodynamiques	97
Remarques	106
Conclusion	106
Conclusion générale	108
Recommandations	109
Annexe 01	110
Annexe 02	142
Annexe 03	146
Références	148

NOMENCLATURE

Alphabet romain

a	: énergie libre molaire
A	: énergie libre
B	: second coefficient du viriel
F	: fugacité
g	: enthalpie libre molaire
G	: enthalpie libre
h	: enthalpie molaire
H	: enthalpie
K	: paramètre d'interaction
M	: propriété thermodynamique
m	: propriété thermodynamique molaire
N	: nombre de moles
P	: Pression
P^s	: Tension de vapeur
R	: constante des gaz parfaits
s	: entropie molaire
S	: entropie
t	: température
T	: température absolue
u	: énergie interne molaire
U	: énergie interne
V	: volume
v	: volume molaire
x_i	: Fraction molaire du constituant i en phase liquide
y_i	: Fraction molaire du constituant i en phase vapeur
z_i	: Fraction molaire du constituant i
Z	: facteur de compressibilité

Alphabet grec

γ	: coefficient d'activité
μ	: potentiel chimique
ρ	: densité molaire
φ	: coefficient de fugacité
ω	: facteur acentrique

Indices

c	: critique
i,j,k,l,n	: constituants et groupement de molécules
m	: mélange
<i>P</i>	: à pression constante
r	: coordonnée réduite
rés	: résiduel
T	: à température constante
réf	: état de référence

Exposants

s	: à saturation
⁰	: état standard (de référence)
id	: état de gaz parfait
E	: propriété d'excès
L	: état liquide
V	: état vapeur

Autres

PR: Equation d'état de Peng-Robinson

LK: Equation d'état de Lee-Kesler.

PRSV: Equation d'état de Peng-Robinson-Strejek-Vera.

MH: Equation D'état de Martin Hou.

DS: Données Standard.

LISTE DES FIGURES:

Figure	Titre	Page
La figure IV.1	Représentation des volumes massiques sur le diagramme (P,V) : R407C	78
Figure IV.1.a	Liquide saturé vers le point critique	79
Figure IV.1.b	Vapeur saturé vers le point critique	80
Figure IV.1.c	Liquide saturé vers les basses pressions	81
Figure IV.1.d	Vapeur saturé vers les basses pressions	81
Figure IV.2	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (LnP,H) : R407C	83
Figure IV.2.a	Liquide saturé vers le point critique	84
Figure IV.2.b	Vapeur saturé vers le point critique	84
Figure IV.2.c	Liquide saturé vers les basses pressions	85
Figure IV.2.d	Vapeur saturé vers les basses pressions	85
Figure IV.3	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (T , S) : R407C	87
Figure IV.3.a	Liquide saturé vers le point critique	88
Figure IV.3.b	Vapeur saturé vers le point critique	88
Figure IV.3.c	Liquide saturé vers les basses pressions	89
Figure IV.3.d	Vapeur saturé vers les basses pressions	89

Figure	Titre	Page
Figure IV.4	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P,V): R410A	92
Figure IV.4.a	Liquide saturé vers le point critique	93
Figure IV.4.b	Vapeur saturé vers le point critique	93
Figure IV.4.c	Liquide saturé vers les basses pressions	94
Figure IV.4.d	Vapeur saturé vers les basses pressions	94
Figure IV.5	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (LnP,h): R410A	96
Figure IV.5.a	Liquide saturé vers le point critique	97
Figure IV.5.b	Vapeur saturé vers le point critique	98
Figure IV.5.c	Liquide saturé vers les basses pressions	98
Figure IV.5.d	Vapeur saturé vers les basses pressions	99
Figure IV.6	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (T , S) : R410A	101
Figure IV.6.a	Liquide saturé vers le point critique	102
Figure IV.6.b	Vapeur saturé vers le point critique	102
Figure IV.6.c	Liquide saturé vers les basses pressions	103
Figure IV.6.d	Vapeur saturé vers les basses pressions	103

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Les Fluides frigorigènes	20
Tableau I.2	Propriétés du mélange frigorigène R407C	27
Tableau I.3	Propriétés du mélange frigorigène R410C	29
Tableau II.1	Variation des grandeurs d'état en fonction de la température et de la pression absolue ou du volume.	31
Tableau II.2	Variation des grandeurs d'état du gaz parfait en fonction de la température et de la pression absolue ou du volume.	32
Tableau II.3	Expressions des grandeurs résiduelles	32
Tableau II.4	Expressions des grandeurs résiduelles en fonction de Z	33
Tableau II.5	Les principales équations cubiques et leurs paramètres.	47
Tableau II.6	Paramètres de l'équation d'état de BWR modifiée relatifs aux fluides de référence de la méthode de Lee et Kesler.	49
Tableau II.7	Les coefficients du deux fluides étudiés appliquer par l'équation d'état de Martin Hou.	64
Tableau III.1	Exemples d'applications de calcul de la tension de vapeur.	64
Tableau III.2	Comparaison entre les valeurs de la tension de vapeur obtenues par les équations, LK, et les corrélations empiriques appliquées aux R 410A et R407C .	81
Tableau IV.1	Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes et les valeurs des données standard (DS) et par le logiciel Cool Pack : R407C	82
Tableau IV.2	Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : R407C	86

Tableau IV.3	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différences équations, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard: R407C	86
Tableau IV.4	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel cool pack, et les données standard : R407C	86
Tableau IV.5	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes équations, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : R407C	90
Tableau IV.6	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel cool pack, et les données standard: R407C	91
Tableau IV.7	Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes et les valeurs des données standard (DS) et par le logiciel Cool Pack : R410A	95
Tableau IV.8	Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : R410A	96
Tableau IV.9	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différences équations, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard: R410A	100
Tableau IV.10	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : R410A	100
Tableau IV.11	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie	104

	massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différences équations, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : R410A	
Tableau IV.12	Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel cool pack, et les données standard: R410A	105
Tableau IV.13	Equations ou méthodes recommandées pour le calcul du volume	106
Tableau IV.14	Equations ou méthodes recommandées pour le calcul de l'enthalpie	106
Tableau IV.15	Equations ou méthodes recommandées pour le calcul de l'entropie	107
Tableau A. 1	Base de données relative aux composants du R407C	A1
Tableau A. 2	Base de données relative aux composants du R410A	A2
Tableau A. 3	Coefficients caractéristiques des constituants du mélange pour l'estimation des capacités thermiques molaires à pression constante.	A3

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale.

Le froid est devenu une forme d'énergie importante dans notre société. Utilisée dans un grand nombre de secteurs et sous de nombreuses formes (conservation de denrées périssables, climatisation, refroidissement de procédés industriels etc.), elle n'est cependant pas sans effet sur notre milieu naturel.

Les systèmes frigorifiques nécessitent, en effet, pour leur fonctionnement, l'utilisation de fluides frigorigènes, qui ont généralement des impacts néfastes pour l'environnement. Les chlorofluorocarbures (CFC), ainsi que les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), considérés jusqu'aux années 80 comme des réfrigérants « miracles » en raison de leurs excellentes propriétés physiques, ne peuvent plus être utilisés en raison de leur capacité de destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

De plus, même si les fluides de remplacement (les HFC et les fluides naturels tels l'ammoniac), sont neutres vis-à-vis de la couche d'ozone, ils n'en demeurent pas moins dangereux pour notre milieu naturel : effet de serre, acidification, etc. D'autres facteurs, tels la consommation énergétique, le bruit, l'utilisation et le traitement de l'eau de refroidissement, ont également des répercussions sur l'environnement.

Ceci rend difficile l'élaboration ou l'amélioration des installations frigorifiques : non seulement le système doit atteindre son but primaire, c'est-à-dire produire du froid, mais de plus, ses émissions ne doivent pas engendrer d'effets néfastes sur l'environnement.

Pour combler le vide laissé par l'élimination de certains réfrigérants du type CFC (R11, R12), et les HCFC (R22, etc.), les chercheurs ont pensé à produire d'autres réfrigérants purs ou mélanges de fluides frigorigènes qui possèdent un ODP nul et un GWP très faible ou nul également. Ces réfrigérants de remplacement étaient choisis principalement car ils avaient des profils pression - température similaires à ceux qu'ils ont remplacé.

Le contexte de ce travail est étroitement lié au problème de la substitution des CFC (Chloro Fluoro Carbones) et des HCFC. L'étude de systèmes pour le domaine particulier de la réfrigération concerne d'une part l'aspect expérimental (technique et mesures) et l'aspect modélisation des données obtenues. Sur le plan expérimental, de très nombreuses données ont été obtenues. Les produits étudiés sont des mélanges (binaires et ternaires) des composés R32, R125 et R134a (qui sont des HFC) d'intérêt très actuel pour les industries de la climatisation et la réfrigération. Sur l'aspect modélisation, plusieurs approches ont été abordées également.

On s'intéresse, dans ce travail, non pas à l'étude proprement dite des mélanges de fluides frigorigènes mais à leur utilisation dans le domaine du froid. Et pour cela, la connaissance des propriétés thermodynamiques et thermo physiques de ces mélanges dans une large gamme de température et de pression est essentielle. Cependant, les propriétés de certains mélanges réfrigérants récemment découverts sont mal connues, ce qui pose un problème quand au choix des modèles thermodynamiques permettant de reproduire toutes leurs propriétés.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à deux mélanges réfrigérants: Le R407C, (mélange zéotrope du R125, R32 et R134a) et le R410A (mélange azéotrope du R125, et R32).

Notre objectif, dans ce travail, est, dans un premier temps, l'élaboration d'un outil de calcul des propriétés thermodynamiques de ces deux mélanges à partir d'une recherche des modèles et méthodes disponibles actuellement et permettant de reproduire le plus fidèlement possible les propriétés thermodynamiques des mélanges réfrigérants sélectionnés pour l'étude. Ensuite, une comparaison des résultats obtenus, à ceux donnés par l'expérience ainsi que ceux obtenus grâce aux logiciels existants les plus utilisés, est effectuée.

Les paramètres à déterminer sont ceux des domaines liquide et vapeur du mélange, puisque ces domaines présentent le plus d'intérêt pour les calculs des machines frigorifiques. Et, les propriétés concernées par le calcul sont la température, la pression, le volume spécifique, la densité, l'enthalpie, l'entropie, et l'énergie interne.

La modélisation et la résolution numérique sont programmées en FORTRAN. Le programme écrit de façon modulaire facilitera l'ajout de nouveaux modules et son intégration dans différents codes de calcul, tels pour le calcul d'échangeurs ou encore pour le calcul de systèmes frigorifiques.

En plus, le programme de calcul peut être simplement utilisé pour connaître une propriété précise en un point quelconque d'un mélange ou pour générer les propriétés du mélange réfrigérant pour des plages de températures et de pressions connues.

Enfin, les équations de base sont celles de la phase vapeur, de la pression de vapeur saturante, de la densité du liquide saturant et de la chaleur massique à pression ou à volume constant.

Afin de cerner les différents aspects de ce problème, nous avons divisé le travail en quatre chapitres:

- Le premier chapitre traite le critère du choix du fluide frigorigène, leurs classifications et enfin les anciennes et nouvelles règles de sélection ainsi que celles de substitution.
- Le deuxième chapitre comporte les détails du calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges des fluides frigorigènes. En effet, les différentes étapes de calcul seront décrites en détail avec une présentation des principales méthodes, relations et équations d'état utilisées.
- Le troisième chapitre expose les différentes relations utilisées effectivement dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides sélectionnés, avec les différentes étapes de calcul, l'algorithme et l'organigramme du programme de calcul.
- Le quatrième chapitre comporte les résultats et la discussion de ces dernières pour chacun de ces fluides.

Enfin une conclusion générale et des recommandations clôtureront ce travail.

Chapitre 1.

Les fluides frigorigènes.

Pour des raisons multiples, les fluides dérivés chlorofluorés du méthane et de l'éthane (les chlorofluorocarbones CFC) et les hydrochlorofluorocarbones (HCFC) se sont jusqu'à récemment imposés pour les cycles de réfrigération à compression de vapeur. Or, des préoccupations environnementales sont venues remettre en cause l'utilisation massive de ces fluides. En effet, les études de la haute atmosphère ayant mis en évidence l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique par le chlore ainsi que par le brome, l'industrie chimique a cherché des fluides de remplacement. Ces nouvelles substances sont des halogénés non chlorés (les HFC). En plus, les physiciens de l'atmosphère ont établi une relation entre l'augmentation de la teneur de l'atmosphère en "gaz industriels" (CO₂, CH₄, NO_x, O₃ troposphérique, CFC et HCFC) et l'accroissement de la température de la planète : il s'agit de l'effet de serre. En particulier, les frigorigènes de remplacement, qui sont des fluorocarbures, contribuent de façon significative à cet effet : une molécule de ces composés est équivalente, selon sa composition, à plusieurs milliers de molécules de CO₂ [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Enfin, les mesures de réduction du risque peuvent se faire soit au niveau de la réduction des effets (substitution des réfrigérants : recherche de frigorigènes sans effet sur l'ozone et sans effet de serre notamment pour le système à compression mécanique) soit au niveau de l'exposition (réduction des fuites) [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. Ou encore, la mise au point et développement d'autres systèmes frigorifiques (à sorption, à air, à machine Stirling, etc.).

Dates importantes:

* En 1987, le protocole de MONTREAL limite la production des CFC: Ce protocole a été régulièrement révisé. La production des CFC s'est terminée le 31 décembre 1994.

* En 1992, la conférence de COPENHAGUE limite la production des HCFC au niveau de 1989. A ce jour, on prévoit l'utilisation des HCFC jusqu'en 2015. Le décret du 7 décembre 1992 oblige les industriels à récupérer les FF contenu dans les installations frigorifiques.

I.1. Les règles de sélection des réfrigérants

Les critères permettant la sélection des fluides frigorigènes s'articule (basées) sur trois points essentiels:

a- Critères techniques:**- Propriétés thermodynamiques**

- La production frigorifique volumique, qui est la quantité de froid produit par volume de réfrigérant, permet de voir l'impact théorique de la substitution du réfrigérant sur la puissance frigorifique de l'installation. Elle se détermine en multipliant l'enthalpie d'évaporation par la densité de vapeur à l'entrée du compresseur et varie en fonction de la température d'évaporation. Il est conseillé de vérifier la variation de puissance frigorifique avant la substitution : dans le cas d'un écart minime, celui-ci peut être compensé par un sous-refroidissement du réfrigérant à sa sortie du condenseur.

- Le coefficient de performance : Un aperçu de la variation de l'efficacité énergétique du système due à la substitution du fluide peut être obtenu en comparant le coefficient de performance (COP) théorique des deux fluides. Cependant, il est important de noter que cette méthode ne tient pas compte de toutes les propriétés du réfrigérant ou de l'installation. Elle ne peut donc servir qu'en première approximation pour la comparaison entre différents fluides.

- La pression de condensation du fluide de substitution doit pouvoir être supportée par le système (détendeur, conduites, etc.). Dans le cas, par exemple du remplacement du R22, le R410A n'est pas repris comme fluide de remplacement. En effet, pour une température de condensation de 40°C, le R22 atteint une pression de 15 bar, alors que la pression du R410A serait de 24 bar, nécessitant éventuellement le remplacement d'une grande partie des composants.

- La température critique du fluide doit être compatible avec les besoins en froid.

- La température de refoulement au compresseur doit se tenir dans les limites tolérées par l'installation.

- La conductivité thermique du fluide, importante pour le transfert de chaleur lors de la condensation et de l'évaporation, joue particulièrement un rôle dans le cas de l'utilisation de réfrigérants zéotropes.

- Le glissement de température peut réduire l'efficacité énergétique de l'installation si les mesures adéquates n'ont pas été prises (remplacement des évaporateurs noyés, etc.).

o Compatibilité avec l'huile de système

L'utilisation d'huile dans le circuit frigorifique est nécessaire pour lubrifier les parties mécaniques, pour assurer l'étanchéité de composants et, selon le cas, pour le refroidissement du compresseur.

Malgré l'utilisation de séparateur d'huile, une partie de celle-ci peut se retrouver dans le circuit frigorifique ensemble avec le réfrigérant et doit être recirculée vers le compresseur. Si les deux ne sont pas miscibles (deux phases distinctes comme par exemple dans le cas de l'ammoniac et d'une huile minérale), des mesures spéciales, comme par exemple des conduites supplémentaires, doivent être prévues. Si l'huile et le fluide savent se mélanger, la recirculation du lubrifiant est réalisée avec le réfrigérant.

Dans le cas du remplacement du fluide frigorifique, l'aptitude à cette miscibilité doit être vérifiée. En effet, une réduction de celle-ci risque de réduire l'efficacité de l'installation (mauvaise lubrification du compresseur, accumulation d'huile dans les coudes, détérioration de l'échange thermique, etc.)

De plus, un mauvais choix d'huile peut mener à une réaction entre le réfrigérant et le lubrifiant, qui sont la cause de différents problèmes (réduction de l'effet lubrifiant, changement des qualités thermodynamiques du fluide, endommagement de l'installation, etc.) En dernier lieu, la nouvelle huile doit pouvoir conserver ses propriétés selon les paramètres de fonctionnement de l'installation (température, pression, etc.).

- **Compatibilité envers les métaux et autres matériaux**

Les HFC ne posent pas de problèmes majeurs envers les métaux généralement utilisés dans le domaine du froid. Il faut cependant tenir compte de la réactivité du mélange réfrigérant-huile-eau envers les métaux pour éviter tout endommagement excessif par corrosion du système. Par contre, des mesures particulières doivent être prises quant à l'utilisation de l'ammoniac. Mis en présence d'humidité et d'oxygène (p.ex. en cas d'inétanchéité), il peut s'avérer être fortement corrosif : les alliages en cuivre ou en laiton sont à éviter.

Mis à part les métaux, une installation frigorifique comprend divers autres matériaux, comme par exemple des fibres ou des laques (isolation électrique), des élastomères (étanchéité), etc., dont la compatibilité avec le réfrigérant et l'huile jouent un certain rôle. Ces derniers peuvent réagir avec ces matériaux et mener à leur détérioration (gonflement, séchage, dissolution, etc.). Les élastomères sont sensibles à ce genre de réaction, et une attention toute particulière doit leur être donnée lors de la substitution du réfrigérant. Notons que les étanchéités ne se composent pas uniquement d'élastomères, mais aussi d'autres matériaux (durcisseur, etc.) dont le comportement envers les nouveaux fluides et huiles peuvent également poser problème.

- Un déshydrateur, qui par des substance hydrophile (p.ex. sels) permet de réduire le taux d'humidité du système, est souvent ajouté au circuit de froid. Ces substances étant spécifiques au réfrigérant du circuit, il est nécessaire de vérifier la compatibilité entre celles-ci et le nouveau fluide frigorigène. Dans la pratique, le déshydrateur est changé systématiquement.

-Sécurité

On s'intéresse particulièrement à ce critère lorsque la machine frigorigène est située dans des locaux occupés par le grand public, ce qui est par exemple, le cas des installations frigorigènes utilisées dans l'industrie.

- Toxicité:

Il s'agit de la toxicité du frigorigène par inhalation de ses vapeurs.

Une classification des fluides suivant leur toxicité existe:

1. groupe A, peu toxiques: fluides dont la concentration moyenne dans le temps n'a pas d'effet adverse sur presque tous les travailleurs qui peu être exposés jour après jour et dont la valeur est égale ou inférieur à $400 \text{ ml} / \text{m}^3$.
2. groupe B, fortement toxiques: fluides dont la concentration moyenne dans le temps n'a pas d'effet adverse sur presque tous les travailleurs qui peuvent être exposés jour après jour et dont la valeur est supérieur à $400 \text{ ml} / \text{m}^3$.

Les valeurs de ces proportions acceptables peuvent fortement différer, réglementairement, d'un pays à un autre.

L'usage de frigorigènes présentant, comme l'ammoniac, un certain degré de toxicité, ne doit pas être considéré comme impossible à la condition de prendre des mesures convenables de surveillance et de protection, et lorsque les locaux hébergent du public, de faire usage de fluides frigoporteurs pour transporter le froid de la machine frigorigène (placée alors dans des conditions de sécurité suffisante) vers les systèmes ou les locaux publics à refroidir.

Une action sur les denrées et produits entreposés dans les chambres froides; les produits entreposés en chambres froides (produits périssables ou autres) sont généralement coûteux.

Aussi convient-il de se poser des questions sur les conséquences économiques de la présence de ces produits dans une atmosphère chargée de frigorigène.

- Inflammabilité:

Des substances susceptibles de faire d'excellents frigorigènes, comme les hydrocarbures, ont été rejetés en raison de leur caractère combustible. Parmi les dérivés halogénés des hydrocarbures, ceux qui renferment encore suffisamment d'atomes d'hydrogène dans leur molécule, en générale deux ou plus, sont combustibles: Le R32, la famille des R140, des R150, etc. On évite donc l'utilisation de ces fluides purs, mais on les rencontre presque toujours dans des mélanges frigorigènes où, dilués avec des fluides incombustibles, ils ne posent aucun problème. L'ammoniac lui aussi est combustible.

b- Critères économiques

- Prix du frigorigène et des lubrifiants associés:

C'est un critère considérablement fluctuant. Son impact sur le choix du fluide, longtemps considéré comme mineur, voit actuellement son importance croître. L'ammoniac, beaucoup moins dense et beaucoup moins cher que les frigorigènes halogénés, est particulièrement économique.

Le prix des lubrifiants associés aux frigorigènes est aussi à considérer. Les huiles polyol esters (POE), imposées par les frigorigènes HFC et leurs mélanges, sont beaucoup plus chères que les huiles minérales acceptables avec les anciens frigorigènes.

- Incidence du frigorigène sur le prix de l'installation:

Le choix du frigorigène influence directement ceux du compresseur et des échangeurs

- Disponibilité du frigorigène:

Elle doit être suffisante pour couvrir les besoins des installateurs et des agents de maintenance des installations et cela sans délai.

c- Critères écologiques

Comme nous l'avons souligné au début, jusqu'à un passé récent, l'industrie utilisait l'ammoniac, des chlorofluorocarbures totalement halogénés (CFC) ou partiellement halogénés (HCFC) ainsi que l'eau; l'eau est notamment le frigorigène des machines à absorption pour la climatisation. Or, les contraintes d'environnement ont conduit à des changements importants des règles de sélection. Aussi, pour la sélection d'un fluide frigorigène, aux anciennes conditions basées sur des contraintes thermodynamiques et techniques, viennent s'ajouter de nouvelles contraintes liées à l'environnements ; parmi lesquels, nous n'aborderons ici que, l'ODP, le GWP et le TEWI ^[1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

- ü ODP (Ozone Depletion Potential) : Le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone d'un réfrigérant est représenté par sa valeur ODP. Cette valeur est définie par rapport à l'impact du R11, qui sert, par convention, de fluide de référence (ODPR11 =1) et rend compte de l'impact de l'émission d'un kg de fluide frigorigène comparé à l'impact de l'émission d'un kg de R11. Plus la valeur d'un fluide est réduite, moins son potentiel d'appauvrissement est grand. Cette valeur est dépendante de certains facteurs, comme la durée de vie atmosphérique et le nombre de chlore ou de brome dans la molécule, et est constamment adaptée en fonction des nouvelles observations réalisées.
- ü GWP (Global Warming Impact) : Le GWP décrit l'impact du réfrigérant sur l'effet de serre. Conventionnellement, la valeur GWP d'une substance est définie par rapport à l'impact du CO₂ (GWPCO₂ = 1) et ce, généralement, sur une période de 100 ans. Le GWP100 donne la quantité de CO₂ qui aurait un effet équivalent, sur l'effet de serre, à l'émission d'un kg de fluide (à un horizon de 100 ans). En effet la durée de vie d'un fluide halogéné est très longue et il faut intégrer son effet sur une durée longue.
- ü Dans l'évaluation de l'impact sur l'environnement des fluides frigorigènes, il ne suffit pas d'utiliser le seul GWP. En effet, celui-ci ne représente que l'effet direct sur l'effet de serre. A côté de cet effet direct, il existe un effet indirect lié à la consommation énergétique. Pour quantifier l'impact total sur l'effet de serre, un indicateur a été introduit. Il s'agit du TEWI (**Total Equivalent Warming Impact** en anglais) qui s'écrit ^[11]:

$$TEWI = GWP_{100} \left[\underbrace{M(1-x)}_{\text{Effet direct}} + \underbrace{MfN}_{\text{Effet indirect}} \right] + EAN$$

où :

- GWP100 représente la valeur du GWP100 pour le fluide considéré
- M est la masse de fluide frigorigène en kg
- x est la fraction de fluide récupéré en fin de vie de l'équipement
- f est le taux de fuite annuel de l'équipement
- N est le temps d'utilisation (en années)
- E est la consommation annuelle d'énergie de l'équipement en kWh
- A est la quantité, en kg, de CO₂ émise pour produire 1kWh de l'énergie utilisée

Le TEWI est donné en kg de CO₂ pour la durée de vie de l'équipement. Le coefficient A dépend de l'énergie utilisée ainsi que du pays. C'est ainsi que pour l'énergie électrique, A=0.01kg en France mais A=0.9 en Allemagne. Pour une machine à absorption fonctionnant au gaz naturel, il faut prendre A=0.184.

Remarque: La consommation annuelle d'énergie est directement reliée au COP, pour un production frigorifique donné puisque $COP = Q_0/E$, Q_0 est la production frigorifique annuelle du matériel considéré et COP moyen annuel.

La fraction de fluide récupéré va, dans l'avenir, être très proche de 1 dans la mesure où la récupération va devenir obligatoire.

Le taux de fuite annuel dépend beaucoup de la technologie retenue pour le groupe de production du froid. Nous allons considérer trois cas caractéristiques:

1. Les systèmes frigorifiques non étanches (climatisation automobile ou ferroviaire). Dans ce cas, le taux de fuite était traditionnellement très élevé (supérieur à 20 % éventuellement). Des dispositions réglementaires ont été prises (au niveau des joints d'étanchéité) pour réduire le taux de fuite. Dans ces cas, l'effet direct est la contribution essentielle.

2. Les systèmes frigorifiques étanches mais avec des longueurs de canalisation importantes construites sur site. Dans ce cas, il est très difficile de contrôler le taux de fuite. Le taux de fuite est souvent de l'ordre de quelques % et la contribution directe est généralement la contribution principale au TEWI. L'effort pour limiter le TEWI devra porter de façon prioritaire sur le confinement.

3. Les systèmes frigorifiques compacts dont le taux de fuite est testé en usine à la fabrication. Dans ce cas, le taux de fuite est extrêmement faible, inférieur à 0.1% et la contribution indirecte est généralement la contribution principale au TEWI. L'effort pour limiter le TEWI devra porter de façon prioritaire sur l'efficacité énergétique.

Pour réduire l'effet direct, trois possibilités:

- Utiliser un fluide ayant un GWP faible (voire nul; fluides naturels)
- Réduire la charge en fluide frigorigène
- Réduire le taux de fuite

Pour réduire l'effet indirect, il faut améliorer l'efficacité énergétique.

Ces choix qui paraissent autrefois comme évidents, sont actuellement tributaires de textes internationaux réglementant leur utilisation.

I.2. Les classes de réfrigérants

Les fluides frigorigènes sont identifiés par une numérotation qui est définie par le standard ASHRAE 34 et par la norme internationale ISO 817. Elle concerne aussi bien les fluides halogénés que les fluides naturels.

Les fluides frigorigènes actuellement utilisés peuvent être subdivisés en deux groupes principaux

- les réfrigérants naturels et
- les réfrigérants halogénés.

§ Les réfrigérants naturels :

- **Composés inorganiques (série 700)** : sont des substances trouvées dans la nature.
- **Hydrocarbures (série 600)** : Les composés organiques, qui contiennent du carbone et de l'hydrogène, les plus utilisés en production du froid sont les hydrocarbures.

L'utilisation des fluides naturels entraîne, pour des raisons de sécurité, des contraintes techniques souvent plus complexes que les réfrigérants halogénés, mais ils ont globalement un impact environnemental absolu plus réduit par rapport à ces derniers. Certains de ces produits, comme l'ammoniac ou le propane, sont soumis à des mesures de sécurité spéciales dans le cadre de l'obtention de l'autorisation d'exploitation.

§ Les réfrigérants halogénés :

Les fluides frigorigènes du groupe des halocarbures, c'est-à-dire les CFC, les HCFC et les HFC, sont les plus répandus au monde. Ceux-ci ont comme éléments principaux des atomes de carbone et de fluor ainsi que, selon le cas, des atomes d'hydrogène et/ou de chlore. La proportion de ces atomes dans la molécule détermine les propriétés physiques du réfrigérant.

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

✓ Mélanges zéotropiques et azéotropiques

Les CFC, HCFC et HFC sont utilisés à l'état pur ou en mélange. Dans le cas des mélanges, nous avons les mélanges zéotropes et les mélanges azéotropes :

- Un mélange zéotropique (série 400) est un mélange de réfrigérant qui ne se comporte pas comme un fluide homogène lors de la condensation respectivement l'évaporation : les différentes composantes peuvent changer d'état de manière indépendante, changeant les propriétés thermodynamiques du mélange (mélange dont la composition en phase vapeur et en phase liquide

diffèrent lorsque les deux phases coexistent) d'où l'existence d'un « glissement », à savoir qu'à une pression donnée, la température varie suivant le titre en vapeur du mélange diphasique. Ceci peut causer le dysfonctionnement de l'installation ainsi que des problèmes de remplissage en cas de fuite.

On caractérise un mélange zéotrope (binaire, ternaire ou plus) par la valeur de son glissement à une pression d'utilisation (celle d'évaporation ou de condensation).

- Mélange azéotropique (série 500) se dit d'un mélange de réfrigérant qui se comporte comme un fluide homogène (corps pur) lors de la condensation respectivement l'évaporation. Celui qui a été très utilisé est le R502 (un CFC). De plus, lorsqu'un mélange zéotrope présente un glissement faible (inférieur à 1°C), on parle alors de fluide quasi-azéotropique mais on le classe néanmoins toujours dans la catégorie des fluides zéotropes (c'est le cas du R404A dont le glissement de température à 1 atm est de 0,9°C). Enfin lorsqu'un mélange zéotrope présente un glissement encore plus faible (inférieur à 0,3 °C), il est usuel de l'appeler fluide azéotrope (c'est le cas du R410A dont le glissement à 1 atm est inférieur à 0,1°C).

Dans le Tableau I.1, nous avons rassemblés, pour les fluides frigorigènes soit les plus couramment utilisés (dans des installations neuves ou anciennes) soit en études de développement, la température d'ébullition, la température et la pression critiques ainsi que les valeurs de l'ODP et du GWP.

I.3. La substitution de réfrigérants.

L'abandon des CFC et HCFC touche de nombreuses applications parmi lesquelles on peut citer la réfrigération, le froid domestique, la climatisation, les matériels de lutte contre l'incendie, les aérosols et implique ainsi le remplacement, sous une forme ou une autre, du système frigorifique.

Ce remplacement peut prendre la forme soit :

- de l'entièreté de l'installation, ce qui représente une solution simple, mais généralement coûteuse,
- du réfrigérant par un autre neutre vis-à-vis de la couche d'ozone, une solution selon le cas difficile à réaliser et pouvant avoir certaines conséquences sur la production frigorifique.

Tableau I.1 Fluides frigorigènes ^[1,6,7,8,10,11,12,13,14,15]

Réfrigérant	Formule	Masse molaire g/mol	Tb °C	Tc °C	Pc MPa	ODP	GWP 100 ans
HFC-32	CH ₂ F ₂	52.02	-51.7	78.1	5.78	0	650
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	120.02	-48.1	66.2	3.63	0	2800
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	102.03	-26.1	101.1	4.06	0	1300
HFC-143a	CH ₃ CF ₃	84.04	-47.2	72.9	3.78	0	3800
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	66.05	-24.0	113.3	4.52	0	140
HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	152.93		183.8	3.66	0.014	90
HCFC-124	CHClFCF ₃	136.48	-12	122.3	3.62	0.03	470
Mélanges de HFC							
R-404A	R-125/143a/134a(44/52/4)	97.6	-46.6	72.1	3.74	0	3260
R-407A	R-32/125/134a(20/40/40)	90.11	-45.2	81.9	4.49	0	1770
R-407B	R-32/125/134a(10/70/20)	102.94	-46.8	74.4	4.08	0	2290
R-407C	R-32/125/134a(23/25/52)	86.20	-43.8	87.3	4.63	0	1530
R-407D	R-32/125/134a(15/15/70)	90.96	-39.4	91.6	4.48	0	1360
R-407E	R-32/125/134a(25/15/60)	83.78	-42.8	88.8	4.73	0	1360
R-410A	R-32/125(50/50)	72.58	-51.6	72.5	4.95	0	1730
R-507A	R-125/143a(50/50)	98.86	-47.1	70.9	3.79	0	3300
Hydrocarbures							
RC-270	CH ₂ CH ₂ CH ₂ (cyclopropane)	42.08	-33.5	125.2	5.58	0	
R-290	CH ₃ CH ₂ CH ₃ (propane)	44.10	-42.1	96.7	4.25	0	~20
R-600	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ CH ₃ (butane)	58.12	-0.5	152	3.80	0	~20
R-600a	CH(CH ₃) ₂ -CH ₃ (éthane)	30.07	-11.6	134.7	3.64	0	~20
R-170	CH ₃ CH ₃ (propylène)	42.08	-88.6	32.2	4.87	0	~20
R-1270	CH ₃ CH=CH ₂		-47.7	92.4	4.67	0	
Fluides inorganiques							
R-718	H ₂ O(eau)	18.02	100	374.2	22.1	0	<1
R-744	CO ₂ (dioxyde de carbone)	44.01	-78.4	31.1	7.38	0	1
R-717	NH ₃ (ammoniac)	17.03	-33.3	132.3	11.3	0	<1

Pour les installations en fin de vie ou ayant des problèmes techniques (inétanchéité, pannes, mauvaise efficacité énergétique, etc.), le remplacement total de l'installation s'avère plus intéressant que la simple substitution du réfrigérant. D'un autre côté, le remplacement du fluide frigorigène peut être réalisé, dans les limites du techniquement possible, sur des installations relativement neuves ou étant encore en bon état de fonctionnement. Les critères de choix entre ces deux solutions sont multiples et doivent, entre autres, tenir compte des aspects suivants :

- faisabilité technique,
- coûts financiers,

Afin de remplacer les CFC et HCFC, l'industrie chimique a proposé les Hydrofluorocarbures (HFC). Ces fluides et leurs mélanges sont aujourd'hui les substituts privilégiés à tous les fluides contenant du chlore.

Cependant, bien que les HFC présentent des caractéristiques très similaires aux CFC et aux HCFC, la substitution d'un fluide par un autre ne peut être réalisée directement : les niveaux de pression, les systèmes de compression, les échangeurs de chaleur présents dans les installations frigorigènes doivent être adaptés à ce type de fluide.

Enfin, les seuls fluides de substitution purs sans inconvénient vis-à-vis de la couche d'ozone et de l'effet de serre sont les fluides non halogénés comme l'ammoniac (R 717), le propane (R 290), l'isobutane (R 600a), le gaz carbonique (R 744) et l'eau (R 818).

L'ammoniac, le butane et le propane ayant de très bonnes caractéristiques thermodynamiques, ils constituent cependant des alternatives très sérieuses, et leur usage s'est sensiblement développé au cours des dernières années.

Malgré ses performances relativement faibles et les hautes pressions qu'il demande, le gaz carbonique est étudié comme fluide pour les installations de climatisation automobile, où les risques de fuite sont élevés et remettent en cause l'utilisation du R 134a à fort GWP.

Le dernier ne peut être employé pour obtenir des températures négatives, et les cycles au R 744 ont aujourd'hui des efficacités nettement plus faibles que les autres.

I.3.1 Les critères de substitution.

Bien que la substitution du fluide frigorigère soit une solution moins onéreuse que le remplacement total du système, elle n'est pas toujours possible. L'installation a été conçue pour un réfrigérant aux caractéristiques bien précises auxquelles celles du nouveau réfrigérant peuvent ne pas correspondre.

Pour éviter, ou du moins limiter, les problèmes liés à la substitution de fluide (réduction de la puissance frigorigère, endommagement du système, etc.), les propriétés des différents réfrigérants à disposition doivent correspondre le plus possible à celles du fluide à remplacer [8,9].

I.3.2. Les fluides de substitution.

Les fabricants de fluides frigorigères considèrent en effet qu'à l'exception du R 134a, il est maintenant peu probable de trouver des fluides purs qui possèdent des propriétés thermodynamiques leur permettant d'être de parfaits substituts aux anciens fluides. En revanche, en mélangeant des fluides purs dans des proportions bien choisies, il est possible d'obtenir des caractéristiques mieux adaptées, ce qui explique l'intérêt que suscitent les mélanges. D'ailleurs, beaucoup de travaux ont concerné les performances des mélanges de fluides frigorigères utilisés pour remplacer ceux qui doivent disparaître [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Nous avons vu plus haut que les fluides remis en cause par le Protocole de Montréal et ses amendements représentaient 90 % des applications. Il s'agit essentiellement de deux CFC, le R 11 et le R 12, bannis à partir de 1994, et de deux HCFC, le R 22 et le R 502 (un mélange), bannis à partir de 2014.

Leurs principales applications étaient les suivantes :

- R 11 : groupes refroidisseurs d'eau ;
- R 12 : froid domestique, climatisation automobile ;
- R 22 (le plus vendu) : froid alimentaire, industriel, transports frigorigères ;
- R 502 (mélange 48,8 % R 22, 51,2 % R 115, utilisé comme substitut du R 22 pour des taux de compression élevés) : réfrigération supermarchés, transports frigorigères.

Les fluides de remplacement possibles sont aujourd'hui les suivants [1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

- le R134a (HFC) pour le R 12 (froid domestique et commercial) ;
- le R404A (mélange HFC 44 % R 143a, 52 % R 125, 4 % R 134a) pour le R 22 (froid commercial, transports frigorifiques) ;
- le R407C (mélange HFC 23 % R 32, 25 % R 125, 52 % R 134a) pour le R 22 (conditionnement d'air de petite et moyenne puissance) ;
- le R410A (mélange HFC 50 % R 32, 50 % R 125) candidat possible pour remplacer le R 22 (climatisation air-air, transports frigorifiques).

I.4. Les fluides choisis dans le cadre de ce travail.

Finalement, les fluides frigorigènes non réglementés peuvent être classés en cinq familles :

- les corps purs de type HFC : R134a ; R32, R125, R143a ;
- les mélanges de HFC (Hydrofluoro-carbone) : R404a, R407c, R410a ;
- les mélanges à base de R22 (HCFC) : R402a ; R408a ;
- les hydrocarbures : propane, isobutane ;
- les molécules inorganiques : ammoniac, CO₂ et l'eau. Le CO₂ est un fluide frigorigène encore peu utilisé, mais en plein développement.

Cette récapitulation prend en considération les points suivants :

- 1- Les HCFC sont les substances de transition à disposition des utilisateurs pour de nombreuses années. Bien que réglementées par le protocole de Montréal, ces substances constituent l'étape nécessaire permettant la conversion des CFC, rapidement tout en intégrant les aspects environnementaux, techniques et économiques.
- 2- Les HFC et leurs mélanges sont les substances permettant les solutions à long terme de remplacement des CFC et des HCFC.
- 3- Les hydrocarbures, fluides naturels à faible GWP.
- 4- Les fluides inorganiques (CO₂ et NH₃)

Parmi les fluides cités, nous avons choisis pour notre travail, les deux mélanges R407C et R410A. Nous allons expliquer et détailler dans ce qui suit les raisons de ce choix.

I.4.1. Le R407C

- Généralités

Le R407C est un mélange zéotrope composé de R32, R125 et de R134a. Il est surtout utilisé dans le domaine de la climatisation, mais aussi dans le domaine du froid positif et négatif. Bien que le R32 soit inflammable, le R407C est considéré comme ininflammable et non toxique.

- Caractéristiques techniques

De manière générale, le R407C possède les mêmes caractéristiques que le R22, le rendant un excellent candidat pour le remplacement de ce dernier. Il n'a pas une efficacité énergétique très élevée et sa puissance frigorifique volumique ainsi que sa conductivité thermique sont moyennes.

Son effet zéotropique doit être tenu en compte lors de l'élaboration de l'installation (éviter les composants collectant le réfrigérant liquide, comme les évaporateurs noyés, car ils augmentent l'effet de fractionnement), celui-ci étant très important (7,2K). Suite à une fuite, le remplissage de réfrigérant peut s'avérer difficile, car la concentration de certaines composantes peut avoir changé.

Sa capacité volumétrique correspond à celle du R22 pour le conditionnement d'air, qui rend le choix des échangeurs de chaleur très important.

La conversion des machines du R22 au R407C, entraîne une baisse du coefficient de performance et de la capacité frigorifique volumétrique, cela est dû au coefficient d'échange de chaleur surfacique qui est généralement plus faible en comparant le mélange zéotropique avec ses constituants.

Sa compatibilité avec les métaux est comparable à celle du R22, il est donc utilisable avec : Le cuivre, le laiton, le nickel, la fonte, l'acier et l'aluminium.

Les alliages de magnésium, de plomb, de zinc et d'aluminium, avec un taux de magnésium dépassant les 2% par masse molaire sont à éviter.

- Caractéristiques environnementales

Le R407C n'a pas d'effet direct sur la couche d'ozone. Son potentiel d'effet de serre théorique est du même ordre de grandeur que le R134a. L'effet d'acidification n'est pas important comparé à

celui de la consommation énergétique, et son potentiel de contribution à la création d'ozone troposphérique est négligeable.

Tableau 1.2 : Propriétés du mélange frigorigène R407C [8,17]

	R407 C
<i>Nom Chimique / Composition</i>	R134a- R125- R 32 (52%-25%-23%)
<i>Type</i>	Mélange Zéotrope (HFC)
<i>Numéro Cas</i>	-
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	-
<i>Température critique(C°)</i>	86.8
<i>Pression critique (bar)</i>	46.2
<i>Température d'ébullition (a pression atmosphérique) (C°)</i>	-43.8
<i>Plage d'application de température (C°)</i>	-40 à +5
<i>Compatibilité avec les métaux</i>	Alliages de plomb, zinc et d'aluminium avec de plus 2% de masse de magnésium devraient être évités
<i>Compatibilité avec les huiles</i>	Huiles synthétiques de type POE
<i>Phrases R</i>	Nom classe comme préparation dangereuse
<i>Phrases S</i>	Nom classe comme préparation dangereuse
<i>ODP (Kg R11-equiv.)</i>	0
<i>GWP₁₀₀ (Kg CO₂-equiv.)</i>	1700
<i>Acidification (Kg SO_x-equiv.)²</i>	1.12
<i>POCP (Kg Ethylène equiv)</i>	0
<i>Groupe de sécurité</i>	A1/A1
<i>Valeur MAK (ppm)</i>	1000
<i>Autorisation d'exploitation</i>	Utilisation limitée par l'administration de l'environnement

I.4.2. Le R410A

- Généralités

Le R410A est un mélange de R125 et de R32, qui trouve son application dans le domaine de la climatisation et du froid positif. C'est un réfrigérant à comportement quasi-azéotropique, car son glissement de température est minime. Il est ininflammable et non-toxique.

Le R410A est un fluide de remplacement du R22 à long terme. Il est aussi un alternatif du R13B1 qui est utilisé pour les basses températures (de -70 jusqu'à -50 °C).

- Caractéristiques techniques

L'intérêt principal du R410A est sa production frigorifique volumique élevée, ce qui permet la construction de systèmes de taille réduite (les compresseurs peuvent être de petite taille compatibles avec des matériels extrêmement compacts que sont les systèmes de climatisation individuels dits Split system). Par contre, ce réfrigérant travaille à des pressions plus élevées que les fluides « classiques », d'où la nécessité d'utiliser des composants spéciaux. En effet, à l'aspiration la pression est de 8 bars pour une température de 2 °C et de 31 bars au refoulement du compresseur pour une pression de saturation de 50 °C.

Son coefficient de performance théorique est du même ordre de grandeur que celui du R407C, et sa conductivité thermique est élevée (réduction de la taille des échangeurs). Sa haute température de refoulement à la sortie du compresseur est à tenir en compte lors de l'élaboration de l'installation.

Le R410A est techniquement et chimiquement stable, il est compatible avec les métaux de construction des machines frigorifiques (l'acier, le cuivre, le laiton et l'aluminium).

Les alliages de zinc, magnésium, plomb et aluminium ne doivent pas dépasser une teneur molaire de magnésium de 2%.

- Caractéristiques environnementales

Comme tout nouveau fluide mis sur le marché, le R410A n'affecte pas la couche d'ozone. Son potentiel d'effet de serre est moyen par rapport à celui des autres HFC. En raison de ses différentes composantes, son potentiel d'acidification est, pour un HFC, relativement élevé, mais se situe encore en dessous du niveau de l'ammoniac. Sa contribution à la création d'ozone troposphérique est négligeable.

Tableau 1.3 : Propriétés du mélange frigorigène R410C [8,22]

	R410 A
<i>Nom Chimique / Composition</i>	R125 R 32 (50% - 50%)
<i>Type</i>	Mélange Zéotrope (HFC)
<i>Numéro Cas</i>	-
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	-
<i>Température critique(C°)</i>	71.8
<i>Pression critique (bar)</i>	48.9
<i>Température d'ébullition (a pression atmosphérique) (C°)</i>	- 51.6
<i>Plage d'application de température (C°)</i>	- 50 a 0
<i>Compatibilité avec les métaux</i>	Alliages de plomb, zinc et d'aluminium avec de plus 2% de masse de magnésium devraient être évités
<i>Compatibilité avec les huiles</i>	Huiles synthétiques de type POE
<i>Phrases R</i>	Nom classé comme préparation dangereuse
<i>Phrases S</i>	Non classé comme préparation dangereuse
<i>ODP (Kg R11-equiv.)</i>	0
<i>GWP₁₀₀ (Kg CO₂-equiv.)</i>	2000
<i>Acidification (Kg SO_x-equiv.)³</i>	1.28
<i>POCP (Kg Ethylène equiv)</i>	0
<i>Groupe de sécurité</i>	A1/A1
<i>Valeur MAK (ppm)</i>	1000
<i>Autorisation d'exploitation</i>	Utilisation limitée par l'administration de l'environnement

Chapitre 2.

Propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes.

II.1. Calcul des propriétés résiduelles ^[16,17,18,3,26,27].

La méthode générale, pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides purs à l'aide des fonctions résiduelles, peut être étendue aux mélanges réfrigérants.

La différence entre la propriété thermodynamique du fluide réel (M) et la propriété du gaz parfait (M^{id}) qui peuvent être considérés soit, dans les mêmes conditions de température et de pression, soit dans les mêmes conditions de température et de volume, est appelée : propriété résiduelle. Elle s'écrit comme suit :

$$M_{res}(T, P) = M(T, P) - M^{id}(T, P) \quad (2.1)$$

$$M_{res}(T, V) = M(T, V) - M^{id}(T, V) \quad (2.2)$$

Pour évaluer la propriété résiduelle, on fait généralement appel aux relations existant entre les variations des fonctions thermodynamiques des fluides réels ou du gaz parfait en fonction de la température et de la pression ou de la température et du volume v (voir relations ci-dessous).

Tableau II.1 : Variation des grandeurs d'état en fonction de la température et de la pression absolue ou du volume^[2]

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \quad (2.3)$$

$$dH = C_p dT + \left[V - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (2.4)$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV \quad (2.5)$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dP \quad (2.6)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (2.7)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.8)$$

Les expressions donnant les variations des fonctions d'état rapportées à une mole de gaz parfait sont données dans le tableau qui suit :

Tableau II.2 : Variation des grandeurs d'état du gaz parfait en fonction de la température et de la pression absolue ou du volume.

$$du^{id} = c_v^{id} \cdot dT \quad (2.9)$$

$$dh^{id} = c_p^{id} \cdot dT \quad (2.10)$$

$$ds^{id} = c_v^{id} \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dv}{v} = c_p^{id} \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dP}{P} \quad (2.11)$$

$$da^{id} = -RT \cdot \frac{dv}{v} - s^{id} \cdot dT, \quad \left(\frac{da^{id}}{dv} \right)_T = -RT \cdot d \ln v \quad (2.12)$$

D'une manière générale, pour une propriété thermodynamique M quelconque, (énergie interne, enthalpie, entropie, ...), la valeur résiduelle à partir de données «P, T, V» est donnée par les relations :

$$M_{res}(T, P) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial M^{id}}{\partial P} \right)_T \right] \cdot dP \quad (2.13)$$

$$M_{res}(T, V) = \int_\infty^V \left[\left(\frac{\partial M}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial M^{id}}{\partial V} \right)_T \right] \cdot dV \quad (2.14)$$

Les fonctions résiduelles à température et pression ou volume donnés pour les principales propriétés thermodynamiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Expressions des grandeurs résiduelles.

$$u_{res}(T, v) = \int_\infty^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (2.15)$$

$$h_{res}(T, P) = \int_0^P \left[v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.16)$$

$$h_{res}(T, P) = \int_\infty^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv + Pv - RT \quad (2.17)$$

$$s_{res}(T, v) = \int_\infty^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv \quad (2.18)$$

$$s_{res}(T, P) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (2.19)$$

$$a_{res}(T, v) = \int_{\infty}^v \left[-P + \frac{RT}{v} \right] dv \quad (2.20)$$

$$g_{res}(T, P) = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.21)$$

Les propriétés résiduelles peuvent être exprimées en utilisant le facteur de compressibilité Z comme variable indépendante, en se basant sur :

$$1- \quad v_{res} = v - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P} (Z - 1) \quad (2.22)$$

Avec :
$$v = \frac{Z.R.T}{P}$$

$$2- \quad d \left(\frac{g_{res}}{RT} \right) = \frac{v_{res}}{RT} dP - \frac{h_{res}}{RT^2} dT \quad (2.23)$$

Cette dernière relation est appelée relation de Gibbs - Helmholtz ou relation fondamentale des propriétés résiduelles.

.Les différentes relations, des propriétés résiduelles en fonction du facteur de compressibilité Z , intégrées par rapport à la pression ou par rapport à la densité ρ sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.4 : Expressions des grandeurs résiduelles en fonction de Z .

$$\frac{g_{res}}{RT} = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (2.24)$$

$$\frac{g_{res}}{RT} = \int_0^r (Z-1) \frac{dr}{r} + Z - 1 - \ln Z \quad (2.25)$$

$$\frac{h_{res}}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{1}{P} dP \quad (2.26)$$

$$\frac{h_{res}}{RT} = Z - 1 - T \int_0^r \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_r \frac{dr}{r} \quad (2.27)$$

$$\frac{s_{res}}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{1}{P} dP - \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \quad (2.28)$$

$$\frac{s_{res}}{R} = \ln Z - T \int_0^r \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_r \frac{dr}{r} - \int_0^r (Z-1) \frac{dr}{r} \quad (2.29)$$

II.2. Calcul des propriétés d'état à partir des propriétés résiduelles.

Pour évaluer une propriété thermodynamique telle que l'enthalpie ou l'entropie, on peut procéder selon les étapes suivantes :

- Calcul des propriétés de chaque constituant i du mélange à l'état de gaz parfait ;
- Calcul des propriétés du mélange dans l'état idéal ;
- Addition des propriétés résiduelles.

Dans ce qui suit, nous allons détailler la méthode de calcul utilisée dans cette étude pour un mélange binaire (1+2) et un mélange ternaire (1+2+3).

II.2.1. Calcul des propriétés de chaque constituant du mélange à l'état de gaz parfait.

Les propriétés thermodynamiques sont souvent rapportées à une température de référence T_{ref} et à une pression standard P^0 égale à 1atm (0.1MPa).

Sous cette pression standard, à une température T donnée, les propriétés de chaque constituant i du mélange (binaire ou ternaire) à l'état de gaz parfait sont données par :

$$h_i^{id}(T, P^0) = h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T) dT \quad (2.30)$$

$$s_i^{id}(T, P^0) = s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T)}{T} dT \quad (2.31)$$

Avec : $i=1,2$ si le mélange est binaire.
 $i=1, 2,3$ si le mélange est ternaire.

Et sous la pression de référence $P_{ref} = P^s(T_{ref})$ du constituant i du mélange (binaire ou ternaire), l'enthalpie et l'entropie spécifique du gaz parfait, s'écrivent :

$$h_i^{id}(T, P_{ref}) = h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \quad (2.32)$$

$$s_i^{id}(T, P_{ref}) = s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT - R \cdot \ln \frac{P_{ref}}{P^0} \quad (2.33)$$

P^s : représente la pression du liquide saturé

Avec : $i=1,2$ si le mélange est binaire.
 $i=1, 2,3$ si le mélange est ternaire.

II.2.2. Calcul des propriétés du mélange dans l'état idéal.**Mélange binaire :**

Sous les mêmes conditions (T et P_{ref}) et en introduisant les compositions de la phase liquide x_1, x_2 et de la phase vapeur y_1, y_2 , l'enthalpie et l'entropie spécifique du mélange binaire (1 + 2) à l'état de mélange idéal s'écrivent :

$$h_{mél}^{id}(T, P_{ref}, x_1, x_2) = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot h_i^{id}(T, P_{ref}) = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \left(h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) \quad (2.34)$$

$$s_{mél}^{id}(T, P_{ref}, x_1, x_2) = \sum_i x_i \cdot s_i^{id}(T, P_{ref}) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i = \sum_i x_i \cdot \left(s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT \right)$$

$$- R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln x_i$$

(2.35)

$$h_{mél}^{id}(T, P_{ref}, y_1, y_2) = \sum_i y_i \cdot h_i^{id}(T, P_{ref}) = \sum_i y_i \cdot \left(h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) \quad (2.36)$$

$$s_{mél}^{id}(T, P_{ref}, y_1, y_2) = \sum_i y_i \cdot s_i^{id}(T, P_{ref}) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \ln y_i = \sum_i y_i \cdot \left(s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T)}{T} dT \right)$$

$$- R \cdot \sum_i y_i \cdot \ln \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_i y_i \ln y_i$$

(2.37)

Mélange ternaire :

Sous les mêmes conditions (T et P) et en introduisant les compositions de la phase liquide x_1, x_2, x_3 et de la phase vapeur y_1, y_2, y_3 , l'enthalpie et l'entropie spécifique du mélange ternaire (1+2+3) à l'état de mélange idéal s'écrivent :

$$h_{mél}^{id}(T, P_{ref}, x_1, x_2, x_3) = \sum_i x_i \cdot h_i^{id}(T, P_{ref}) = \sum_i x_i \cdot \left(h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right)$$

(2.38)

$$s_{mél}^{id}(T, P_{ref}, x_1, x_2, x_3) = \sum_i x_i \cdot s_i^{id}(T, P_{ref}) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i = \sum_i x_i \cdot \left(s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (2.39)$$

$$h_{mél}^{id}(T, P_{ref}, y_1, y_2, y_3) = \sum_i y_i \cdot h_i^{id}(T, P_{ref}) = \sum_i y_i \cdot \left(h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) \quad (2.40)$$

$$s_{mél}^{id}(T, P_{ref}, y_1, y_2, y_3) = \sum_i y_i \cdot s_i^{id}(T, P_{ref}) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \ln y_i = \sum_i y_i \cdot \left(s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \ln \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_i y_i \cdot \ln y_i \quad (2.41)$$

II.2.3. Addition des propriétés résiduelles.

Mélange binaire :

Les propriétés thermodynamiques spécifiques à la température T , la pression P et les compositions de la phase liquide x_1, x_2 et de la phase vapeur y_1, y_2 du mélange binaire (1+2) à l'état réel sont :

$$h_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2) = h_{mél}^{id}(T, P, x_1, x_2) + h_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2) \quad (2.42)$$

$$s_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2) = s_{mél}^{id}(T, P, x_1, x_2) + s_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2) \quad (2.43)$$

$$h_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2) = h_{mél}^{id}(T, P, y_1, y_2) + h_{mél}^{vap,rés}(T, P, y_1, y_2) \quad (2.44)$$

$$s_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2) = s_{mél}^{id}(T, P, y_1, y_2) + s_{mél}^{vap,rés}(T, P, y_1, y_2) \quad (2.45)$$

. Mélange ternaire :

Les propriétés thermodynamiques spécifiques à la température T , la pression P et les compositions de la phase liquide x_1, x_2, x_3 et de la phase vapeur y_1, y_2, y_3 du mélange ternaire (1+2+3) à l'état réel sont :

$$h_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2, x_3) = h_{mél}^{id}(T, P, x_1, x_2, x_3) + h_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2, x_3) \quad (2.46)$$

$$s_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2, x_3) = s_{mél}^{id}(T, P, x_1, x_2, x_3) + s_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2, x_3) \quad (2.47)$$

$$h_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2, y_3) = h_{mél}^{id}(T, P, y_1, y_2, y_3) + h_{mél}^{vap,rés}(T, P, y_1, y_2, y_3) \quad (2.48)$$

$$s_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2, y_3) = s_{mél}^{id}(T, P, y_1, y_2, y_3) + s_{mél}^{vap,rés}(T, P, y_1, y_2, y_3) \quad (2.49)$$

Les propriétés thermodynamiques spécifiques à T et v donnés, s'obtiennent en passant par les mêmes étapes précédentes sauf que le mélange réel et le mélange idéal sont considérés à la même

température et le même volume spécifique avec : $v^0 = \frac{R \cdot T_{ref}}{P^0}$

Nous obtenons ainsi :

Pour un mélange binaire :

$$u(T, v) = \sum_i^2 x_i \cdot \left(u^0(T_{ref}, v^0) + \int_{T_{ref}}^T c_v^0(T, v^0) dT \right) + (u - u^{id})_{T,v} \quad (2.50)$$

$$s(T, v) = \sum_i^2 x_i \cdot \left(s^0(T_{ref}, v^0) + \int_{T_{ref}}^T c_v^0(T, v^0) \frac{dT}{T} + R \cdot \ln \frac{v_{ref}}{v^0} \right) + (u - u^{id})_{T,v} \quad (2.51)$$

Pour un mélange ternaire :

$$u(T, v) = \sum_i^3 x_i \cdot \left(u^0(T_{ref}, v^0) + \int_{T_{ref}}^T c_v^0(T, v^0) dT \right) + (u - u^{id})_{T,v} \quad (2.52)$$

$$s(T, v) = \sum_i^3 x_i \cdot \left(s^0(T_{ref}, v^0) + \int_{T_{ref}}^T c_v^0(T, v^0) \frac{dT}{T} + R \cdot \ln \frac{v_{ref}}{v^0} \right) + (u - u^{id})_{T,v} \quad (2.53)$$

* Le choix de l'état de référence (T_{ref}, P_{ref}) ou (T_{ref}, v_{ref}) est arbitraire, ainsi, des valeurs arbitraires peuvent être assignées à $h^0(T_{ref}, P^0)$ et $s^0(T_{ref}, P^0)$ ou $h^0(T_{ref}, v^0)$ et $s^0(T_{ref}, v^0)$.

* Les données requises pour déterminer les propriétés du mélange de gaz parfait sont :

- Les capacités calorifiques à pression ou à volume constants du mélange de gaz parfait en fonction de la température.

- Une équation qui décrit le comportement volumétrique du mélange réel.

Les valeurs des autres fonctions thermodynamiques découlent des équations suivantes :

$$H = U + P \cdot V \quad (2.54)$$

$$A = U - T \cdot S \quad (2.55)$$

$$G = H - T \cdot S \quad (2.56)$$

II.3. Evaluation des propriétés thermodynamiques des mélanges ^[26,27].

Le calcul des propriétés thermodynamiques d'un mélange hétérogène de fluides frigorigènes se fait par sommation des propriétés thermodynamiques de chacune des phases constituant le mélange (liquide et vapeur). Par exemple pour le calcul du volume ^[2] :

$$V = N^L \cdot v^L + N^V \cdot v^V$$

N^L : Représente le nombre de moles en phase liquide

N^V : Représente le nombre de moles en phase vapeur

Enfin, le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes nécessite la connaissance de leur comportement volumétrique.

Nous aurons donc, le choix entre trois démarches possibles :

- Extension de la loi des états correspondants
- Utilisation d'une équation d'état analytique pour laquelle l'équation du mélange doit être établie à partir de l'équation associée aux constituants.
- Utilisation des équations purement empiriques.

II.3.1. Extension de la loi des états correspondants.

Ces extensions sont utilisées le plus souvent dans le cadre de la méthode de Lee et Kesler. Cette méthode repose sur l'hypothèse que la valeur des grandeurs résiduelles peut être déterminée par interpolation entre les valeurs de deux fluides (deux mélanges de fluides) dont le comportement PVT et les propriétés thermodynamiques sont prédéfinies.

II.3.2. Evaluation des propriétés thermodynamiques à partir des équations d'états.

Pour les mélanges, la variable «composition» devra être prise en compte dans la formulation des équations d'état. Celles-ci s'écrivent sous la forme :

$$F(T, P, V, N_1, N_2, N_3, \dots) = 0 \quad (2.57)$$

Avec : P : pression du système étudié ;

T : température du système ;

V : volume ;

(N_1, N_2, N_3, \dots) : Les nombres de moles de chaque constituant.

Où, rapportée à une mole de substance, la relation (2.57) peut se mettre sous la forme :

$$f(T, P, v, z_1, z_2, z_3, \dots) = 0 \quad (2.58)$$

Dans cette dernière relation, z_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) désigne la fraction molaire du constituant i , désignée généralement par x_i si le mélange est homogène en phase liquide, par y_i , s'il est à l'état vapeur.

v : désigne le volume molaire.

II.3.2.1. L'équation d'état du gaz parfait et le facteur de compressibilité.

La première équation d'état reliant les propriétés PVT est la loi des gaz parfaits :

$$Pv = RT \quad (2.59)$$

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

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2.60)$$

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

Remarque : Il existe des abaques donnant le facteur de compressibilité en fonction des paramètres réduits et du facteur acentrique.

II.3.2.2. Equations d'état cubiques ou équations d'état du type VAN DER WAALS:

Le terme équation d'état cubique sous entend que l'équation est sous la forme d'une série en volume de puissance un, deux et trois :

$$v^3 + Av^2 + Bv + C = 0 \quad (2.61)$$

Avec A, B, C coefficients qui dépendent de T, P et de la composition pour les mélanges.

En 1873, Van Der Waals^[6] a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire d'où :

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (2.62)$$

où
$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.63)$$

Les constantes a et b dépendent du fluide considéré.

a désigne le paramètre d'attraction (appelé aussi paramètre énergétique) et b le covolume molaire.

La détermination de a et b s'effectue au point critique où :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad \text{pour } T = T_c \quad (2.64)$$

Et,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad \text{pour } P = P_r \quad (2.65)$$

Ainsi, on trouve :
$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (2.66)$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (2.67)$$

Afin de mieux rendre compte des propriétés thermodynamiques des fluides, d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Van Der Waals.

En 1949, Redlich et Kwong^[25] ont proposé une première modification du terme attractif de l'équation de WDR en écrivant :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v \cdot (v+b)} \quad (2.68)$$

En 1972, Soave^[14] a modifié l'expression du paramètre attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave, Redlich et Kwong (SRK) qui s'applique pour des composés non polaires (ou légèrement polaires) est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v+b)} \quad (2.69)$$

La détermination des paramètres a et b de cette équation s'effectue de la même manière que pour celle de Van Der Waals au point critique :

$$a = a_c \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_r) \quad (2.70)$$

$$a_c = 0.42748 \quad (2.71)$$

$$b = b_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.72)$$

$$b_c = 0.086640 \quad (2.73)$$

$$a(T_r) = [1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.74)$$

Avec :

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

$$m = 0.479794 + 1.57588w - 0.19207w^2 + 0.02461w^3 \quad (2.75)$$

Cette équation permet de mieux corrélérer les données expérimentales dans un plus large domaine et d'améliorer la représentation de la zone critique.

En 1976, Peng et Robinson ^[26, 27, 31] ; ont proposé une autre modification du terme attractif. Cette équation est généralement utilisée pour des composés polaires (utilisée aussi pour les hydrocarbures). L'expression de l'équation de Peng et Robinson est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \quad (2.76)$$

En ce qui concerne a et b, nous obtenons:

$$a = a_c \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_r) \quad (2.77)$$

$$a_c = 0.457240 \quad (2.78)$$

$$b = b_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.79)$$

$$b_c = 0.07780 \quad (2.80)$$

$$a(T_r) = [1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.81)$$

Avec :

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

$$m = 0.37646 + 1.54226 \cdot w - 0.26992 \cdot w^2 \quad (2.82)$$

En 1980, Harmens et Knapp ^[14] ont proposé une modification de l'équation de Peng et Robinson selon la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + bcv - (c-1) \cdot b^2} \quad (2.83)$$

Avec :
$$a_c = 1 - 3x + 3x^2 + bx(3 - 6x + bx) \quad (2.84)$$

$$a(T) = a_c \frac{R^2 \cdot T^2}{P_c} \cdot a(T_r) \quad (2.85)$$

$$a(T_r) = \left[1 + A \cdot (1 - T_r^{0.5}) - B \cdot (1 - T_r) \right]^2 \quad (2.86)$$

où :

Si $\omega \leq 0.2$
$$A = 0.50 + 0.27767\omega + 2.1722\omega^2 \quad (2.87)$$

$$B = -0.022 + 0.338\omega - 0.845\omega^2 \quad (2.88)$$

Si $\omega > 0.2$
$$A = 0.41311 + 1.14657\omega \quad (2.89)$$

$$B = 0.0118 \quad (2.90)$$

$$b = b_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.91)$$

$$b_c = b \cdot x \quad (2.92)$$

$$c = 1 + \frac{1 - 3x}{bx} \quad (2.93)$$

Les coefficients ξ et β sont définis en fonction du facteur acentrique comme suit :

$$x = 0.3211 - 0.08 \cdot w + 0.0384 \cdot w^2 \quad (2.94)$$

$$b = 0.1077 + 0.76405x - 1.2428x^2 + 0.9621x^3 \quad (2.95)$$

En 1982, Patel et Teja ^[26, 27, 35], ont établi une équation à quatre paramètres qui s'exprime par :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v-b) + c \cdot (v-b)} \quad (2.96)$$

Avec :
$$a = \Omega_a \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot a(T_r) \quad (2.97)$$

$$b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (2.98)$$

$$c = \Omega_c \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (2.99)$$

$$\Omega_c = 1 - 3 \cdot x \quad (2.100)$$

$$\Omega_a = 3x^2 + 3(1-2x) \cdot \Omega_b + 1 - 3x + \Omega_b^2 \quad (2.101)$$

Ω_b est la plus petite racine positive de l'équation suivante :

$$\Omega_b^3 + (2 - 3x) \cdot \Omega_b^2 + 3 \cdot x^2 \cdot \Omega_b - x^3 = 0 \quad (2.102)$$

$$a(T_r) = \left[1 + F \cdot (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (2.103)$$

Où
$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$F = 0.452413 + 1.30982w - 0.295937w^2 \quad (2.104)$$

En 1986 Stryjek et Vera^[14,17] ont proposé une modification de l'équation de Peng-Robinson. Cette modification porte sur le facteur m qui n'est pas seulement fonction du facteur acentrique, mais dépend de la température réduite et d'une constante m_1 qui est spécifique à chaque fluide. L'équation de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) est de la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \quad (2.105)$$

Avec :
$$a = a_c \cdot a(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2.106)$$

$$a_c = 0.457235 \quad (2.107)$$

$$b = b_c \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} = 0.077796 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (2.108)$$

$$a(T_r) = \left[1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.109)$$

$$m = m_0 + m_1 \cdot (1 + T_r^{0.5}) \cdot (0.7 - T_r) \quad (2.110)$$

Où
$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153 \cdot w - 0.17131848 \cdot w^2 + 0.0196554 \cdot w^3 + m_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \quad (2.111)$$

Les valeurs de m_1 pour plus de 90 corps purs d'utilisés dans l'industrie sont données par STRYJEK et VERA. L'équation PRSV reproduit avec une précision inférieure à 1/100 les pressions de vapeur saturante (inférieure à 1.5Mpa) des corps purs. Les composants des mélanges choisis pour cette étude sont donnés en Annexe 2.

Expression générale des équations cubiques

La majorité de ces équations peuvent s'exprimer sous la forme établie par Schmidt et Wenzel en 1980^[6] qui est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (2.112)$$

Le tableau II.5 donne les valeurs de u et w pour les principales équations cubiques :

Tableau II.5 : Les principales équations cubiques et leurs paramètres^[16,12]

Equation d'état	u	w
Van Der Waals	0	0
SRK	1	0
PR	2	-1
Patel et Teja	$1 + \frac{c}{b}$	$-\frac{c}{b}$
Harmens et Knapp	c	$-(c-1)$

Bien entendu, il existe d'autres équations cubiques que celles qui viennent d'être présentées.

D'autre part, il est possible d'écrire les équations cubiques sous d'autres formes, dont celle appliquée dans notre modèle pour le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges réfrigérants. Les équations cubiques de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson.

Ces équations peuvent s'exprimer sous la forme d'une équation à deux paramètres :

$$P = \frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a}{(v+b \cdot e) + (v+b \cdot s)} \quad (2.113)$$

Les paramètres e, s sont spécifiques aux équations cubiques de SRK et PR dont les valeurs sont :

$e = 0$ et $s = +1$ pour l'équation de SRK.

Et, $e = +1 + \sqrt{2}$ et $s = +1 - \sqrt{2}$ pour l'équation de PR.

II.3.2.3. Equations d'état non cubiques**II.3.2.3.1. Equation d'état du viriel**^[14]

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

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{RTB}{v^2} + \frac{RTC}{v^3} + \mathbf{L} \quad (2.114)$$

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

II. 3.2.3.2. Equation d'état de BENEDICT-WEBB- RUBIN (1940)^[2,36]

L'équation d'état de Benedict, Webb et Rubin (BWR) était considérée pendant longtemps comme la seule équation d'état applicable aussi bien à la phase vapeur qu'à la phase liquide. Son expression est :

$$P = r \cdot R \cdot T + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \cdot r^2 + (bRT - a) \cdot r^3 + \frac{c_p}{T^2} (1 + gr^2) \cdot \exp(-gr^2) \quad (2.115)$$

$$\text{Avec : } r = \frac{1}{v} \quad (2.116)$$

Les huit constantes de l'équation BWR dépendent de la nature des composés purs et ont été tabulées en fonction des propriétés volumétriques de chaque composé. Cooper et Golderank^[37] ont calculé les valeurs de ces constantes pour 33 hydrocarbures d'utilité industrielle. L'équation BWR est d'un maniement délicat, bien qu'elle donne des résultats corrects pour les traitements des hydrocarbures.

II.3.2.3.3. Equation d'état de LEE-KESLER (1975) ^[25,28].

Lee et Kesler ont développé une équation modifiée de l'équation BWR en y appliquant la corrélation à trois paramètres. Ils définissent deux fluides : le premier est le fluide simple qui possède un facteur acentrique nul ($\omega = 0$), le second est le fluide de référence qui est le n-octane ($\omega = 0.3978$).

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

$$Z = Z^{(0)} + \frac{W}{w^{(R)}} (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (2.117)$$

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

R : fluide de référence n-octane

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{C_4}{T_r^3 V_r^2} \left(b + \frac{g}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{g}{V_r^2} \right) \quad (2.118)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (2.119)$$

$$C = C_1 + \frac{C_2}{T_r} + \frac{C_3}{T_r^3} \quad (2.120)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (2.121)$$

$$Z^{(0)} = \frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r} \quad (2.122)$$

$$Z^{(R)} = \frac{P_r V_r^{(R)}}{T_r} \quad (2.123)$$

$$Z^{(1)} = \frac{Z^{(R)} - Z^{(0)}}{w^{(R)}} \quad (2.124)$$

Les différentes constantes de l'équation de Lee-Kesler sont résumées dans le Tableau suivant :

Tableau II.6 : Paramètres de l'équation d'état de BWR modifiée relatifs aux fluides de référence de la méthode de Lee et Kesler ^[25, 27, 28].

Constantes	Fluide simple	Fluide de référence
b_1	0.118193	0.2026579
b_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027655
b_4	0.030323	0.203488
C_1	0.0236744	0.0313385
C_2	0.0186984	0.0503618
C_3	0.0	0.016901
C_4	0.042724	0.041577
$d_1 \times 10^4$	0.155488	0.48736
$d_2 \times 10^4$	0.623689	0.0740336
b	0.65392	1.226
g	0.060167	0.03754
w	0.0	0.3978

II.3.2.3.4. L'équation d'état de Martin et Hou ^[31, 35, 36, 38].

Martin et Hou ont dérivé une équation d'état capable de représenter le comportement des gaz polaires et non polaires, y compris les réfrigérants purs et les mélanges, par l'utilisation d'onze coefficients. Le 11^{ème} terme de l'équation d'état de Martin Hou, a la forme suivant :

$$p_r = \frac{R^+ \cdot T_r}{v_r - B} + \sum_{i=1}^4 \left[\frac{A_i + B_i \cdot T_r + C_i \cdot e^{-KT_r}}{(v_r - B)^{i+1}} \right] \quad (2.125)$$

Où les coefficients empiriques adimensionnels R^+ , A_i , B_i , C_i ($i = 1, 2, 3, 4$) de la vapeur surchauffée des états des mélanges R407C et R410A sont énumérés dans Tableau 1. Ces coefficients assurent que l'équation d'état de Martin Hou, est capable de reproduire la densité expérimentale pour la vapeur de R407C et R410A à moins de 1 % dans l'ordre de l'application indiqué dans le tableau (II,7). On peut noter que dans l'équation (2.125), les concepts de la pression, la température et le volume spécifique réduits ont été employés. On se rappelle que la composition du zéotrope ternaire R407C est HFC-32/125/134a (23/25/52% de masse), tandis que le proche-azéotrope binaire R410A, est un composé de R-32/125 (50/50% de masse).

a) Facteur de compressibilité :

Le facteur de compressibilité « Z » est un paramètre adimensionnel défini comme le rapport entre le volume spécifique actuel du gaz (v) et son volume spécifique idéal (v_{id}) à la même température et à la même pression. Donc :

$$Z(T, p) = \frac{v(T, p)}{v_{id}(T, p)} \quad (2.126)$$

Où : $v_{id}(T, P)$ est donné par l'équation d'état des gaz parfaits ($p \cdot v_{id} = R \cdot T$) et $v(T, P)$ peut être obtenu par la résolution numérique de l'équation d'état de Martin Hou, une fois que la température et la pression ont été données. Par conséquent, le facteur de compressibilité, peut être réécrit tel que : $Z = p \cdot v(T, p) / (R \cdot T)$ et mesure le départ à partir du comportement du gaz parfait qui est représenté par $Z = 1$.

Tableau II, 7: Les coefficients du deux fluides étudiés appliquer par l'équation d'état de Martin Hou [31, 35, 36, 38, 41, 43].

	<i>Coefficients</i>	R407C^a	R410C^b
<i>Point critique</i>	p_c [bar]	46.52	49.10
	T_c [K]	359.20	344.15
	ρ_c [kg.m ³]	490.0	493.0
	$p_c / (\rho_c \cdot T_c)$ [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	26.430	28.939
<i>Constantes des gaz</i>	M [kg kmol ⁻¹]	86.20	72.585
	R [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	96.451	114.546
<i>Coefficients adimensionnels de l'équation d'état de Martin Hou</i>	R^+	3.649216	3.9581669
	C	0.0	10-5•1.6730567592
	K	5.475	4.98693632976211
	A_1	-11.576411672	- 7.63508148346917
	A_2	9.108927853	- 0.526007890121690
	A_3	- 4.2674117378	- 0.924483754592590
	A_4	17.976354749	0.886464961112581
	B_1	6.9516394791	3.13785456660298
	B_2	- 5.88551996466	2.2997977868507
	B_3	0.0	0.0
	B_4	0.0	- 0.494678283732852
	C_1	- 12.992106787	- 200.10104493804
	C_2	- 101.85219827	302.787529325433
C_3	0.0	0.0	
C_4	- 1992.5643203	- 59.035545208739	
<i>Coefficients adimensionnels de la chaleur spécifique</i>	A_{cv}	- 6.8214072	16.577749
	B_c	43.694988	1.1773384
	C_c	- 9.4733997	10.854069
	D_c	3.8294732	- 1.7464344
	E_c	-	- 0.5878501

Remarque :

^a : L'ordre de l'application de l'équation d'état de Martin Hou, pour le R407C : $0.3 \leq p \leq 30$ bar, $T_{dp}(p) \leq T \leq 230^\circ\text{C}$, où : $T_{dp}(0.3 \text{ bar}) = -58.38^\circ\text{C}$ et $T_{dp}(30 \text{ bar}) = 67.20^\circ\text{C}$.

^b : L'ordre de l'application de l'équation d'état de Martin Hou, pour le R410A : $0.1 \leq p \leq 40$ bar, $T_{dp}(p) \leq T \leq 230^\circ\text{C}$, où : $T_{dp}(0.1 \text{ bar}) = -89.42^\circ\text{C}$ et $T_{dp}(40 \text{ bar}) = 61.59^\circ\text{C}$ ($T_{dp} \approx T_{bp}$).

b) Chaleur spécifique à volume et à pression constants :

D'après la seconde loi de la thermodynamique, les chaleurs spécifiques adimensionnelles sous volume constant C_v^+ , et pression constante C_p^+ peuvent être définies comme (processus réversible).

$$C_v^+ = T_r \cdot \left(\frac{\partial s^+}{\partial T_r} \right)_{v_r} \quad C_p^+ = T_r \cdot \left(\frac{\partial s^+}{\partial T_r} \right)_{p_r} \quad (2.127)$$

En commençant par le premier des deux équations, et suivant l'approche de Wark, on obtient la valeur de C_v^+ comme étant une fonction de T_r et v_r :

$$C_v^+(T_r, v_r) = T_r \cdot \int_{s=\infty}^{v_r} \left(\frac{\partial^2 p_r}{\partial T_r^2} \right) \cdot d\theta + C_v^+(T_r, v_r = \infty) \quad (2.128)$$

Où la variable factice de l'intégration a été changée de v_r à σ pour éviter la confusion avec la limite supérieure de l'intégrale. La solution de l'intégrale définie du côté droit de l'équation, exige la connaissance de l'équation d'état de la substance, qui est représentée par l'équation, pour les vapeurs réfrigérantes dans la présente étude.

La quantité $C_v^+(T_r, v_r = \infty)$ représente la chaleur spécifique à volume constant dans la limite de la basse pression « gaz parfait » du réfrigérant ($p \rightarrow 0 \Rightarrow v \rightarrow \infty$), où elle est fonction seulement de la température ou, dans des intervalles suffisamment étroits de la température, d'une constante. Par conséquent, on peut écrire :

$$C_v^+(T_r, v_r = \infty) = c_{v,\text{id}}^+(T_r)$$

Si on commence par la seconde des deux équations et en appliquant toujours l'approche de Wark [19], on aura la valeur de C_p^+ comme une fonction de T_r et p_r :

$$C_p^+(T_r, p_r) = T_r \cdot \int_{p=0}^{p_r} \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial T_r^2} \right) \cdot dp + C_p^+(T_r, p_r = 0) \quad (2.129)$$

Où $C_p^+(T_r, p_r = 0)$ est la pression zéro, ou gaz idéal, la chaleur spécifique à pression constante du réfrigérant. Par conséquent, on peut écrire : $C_p^+(T_r, p_r = 0) = c_{p,\text{id}}^+(T_r)$

Les mesures spectroscopiques appropriées (combinées aux équations fournies par la mécanique statistique) fournissent des relations de la chaleur spécifique du gaz idéal pour R407C et R410A [18], indiquées dans [2-156] et [2-157], respectivement. Ces relations ont été exactement modifiées par l'auteur et réécrites sous une forme adimensionnelle de façon à être conformées aux équations (2.128) et (2.129) :

$$\begin{aligned} c_{v,\text{id}}^+(T_r) &= A_{cv} + B_c \cdot T_r + C_c \cdot T_r^2 + f_c(T_r) \\ c_{p,\text{id}}^+(T_r) &= c_{v,\text{id}}^+(T_r) + R^+ \end{aligned} \quad (2.130)$$

Où la fonction $f_c(T_r)$ dépend du réfrigérant considéré :

$$f_c(T_r) = \begin{cases} D_c/T_r & \text{pour R - 407C} \\ D_c \cdot T_r^3 + E_c/T_r^2 & \text{pour R - 410A} \end{cases} \quad (2.131)$$

Les constantes empiriques adimensionnelles A_{cv} , B_c , C_c , R^+ , D_c , E_c , qui apparaissent dans les équations (2.130) et (2.131) sont données par le tableau II.7. Dès que l'équation d'état de Martin Hou a une pression explicite, il est particulièrement convenable de calculer les dérivées partielles $(\partial p_r / \partial T_r)_{v_r}$ et $(\partial^2 p_r / \partial T_r^2)_{v_r}$, et donc l'intégrale du côté droit de l'équation (2.128). Ainsi, d'après l'équation d'état de Martin Hou, les dérivées partielles citées avant peuvent être évaluées tel que :

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial T_r} \right)_{v_r} = \frac{R^+}{v_r - B} + \sum_{i=1}^4 \left[\frac{B_i - K \cdot C_i \cdot e^{-KT_r}}{(v_r - B)^{i+1}} \right] \quad (2.132)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p_r}{\partial T_r^2} \right)_{v_r} = K^2 \cdot e^{-KT_r} \cdot \sum_{i=1}^4 \left[\frac{C_i}{(v_r - B)^{i+1}} \right] \quad (2.133)$$

En substituant l'équation (2.133) dans l'équation (2.128) et puis en solvant l'intégrale définie inhérente, on obtient la valeur de la chaleur spécifique adimensionnelle C_v^+ à volume constant comme une fonction de T_r et v_r pour la vapeur de R407C et R410A.

Elle est exprimée par :

$$C_v^+(T_r, v_r) = -\left(T_r \cdot K^2 \cdot e^{-KT_r} \right) \cdot \sum_{i=1}^4 \left[\frac{C_i}{i \cdot (v_r - B)^i} \right] + c_{v,\text{id}}^+(T_r) \quad (2.134)$$

Où $c_{v,id}^+(T_r)$; sont donné par la première des deux équations (2.130) et (2.131).

II.4. Application des équations d'état aux mélanges.

Les différentes équations d'état que nous avons donné précédemment ont été développées à partir de la connaissance des propriétés P-V-T des corps purs.

Dans le cas des mélanges de composition connue, il est nécessaire de faire appel aux règles de mélange permettant de calculer les propriétés moyennes du mélange. Ces règles de mélange varient d'un type d'équation à une autre, nous allons donner ici les règles les plus usuelles.

II.4.1. Règles de mélange appliquées aux équations d'état cubiques

II.4.1.1. Règle de mélange conventionnel

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2.135)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n z_i \cdot b_i \quad (2.136)$$

$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{ij})$: représente les termes binaires.

a_i, a_j, b_i : représentent les paramètres des corps purs.

k_{ij} : est appelé paramètre d'interaction binaire, déterminé à partir des données expérimentales.

z_i : désigne la composition du constituant i dans le mélange.

z_j : désigne la composition du constituant j dans le mélange.

Le terme b_m représente le volume de la molécule

Le terme a_m représente un terme d'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange. Il tient compte de l'interaction de la molécule i avec la molécule j.

Cette interaction est caractérisée par le coefficient d'interaction k_{ij} .

II.4.1.2. règle de KAYS (1936)

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

$$T_{pc} = \sum Y_i \cdot T_{ci} \quad (2-137)$$

$$P_{pc} = \sum Y_i \cdot P_{ci} \quad (2-138)$$

$$Z_{cm} = \sum Y_i \cdot Z_{ci} \quad (2-139)$$

$$w_m = \sum Y_i \cdot w_i \quad (2-140)$$

Avec :

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

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

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

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

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

II.4.1.3. Règle de mélange de PANAGIOTOPOULOS-REID^[13]

Cette règle est basée sur le modèle de la composition locale. Panagiotopoulos et Reid proposent d'exprimer ce modèle par :

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i z_j \left[(a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) + \frac{b_m}{v \cdot R \cdot T} (x_i I_{ij} + x_j I_{ji}) \right] \quad (2.137)$$

Avec : $I_{ij} = -I_{ji}$ représente les interactions entre les molécules i, j du mélange.

$$b_m = \sum_{i=1}^n z_i \cdot b_i \quad (2.138)$$

z_i : désigne la composition du constituant i dans le mélange.

II.4.1.4. Règle de mélange MHV1^[16,2]

$$a_m = b_m \left[\sum_i z_i \cdot \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT}{q_1} \sum_i z_i \cdot \ln \left(\frac{b_i}{b_m} \right) + \frac{G^E}{q_1} \right] \quad (2.139)$$

$$b_m = \sum_i b_i \cdot z_i \quad (2.140)$$

Avec : $q_1 = -0.593$ pour SRK^[16] et $q_1 = -0.53$ pour PR^[16]

G^E : est l'enthalpie libre d'excès. Dans le cas de notre travail, nous avons utilisé le modèle UNIFAC pour la calculer (chapitre I : relation 1.45).

II.4.1.5. Règle de mélange de WONG-SANDLER^[16]

$$b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad (2.141)$$

$$\frac{a_m}{RT} = \frac{D \cdot Q}{(1-D)} \quad (2.142)$$

Avec :

$$Q = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \left[b_m - \left(\frac{a_m}{R \cdot T} \right) \right]_{ij} \quad (2.143)$$

$$\left[b_m - \left(\frac{a_m}{R \cdot T} \right) \right]_{ij} = \left[b_i - \frac{a_i}{R \cdot T} + b_j - \frac{a_j}{R \cdot T} \right] \cdot \frac{(1-k_{ij})}{2} \quad (2.144)$$

$$D = \left[\sum_i z_i \cdot \frac{a_i}{b_i \cdot R \cdot T} \right] + \left[\frac{A^E}{R \cdot T \cdot S} \right] = \frac{1}{RT} \sum_i \left(S \cdot R \cdot T \cdot z_i \cdot \ln(y_i) + z_i \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (2.145)$$

Avec : σ une constante égale à $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \ln(\sqrt{2}-1)$ dans le cas de l'équation de PRSV.

En général, σ est donné par^[16] :

$$S = \frac{r_1 - r_2}{\ln\left(\frac{1-r}{1-r_2}\right)} \quad (2.146)$$

A^E : est l'énergie libre d'excès à une pression infinie qui peut être égale, à basse pression, à l'enthalpie libre d'excès G^E pour une solution. Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle UNIFAC pour la détermination de l'enthalpie libre d'excès.

II.4.2. Règles de mélanges appliquées aux équations d'état non cubiques

Dans la majorité des cas, chaque équation possède sa propre règle de mélange, dans ce qui suit, nous présenterons quelques équations d'état avec leurs règles de mélange.

II.4.2.1. Equation d'état de Benedict-Webb-Rubin^[14]

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

$$B_{0m} = \sum_{i=1}^n z_i \cdot B_{0i} \quad (2.147)$$

$$A_{0m} = \left[\sum_{i=1}^n z_i \cdot (A_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (2.148)$$

$$C_{0m} = \left[\sum_i^n z_i \cdot (C_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (2.149)$$

$$a_m = \left[\sum_i^n z_i \cdot (a_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.150)$$

$$b_m = \left[\sum_i^n z_i \cdot (b_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.151)$$

$$c_m = \left[\sum_i^n z_i \cdot (c_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.152)$$

$$a_m = \left[\sum_i^n z_i \cdot (a_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.153)$$

$$g_m = \left[\sum_i^n z_i \cdot (g_i)^{0.5} \right]^2 \quad (2.154)$$

II.4.2.2. Equation d'état de Lee-Kesler

II.4.2.2.1. Règle de mélange de Lee- Kesler ^[28].

Les valeurs des propriétés thermodynamiques obtenues par la loi des états correspondants dépendent selon une grande proportion des coordonnées pseudo-cvritiques des mélanges. Dans ces conditions, Lee et Kesler ont proposé la règle de mélange suivante :

$$T_{cm} = \frac{1}{v_{cm}} \sum_i \sum_j z_i z_j \left(\frac{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}}{2} \right)^3 \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \quad (2.155)$$

$$P_{cm} = Z_{cm} \cdot \frac{R \cdot T_{cm}}{v_{cm}} \quad (2.156)$$

$$w_m = \sum_i z_i w_i \quad (2.157)$$

Avec :

$$v_{c,i} = Z_{c,i} \cdot \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.158)$$

$$Z_{c,i} = 0.2905 - 0.085 \cdot w_i \quad \text{et} \quad Z_{cm} = 0.2905 - 0.085 \cdot w_m \quad (2.159)$$

$$v_{cm} = \sum_i \sum_j z_i z_j \left(\frac{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (2.160)$$

II.4.2.2.2. Règle de mélange de Plocker et Coll^[14]

L'utilisation de la règle de mélange de Lee et Kesler n'a pas permis une amélioration importante des propriétés des mélanges. Plocker et Coll ont proposé la règle de mélange suivante :

$$T_{cm} = \frac{1}{v_{cm}^{1/4}} \sum_i \sum_j z_i z_j \left[\frac{1}{8} (v_{ci}^{1/3} \cdot v_{cj}^{1/3})^3 \right]^{1/4} (T_{ci} \cdot T_{cj})^{0.5} k_{ij} \quad (2.161)$$

$$v_{cm} = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j x_i x_j (v_{ci}^{1/3} \cdot v_{cj}^{1/3})^3 \quad (2.162)$$

$$w_m = \sum_i z_i \cdot w_i \quad (2.163)$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} RT_{cm}}{v_{cm}} = (0.2905 - 0.085w) \frac{RT_{cm}}{v_{cm}} \quad (2.164)$$

Chapitre 3.

Modélisation et Organigramme de calcul.

Le but de ce chapitre est la présentation des différentes relations que nous avons utilisées dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des deux mélanges des fluides frigorigènes choisis, à savoir le R407C et le R410A.

Les étapes de calcul des propriétés d'un mélange à plusieurs constituants par une équation d'état nécessitent :

1. La connaissance de la composition molaire du mélange.

2. Le choix d'une équation d'état et de règle de mélange appropriées.

Les équations d'état comportent un ou plusieurs paramètres devant être estimés et ajustés à des données expérimentales relatives aux différents corps purs constituant le mélange à étudier; on a plusieurs types de données qui peuvent être utilisées: (tension de vapeur p^s , grandeurs critiques, etc.).

3. Le choix des corrélations de calcul qui définissent l'équilibre thermodynamique (c'est à dire celles qui permettent de calculer la pression de saturation).

4. L'utilisation ou non des équations d'état dans le calcul des propriétés du liquide saturé et de celui sous pression.

Nous avons utilisés presque les mêmes étapes de calcul pour les deux fluides.

III.1. Méthode de calcul.

La méthode générale de calcul consiste à :

1. Résoudre les équations d'état pour obtenir les volumes spécifiques. Les racines correspondantes aux états de saturation sont obtenues en remplaçant dans les équations d'état, d'une part, par la pression au point de bulle et les compositions de la phase liquide et, d'autre part, par la pression au point de rosée et les compositions de la phase vapeur.
2. Calcul des propriétés résiduelles.
3. Addition des propriétés à l'état de gaz parfait.

Dans le cas où les équations d'état ne permettent pas le calcul des propriétés thermodynamiques, nous utilisons d'autres méthodes de calcul. Les différentes étapes sont exposées ci-dessous.

III.1.1. Résolution numérique des équations d'état.

La résolution des équations d'état est effectuée par la méthode numérique de Newton-Raphson ou celle de la sécante.

Afin d'obtenir les racines correspondant à la phase voulue (pour que la méthode converge vers la solution), les valeurs initiales doivent remplir les conditions suivantes :

- La valeur initiale pour la phase liquide doit être au moins égale au covolume (calculé respectivement pour les corps purs et le mélange).
- La valeur initiale pour la phase vapeur doit être égale à $\frac{RT}{P}$; c'est-à-dire que le comportement du mélange réfrigérant est supposé initialement identique à celui d'un gaz parfait ($Z = 1$).

III.1.2. Calcul des propriétés résiduelles.

1. Calcul des propriétés résiduelles à partir des équations cubiques: Nous avons utilisé les règles de kays pour les deux équations cubiques (voir chapitre2).

- **Equation de PENG - ROBINSON (PR)** : nous l'avons utilisé pour les deux mélanges R407C et R410A.

PENG et ROBINSON proposent une équation d'état dont le terme d'attraction a été conçu dans le but de mieux représenter les volumes liquides des substances à molécules non sphériques. Cette équation est donnée par la relation (2.113) :

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

$$a = 0.457235 \frac{a(T_r)(RT_c)^2}{P_c}$$

Avec:

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

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

$$m = 0.37646 + 1.54226w - 0.26992w^2$$

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

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

L'équation de PR est une équation d'état cubique dont la forme mathématique est simple et elle ne comporte pas beaucoup de paramètres. En plus, elle permet d'obtenir une bonne précision lors de détermination de la densité de la vapeur saturée et de la tension de vapeur des fluides frigorigènes.

- **Equation Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV):** elle a été utilisée pour le R407C

L'expression générale de cette équation cubique (voir chapitre II) est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+e \cdot b) \cdot (v+s \cdot b)}$$

L'expression en fonction de Z et r :

$$Z = \frac{P}{r \cdot R \cdot T} = \frac{1}{1-b \cdot r} - \frac{r \cdot a(T)}{R \cdot T(1+e \cdot b \cdot r) \cdot (1+s \cdot b \cdot r)}$$

Les autres relations requises pour l'évaluation des propriétés résiduelles sont :

$$- \quad Z-1 = \frac{b \cdot r}{1-br} - \frac{qbr}{(1+e \cdot b \cdot r) \cdot (1+s \cdot b \cdot r)} ; \text{ avec : } q = \frac{a(T)}{b \cdot R \cdot T}$$

$$- \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_r = \frac{b \cdot r}{(1+e \cdot b \cdot r) \cdot (1+s \cdot b \cdot r)} \cdot \frac{dq}{dT}$$

Par application des relations de Maxwell, on obtient :

$$\frac{g_{rés}(T, P)}{R \cdot T} = \int_0^r (Z-1) \frac{dr}{r} + Z - 1 - \text{Ln}Z \quad (3.1)$$

$$\text{Et : } \frac{g_{rés}(T, P)}{R \cdot T} = -\text{Ln}(1 - b \cdot s) + Z - 1 - \text{Ln}Z - \left(\int_0^r \frac{b \cdot r}{(1 + e \cdot b \cdot r) \cdot (1 + s \cdot b \cdot r)} dr \right) \quad (3.2)$$

* $e \neq s$

$$\int_0^r \left(\frac{q \cdot b}{(1 + e \cdot b \cdot r)(1 + s \cdot b \cdot r)} \right) dr = \frac{1}{s - e} \text{Ln} \left(\frac{1 + s \cdot b \cdot r}{1 + e \cdot b \cdot r} \right) \quad (3.3)$$

$$\text{En admettant que : } b = \frac{b \cdot r}{R \cdot T} \quad (3.4)$$

$$\text{On obtient : } \frac{g_{rés}(T, P)}{R \cdot T} = Z - 1 - \text{Ln}(Z - b) - \frac{q}{s - e} \text{Ln} \left(\frac{Z + sb}{Z + eb} \right) \quad (3.5)$$

$$\frac{h_{rés}(T, P)}{R \cdot T} = Z - 1 + T \frac{dq}{dT} \frac{1}{s - e} \text{Ln} \left(\frac{Z + sb}{Z + eb} \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{s_{rés}(T, P)}{R} = \text{Ln}(Z - b) + \left(T \frac{dq}{dT} + q \right) \frac{1}{s - e} \text{Ln} \left(\frac{Z + sb}{Z + eb} \right) \quad (3.7)$$

2. Calcul des propriétés résiduelles à partir des équations d'états:

- Equation de Lee-Kesler (LK):

Nous avons appliqué la méthode de Lee-Kesler à deux mélanges sélectionnés pour ce travail (voir chapitre II).

Rappelons que la forme générale de l'équation de BWR est la suivante :

$$Z = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r} + \frac{D}{v_r} + \frac{C_4}{T_r v_r} \left(b + \frac{g}{v_r} \right) \exp \left(\frac{-g}{v_r} \right)$$

Pour le calcul des paramètres pseudo critiques, nous avons utilisé les règles de Lee-Kesler (voir chapitre 2) :

Les propriétés résiduelles sont calculées par les formules suivantes :

$$\frac{h_{res}}{R \cdot T_c} = P_r \cdot v_r - T_r + T_r^2 \cdot \left(A1 - \frac{3 \cdot c_4}{T_r} (A2 + A3) \right) \quad (3.8)$$

$$\frac{s_{res}}{R} = \ln(Z) \cdot T_r \cdot A1 - \frac{2 \cdot c_4}{T_r^3} (A2 + A3) + A4 \quad (3.9)$$

Avec :

$$A1 = \frac{1}{v_r} \frac{dB}{dT_r} - \frac{1}{v_r^2} \frac{dC}{dT_r} - \frac{1}{5 v_r^5} \frac{dD}{dT_r} \quad A3 = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{v_r^2} + \frac{1}{g} \right) \exp \left(\frac{-g}{v_r^2} \right) - \frac{1}{g} \right)$$

$$A2 = \frac{b}{2g} \left(\exp \left(\frac{-g}{v_r^2} \right) - 1 \right) \quad A4 = \frac{-B}{v_r} - \frac{C}{2 v_r^2} - \frac{D}{5 v_r^5}$$

Ces relations sont utilisées pour le calcul des propriétés résiduelles du fluide simple et du fluide de référence. Les propriétés du mélange réfrigérant seront calculées à partir des relations suivantes :

$$\frac{h_{res}}{R \cdot T_c} = \frac{(h_{rés})^{(0)}}{R \cdot T_c} + w \cdot \Delta \left(\frac{h_{rés}}{R \cdot T_c} \right) \quad (3.10)$$

$$\frac{s_{res}}{R \cdot T_c} = \frac{(s_{rés})^{(0)}}{R \cdot T_c} + w \cdot \Delta \left(\frac{s_{rés}}{R \cdot T_c} \right)$$

Avec :

$$\Delta \left(\frac{h_{res}}{R \cdot T_c} \right) = \frac{1}{w^{(r)}} \left(\frac{h_{res}^{(r)}}{R \cdot T_c} - \frac{h_{res}^{(0)}}{R \cdot T_c} \right) \quad (3.11)$$

$$\Delta \left(\frac{s_{res}}{R \cdot T_c} \right) = \frac{1}{w^{(r)}} \left(\frac{s_{res}^{(r)}}{R \cdot T_c} - \frac{s_{res}^{(0)}}{R \cdot T_c} \right)$$

- Equation de Martin Hou (MH):

Nous avons appliqué cette équation d'état pour le mélange R410A. Sa forme générale est la suivante (voir chapitre II) :

$$P = \frac{RT}{V-b} + \sum_{i=2}^5 (A_i + B_i T + C_i \exp(-kT/T_c)) / (v-b)^i \quad (3.12)$$

En utilisant les formules classiques du calcul des propriétés résiduelles (voir chapitre II), on obtient:

$$1) \quad h_{rés}(T, P) = \frac{\sum_{i=2}^5 A_i + C_i \left(\frac{T k}{T_c} + 1 \right) \exp\left(\frac{-kT}{T_c} \right)}{(i-1)(v-b)^{(i-1)}} + pv - RT \quad (3.13)$$

$$2) \quad s_{rés}(T, v) = \frac{\sum B_i + C_i \left(\frac{-k}{T_c} \right) \exp\left(\frac{-kT}{T_c} \right)}{(i-1)(v-b)^{(i-1)}} \quad (3.14)$$

III.1.3. Calcul des propriétés aux points de saturation.**1. Calcul de l'équilibre liquide – vapeur ^[15].**

Le calcul des propriétés du liquide saturé et de la vapeur saturée à partir des équations état, à une température donnée, nécessite la connaissance de la pression de saturation à cette température.

Pour calculer la pression de saturation à partir d'une équation d'état, on doit procéder par itérations: Une hypothèse de pression étant faite, on résout l'équation d'état, générant ainsi deux racines correspondant aux états liquide et vapeur.

La procédure de calcul est un peu compliquée, d'où il est préférable d'utiliser les relations empiriques qui donnent directement les pressions de saturation en fonction de la température.

Observation:

* Le calcul de l'équilibre liquide-vapeur qui s'appuie sur la méthode de calcul, est donné avec l'organigramme et le programme détaillé correspondant.

* Nous avons donc comparé les valeurs de la tension de vapeur obtenues à partir de l'équation de LK, avec celles obtenues par la corrélation empirique appliquée aux **R410A** et **R407C**.

* Pour valider ces résultats, nous avons étendu cette comparaison aux valeurs standard () et les valeurs qui donnée par le cool pack.

*** Estimation de la tension de vapeur:**

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

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

Pour le calcul de la tension de vapeur on utilise l'équation dont l'expression suivante:

D'après **Lee-Kesler** et **PR**:

$$\ln P_{vr} = F^0(T_r) + W F^1(T_r), \text{ avec } F^0(T_r) = 5.92714 - 6.09648 / T_r - 1.28862 \ln T_r + 0.16934 T_r^6, F^1(T_r) \\ = 15.2518 - 15.6875 / T_r - 13.4721 \ln(T_r) + 0.4357 T_r^6. W = 0.2510.$$

Pour nos mélanges, **R410A**, **R407C**, nous avons utilisés les corrélations suivantes:

$$\ln(P^s/P_c) = 1/T_r (A + BX + CX^2 + DX^3 + EX^4 + FX^5), \text{ avec } X = (1 - T_r) - X_0, \text{ pour } \mathbf{R410A}.$$

A, B, C, D, E, F et X_0 sont des constantes qui varient selon qu'en s'intéresse à la pression du point de bulle ou à celle du point de rosée (voir annexe 2).

Pour, R407C,

$$\ln P^s = A + B/T + C \ln T + DT^2.$$

Exemple : Calcul de la tension de la vapeur à 20 °C, par l'utilisation de la relation de LK, et les données suivantes: $T_c = 469.6$ K, $P_c = 33.30$ atm, $W = 0.2510$.

On a $T_r = (273.15 + 20) / 469.6 = 0.624$.

$$F^0(0.624) = -3.23$$

$$F^1(0.624) = -3.51$$

Donc $P_{vr} = 415.3$ mmHg, et la valeur expérimentale est de 420 mmHg, l'erreur relative est 1.2 %, acceptable. En rassemble quelques valeurs d'exemples pour quelques températures représentatives différentes dans le tableau suivant.

Tableau III.1 : Exemples d'applications de calcul de la tension de vapeur.

Température en K	Tension de vapeur en bar pour R410A.	Tension de vapeur en bar pour R407C.	Tension de vapeur en bar (expérimentale)
273.15	2.689547	2.810200	2.932375
283.15	3.879521	4.052400	4.152471
293.15	5.682100	6.003215	5.725166
303.15	8.012587	7.951753	7.710724
313.15	9.725408	10.236541	10.173880
323.15	13.000624	12.989750	13.184950
333.15	17.154000	16.874100	16.821850
343.15	20.978000	21.074125	21.173300
353.15	26.289990	25.895000	26.344400
363.15	32.541702	31.954200	32.467970
373.15	40.024681	41.005410	39.744110

Tableau III.2 : Comparaison entre les valeurs de la tension de vapeur obtenues par les équations, LK, et les corrélations empiriques appliquées aux R 410A et R407C.

Méthodes	Tension de vapeur P_{vr} en bar du R410A			Tension de vapeur P_{vr} en bar du R407C		
	-40 °C	0 °C	40 °C	-40 °C	0 °C	40 °C
LK	1.775	7.815	22.68	0.80	4.41	15.103
Corrélation empirique	1.799	7.978	23.96	0.81	4.49	15.190
Cool pack	1.803	7.986	23.98	0.85	4.52	15.171
Donnée standard	1.725	7.816	23.65	0.84	4.52	15.099
L'erreur1 %	0.22 / 1.55	0.10 / 2.14	0.08 / 5.41	4.7 / 5.88	0.66 / 2.43	0.13 / 0.44
L'erreur2 %	4.11 / 2.81	2.03 / 0.01	1.29 / 4.10	3.57 / 4.76	0.66 / 2.43	0.60 / 0.03

Nous pouvons remarquer que les tensions de vapeurs calculées par les corrélations empiriques, ou données par le cool pack et les données standard sont presque identiques, donc il est plus commode de choisir la méthode la plus précise et la plus facile à programmer.

Cependant, nous avons opté pour l'utilisation des corrélations empiriques puisqu'elles sont disponibles pour tous les réfrigérants et ne demandent que l'écriture de la formule générale en fonction de température par le langage FORTRAN.

III.1.4. Calcul et addition des propriétés à l'état de gaz parfait:

Le calcul des propriétés thermodynamiques à l'état du gaz parfait nécessite la connaissance des capacités thermiques à pression constante ou à volume constant selon que nous calculons les propriétés résiduelles à température et pression donnée ou à température et volume donné, et nous utiliserons ainsi les relations suivantes [8,10,11]:

$$u^{\neq}(T, v) = u^0(T^0, v^0) + \int_{T_0}^T c_v^0 dT$$

$$h^{\neq}(T, P) = h^0(T^0, P^0) + \int_{T_0}^T c_p^0 dT$$

$$s^{\neq}(T, P) = s^0(T^0, P^0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p^0}{T} dT - R \ln \frac{P}{P^0}$$

ou

$$s^{\neq}(T, v) = s^0(T^0, v^0) + \int_{T_0}^T \frac{c_v^0}{T} dT + R \ln \frac{v}{v_0}$$

Avec:

- u^0, h^0, s^0 : Sont l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie de référence (des valeurs arbitraires) calculées d'une façon à obtenir une enthalpie et une entropie du liquide saturé à 0°C égale respectivement à : 200 kJ/kg et 1 kJ/kg.K.
- P^0 et v^0 sont respectivement, la pression atmosphérique et le volume spécifique sous la pression atmosphérique et la température de référence T^0 .
- La capacité thermique spécifique à pression constante c_p^0 est donnée sous une forme polynomial en fonction de la température [37-38]:

$$C_p^0 = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n, \text{ (n allant de 3 à 6).}$$

- La capacité thermique spécifique à volume constant c_v^0 est donnée sous la forme suivante [37-38]:

$$C_v^0 = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4.$$

Avec: $C_p^0 = C_v^0 + R$; (R: Constante universelle de gaz parfait).

III.1.5. Calcul des propriétés de la vapeur surchauffée.

Les propriétés thermodynamiques de la vapeur surchauffée sont calculées à l'aide des équations de PR, LK, PRSV et MH qui reproduisent les propriétés volumétriques et thermodynamiques du mélange des fluides frigorigènes étudiés à cet état.

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

- On fixe la valeur de la température de saturation.
- Calculer la pression de saturation.
- Choisir une température supérieure à la température de saturation.
- Calculer le volume spécifique de la vapeur surchauffée pour chaque température de surchauffe et pour la même pression de saturation en résolvant l'équation d'état choisie par la méthode de Newton-Raphson.

III.1.6. Calcul des propriétés du liquide saturé et sous pression:

Pour faire ça, on suit les étapes suivantes:

- * Calculer les propriétés du fluide frigorigène à l'état de vapeur saturée à une température et une pression donnée.
- * En utilisant la relation générale de Clapeyron nous obtenons la valeur de l'enthalpie et de l'entropie à l'état saturé.

$$\begin{aligned}
 h^{ls} &= h^{vs} - \left(\frac{dP^s}{T} \right) T (V^{ls} - V^{vs}) \\
 S^{ls} &= S^{vs} - \frac{(h^{vs} - h^{ls})}{T}
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

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

$$\begin{aligned}
 h^l &= h^{ls} + \int_{P_s}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \\
 S^l &= S^{ls} + \int_{P_s}^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

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

$$V^l = V^s \frac{A + C^{(D-T)^B} (P_r - P_r^s)^E}{A + C(P_r - P_r^s)^E} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} A &= a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^3 + a_3 T_r^6 + a_4 / T_r \\ B &= b_0 + \frac{b_1}{b_2 + w} \\ C &= c_1 (1 - T_r)^{c_2} + [1 - (1 - T_r)^{c_2}] \exp[c_3 + c_4 (P_r - P_r^s)] \\ P_r &= P / P_c, \quad P_r^s = P^s / P_c \end{aligned} \quad (3.18)$$

Les coefficients sont donnés par :

$$\begin{aligned} a_0 &= 482.85416, \quad a_1 = -1154.2977, \quad a_2 = 790.09727, \quad a_3 = -212.14413, \quad a_4 = 93.4904, \\ b_0 &= 0.0264002, \quad b_1 = 0.42711522, \quad b_2 = 0.5, \\ c_1 &= 9.2892236, \quad c_2 = 2.5103968, \quad c_3 = 0.5939722, \quad c_4 = 0.0010895002, \\ D &= 1.00001, \\ E &= 0.8039503. \end{aligned}$$

III.2. Algorithme de calcul.

La structure de l'algorithme est comme suit :

1. Choix du fluide.
2. Choix de la méthode correspondante au fluide.
3. Choix du type de calcul :
 - 3.1. Calcul d'un point de saturation
 - a. - Entrer la température
 - b. - Calcul de la pression de bulle et la pression de rosée
 - c. - Calcul du volume spécifique de la vapeur saturante par la résolution de l'équation d'état.
 - d. - Calcul du volume spécifique du liquide saturé par la résolution de l'équation d'état
 - Calcul des propriétés de la vapeur saturante par l'application du calcul des propriétés résiduelles et l'addition des propriétés à l'état du gaz parfait.
 - Calcul des propriétés du liquide saturé par l'application du calcul des propriétés résiduelles et l'addition des propriétés à l'état du gaz parfaits.

3.2. Tables des propriétés thermodynamiques à saturation

Pour obtenir les tables des propriétés thermodynamiques du mélange saturé, on réalise une boucle sur un intervalle de température située entre le point triple et le point critique.

3.3. Tables des propriétés thermodynamiques de la vapeur surchauffée

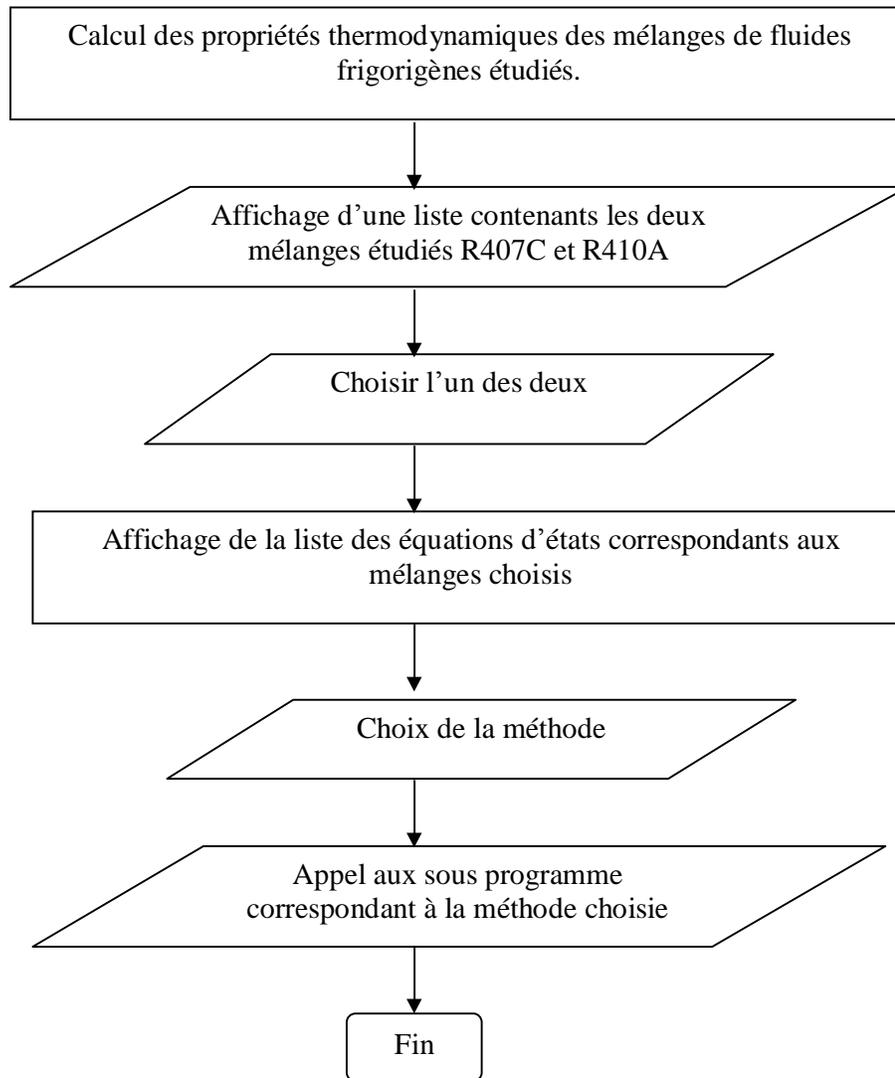
Pour obtenir les propriétés de la vapeur surchauffée, correspondantes à un seul point de saturation, on suit les étapes suivantes :

- Calcul de la pression de rosée
- Faire une boucle de calcul allant de la température de la vapeur saturée jusqu'à une température plus élevée avec un pas choisi
- Pour chaque température de surchauffe et pour la même pression de rosée, on détermine les propriétés de la vapeur surchauffée par :
 - Le calcul du volume spécifique de la vapeur surchauffée par la résolution de l'équation d'état
 - Le calcul des propriétés de la vapeur surchauffée par l'application du calcul des propriétés résiduelles et l'addition des propriétés à l'état du gaz parfait.

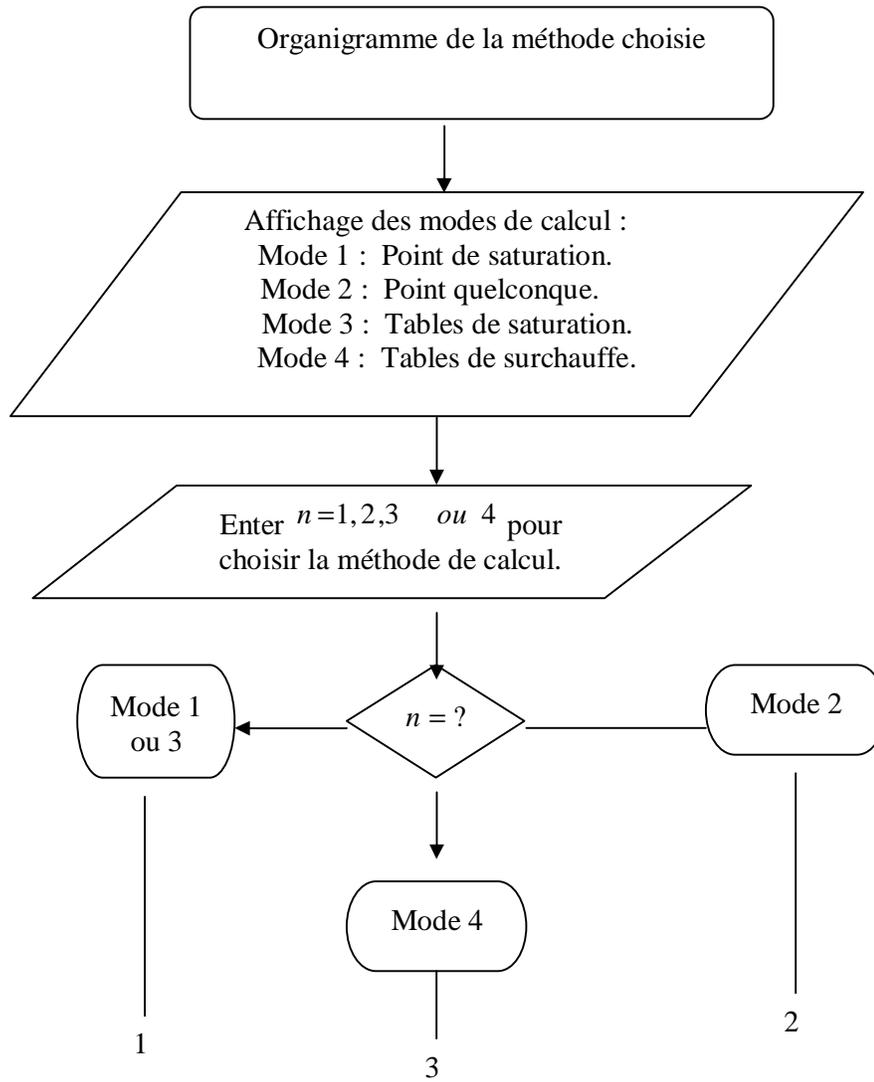
3.4. Calcul d'un point quelconque

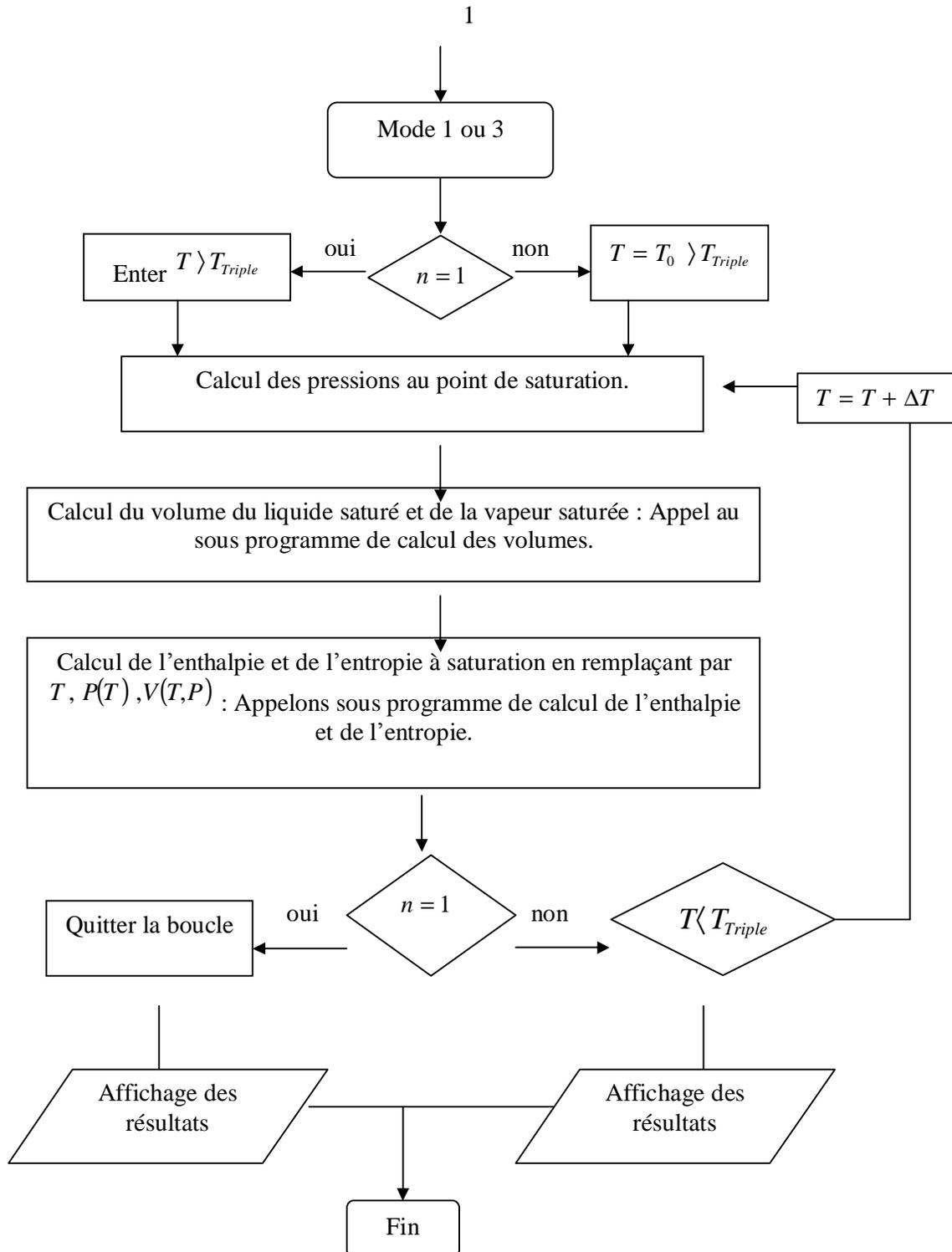
Pour calculer un point quelconque, on doit introduire la valeur de la température et de la pression voulues.

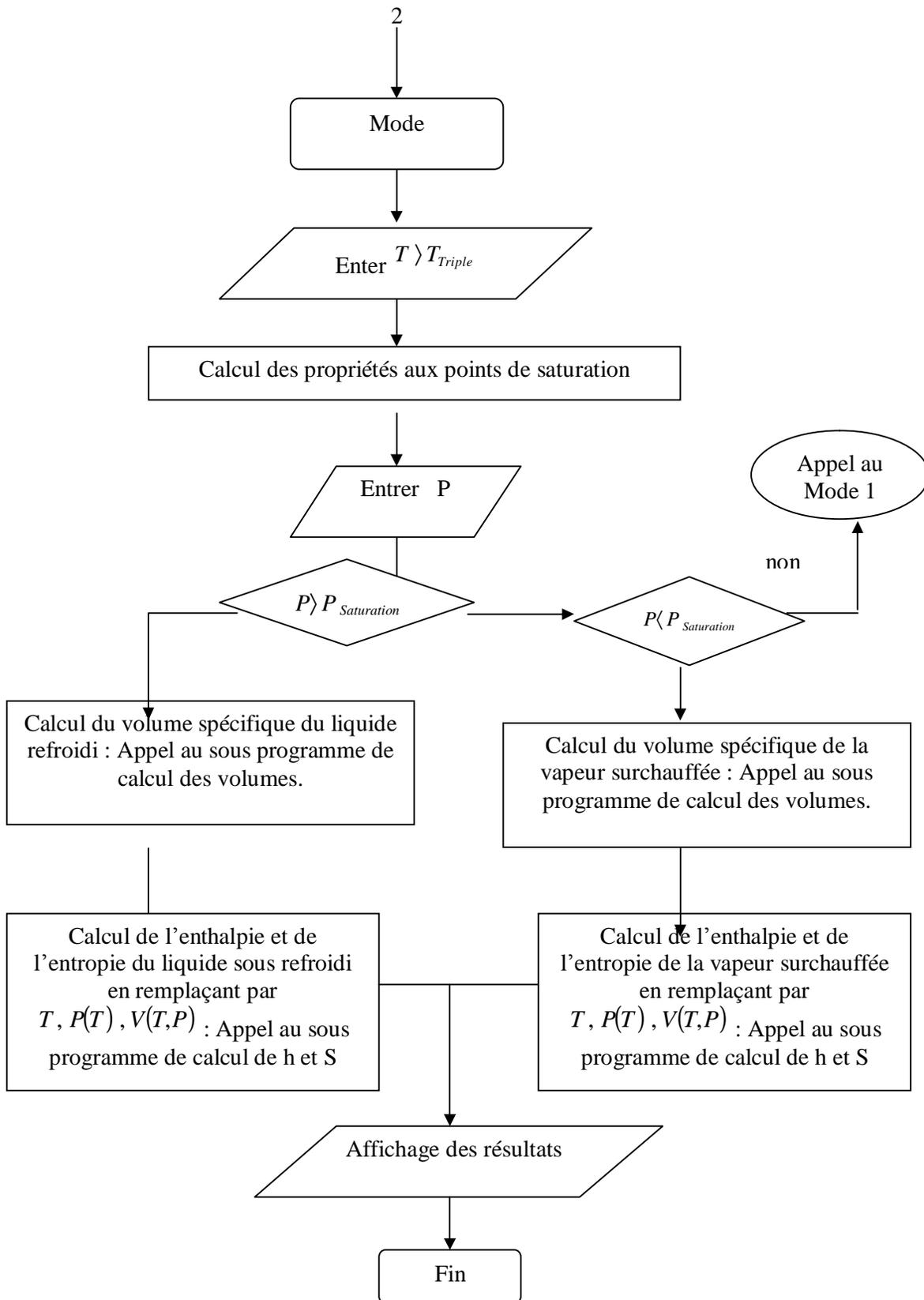
- On calcule la pression de saturation correspondante à la température choisie.
- On compare cette pression à la pression introduite :
 - Si P est égale à la pression de bulle ou de rosée, les étapes seront les mêmes que pour un mélange saturé.
 - Si P est supérieure à la pression de bulle, c'est le cas d'un fluide sous pression ; les étapes de calcul sont :
 - Calcul du volume spécifique du liquide sous pression par la résolution de l'équation d'état.
 - Calcul des propriétés du liquide sous pression par l'application du calcul des propriétés résiduelles et l'addition des propriétés à l'état de référence et à l'état de mélange de gaz parfaits.
 - Si P est inférieure à la pression de rosée : c'est le cas de la vapeur surchauffée. On procède de la façon suivante :
 - Calcul du volume spécifique de la vapeur surchauffée par la résolution de l'équation d'état.
 - Calcul des propriétés de la vapeur surchauffée par l'application du calcul des propriétés résiduelles et l'addition des propriétés à l'état du gaz parfait.

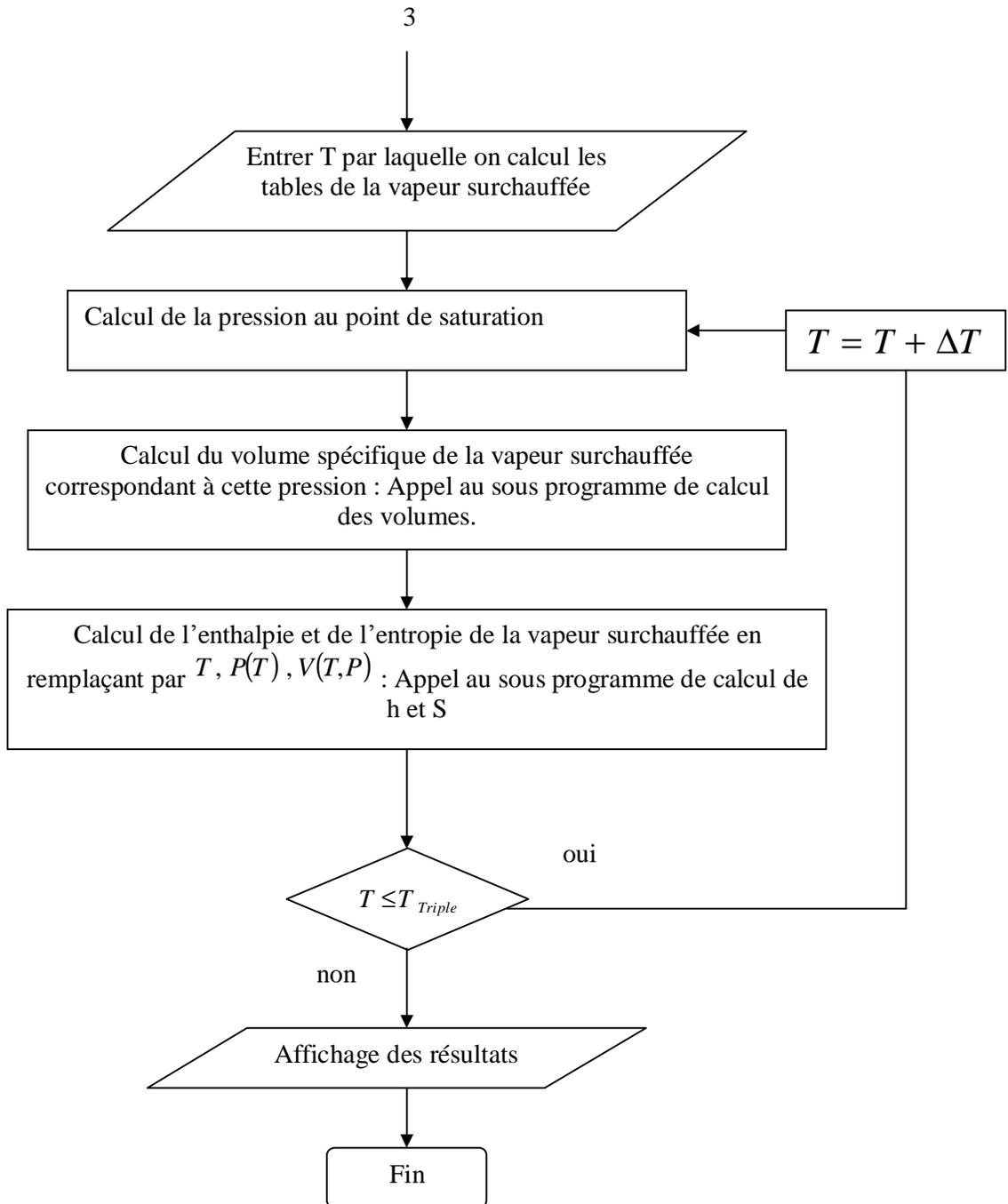
III.3. Organigramme de calcul ^[34].**1. Organigramme du programme principal.**

2. Organigramme type du sous-programme correspondant à la méthode choisie.

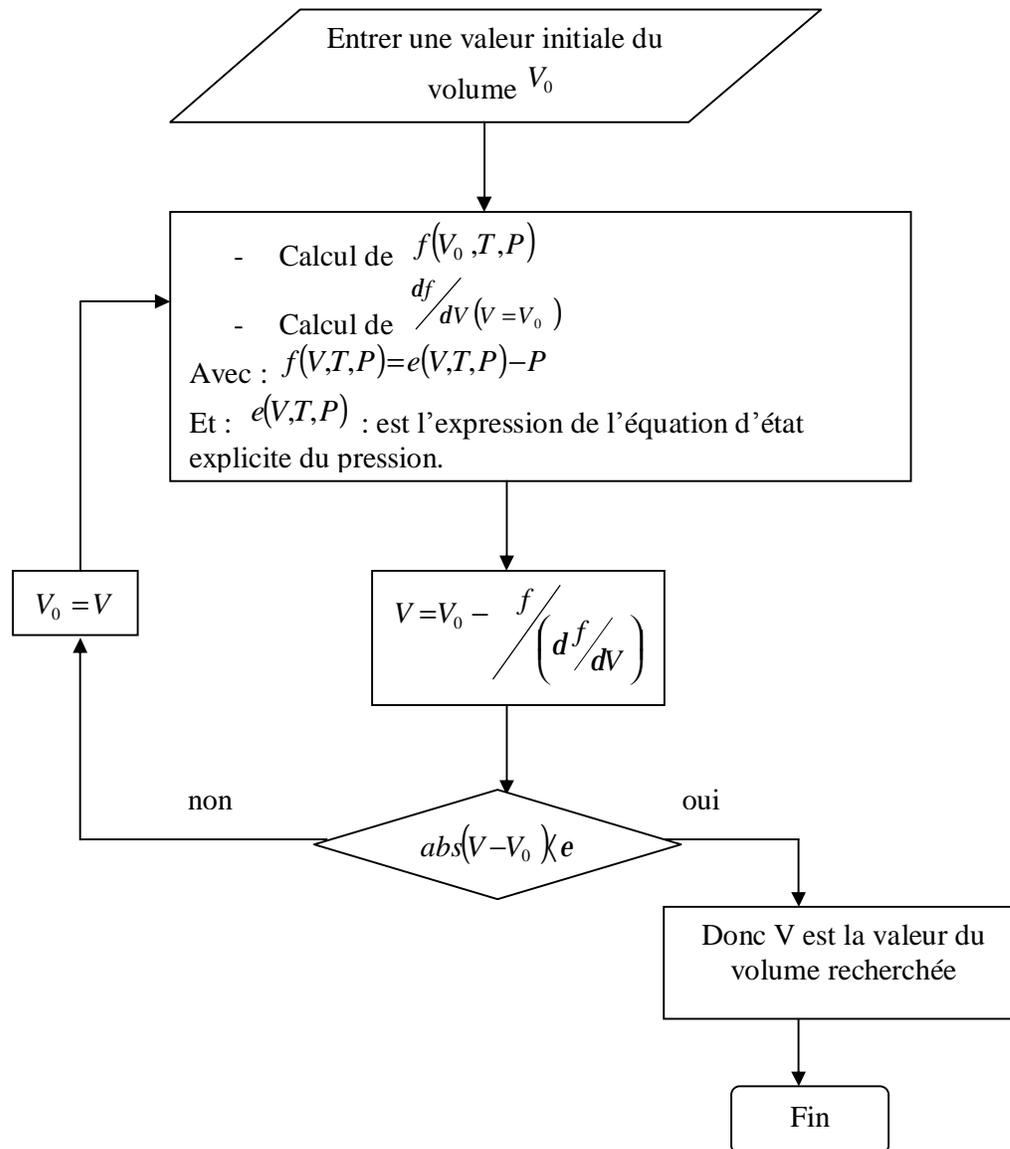


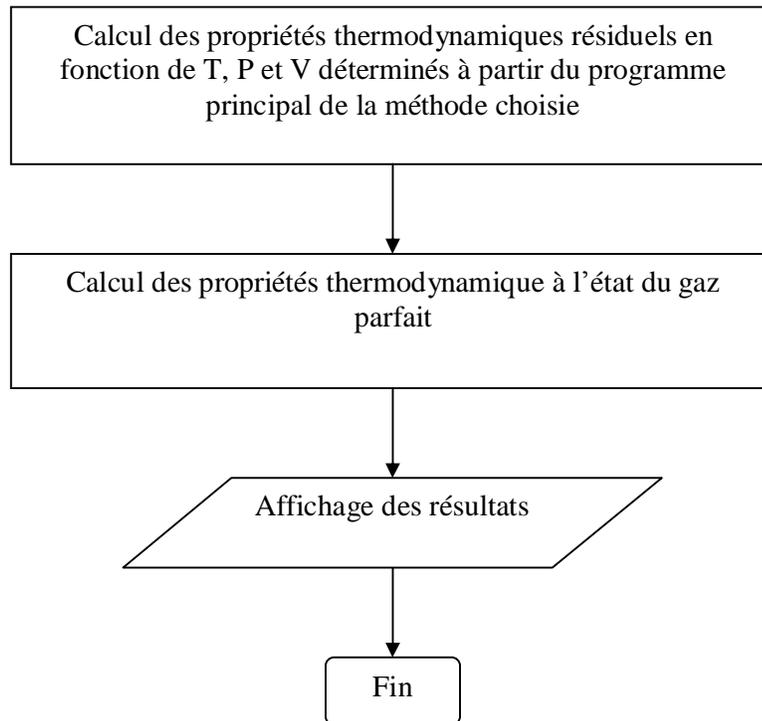




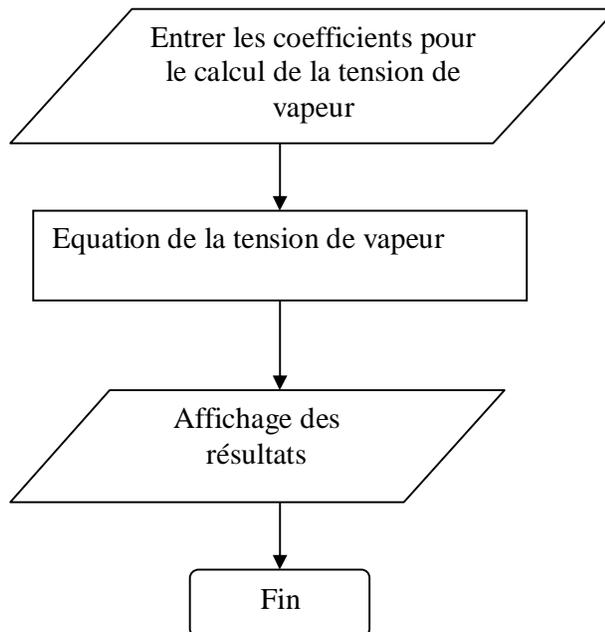


3. Organigramme du sous programme qui calcul le volume spécifique à partir de la résolution de l'équation de l'état (Méthode de Newton - Raphson).



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

5. Organigramme de calcul de la tension de vapeur.



Chapitre 4.

Résultats et discussions.

Nous allons discuter, dans ce chapitre, les résultats obtenus, des propriétés thermodynamiques de deux mélanges de fluides frigorigènes (le R407C et le R410A), ainsi que leurs comparaisons aux résultats obtenus à l'aide du logiciel Cool pack^[34,33,40] et aux données standard de l'IIF (DS)^[41,42,43].

Nous savons également que la modélisation des propriétés thermodynamiques est limitée entre le point triple et le point critique. Par conséquent, dans ce travail, nous avons effectué une comparaison entre les résultats obtenus par la modélisation des propriétés de chacun des deux fluides frigorigènes et les valeurs données par l'IIF (DS) ainsi que celles obtenues à l'aide du logiciel Cool Pack (version 1.46).

Rappelons que le logiciel Cool Pack est une collection de programmes de simulation qui peut être utilisé pour choisir, dimensionner, analyser et optimiser les systèmes de réfrigération. Il permet aussi d'utiliser une base de données comprenant les propriétés de transport et les propriétés thermodynamiques correspondantes à chaque fluide frigorigène (pur ou en mélange).

La comparaison concernant chaque mélange de fluides a été effectuée pour les états de saturation entre les tracés sur les diagrammes (P-V), (T, S), (LnP, H) et numériquement entre les valeurs obtenues à l'état du liquide sous pression et à l'état de la vapeur surchauffée.

IV.1. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R407C (R32/R125/R134a) CH₂F₂/CHF₂CF₃/CH₂FCF₃: (23/25/52)

Rappelons que le R407C est un mélange zéotropique des fluides réfrigérants R32, R125 et R134a ; il présente un glissement de température presque égale à 7 K. Il est reconnu comme un fluide de remplacement de R22 à long terme pour certaines applications (voir chapitre 1).

Nous avons appliqué pour ce fluide les équations d'états de Peng Robinson « PR » et PRSV en utilisant le concept des coordonnées pseudo-critiques et finalement la méthode de Lee Kesler. Les résultats sont présentés à travers les diagrammes (P, V), (LnP, H) et (T, S) représentés sur les figures IV.1, 2, 3.

La validation des résultats a été réalisée à travers une comparaison avec les résultats obtenus à l'aide du logiciel CoolPack version 1.46 ^[32,33,34] et les données standards de l'IIF ^[41,42,43].

1. Propriétés volumétriques (Volume massique):

a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (P, V)

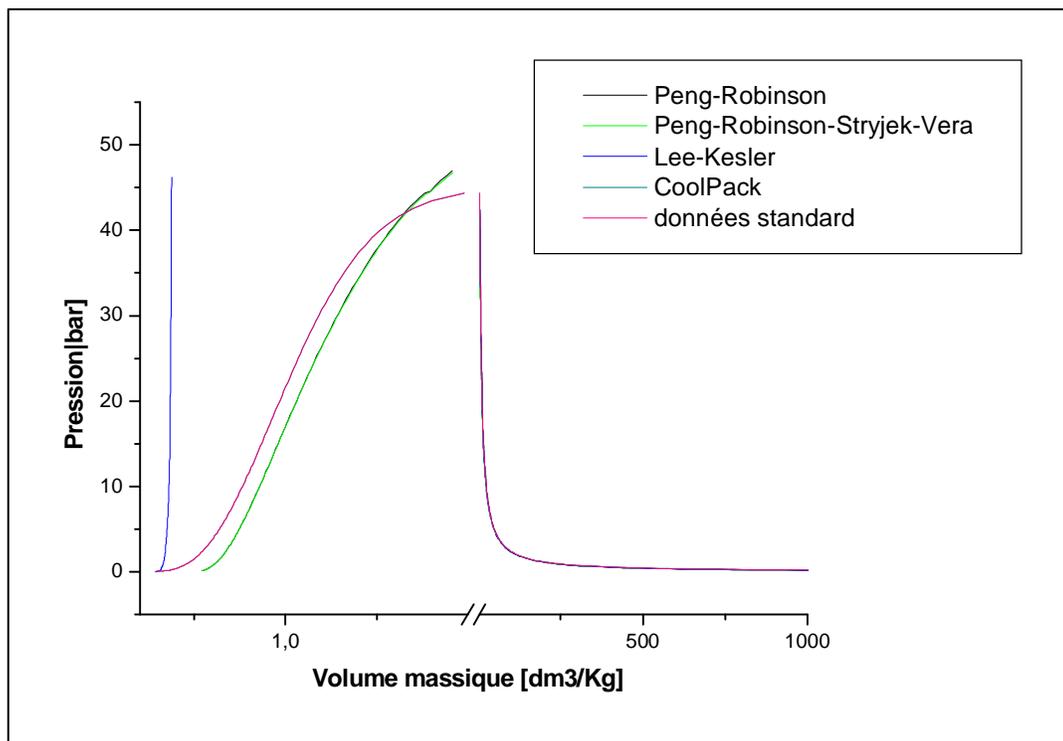


Figure IV.1: Représentation de la courbe de saturation sur diagramme P-v pour le R407C

La figure IV.1 montre que les valeurs des propriétés calculées à partir des équations d'états de PR et LK commencent à s'éloigner progressivement de celles obtenues à l'aide du logiciel Cool pack. La même remarque est à signaler pour les données standard (DS) : lorsque la pression augmente l'écart dépasse 5 % vers les 20 bars (voir la figure IV.1, a).

Mais on remarque que la méthode de PRSV reproduit correctement le comportement volumétrique du liquide saturé sur tout le domaine au voisinage de la pression du point critique (voir la figure IV.1, a).

Pour la vapeur saturée, l'équation PRSV donne des résultats plus proches aux données standard ainsi qu'aux données du logiciel cool pack (voir la figure IV.1, b).

On remarque aussi que les valeurs obtenues par la méthode de LK et l'équation de PRSV convergent un peu plus que l'équation de PR vers les valeurs du cool pack et les données standard au voisinage de 1 bar.

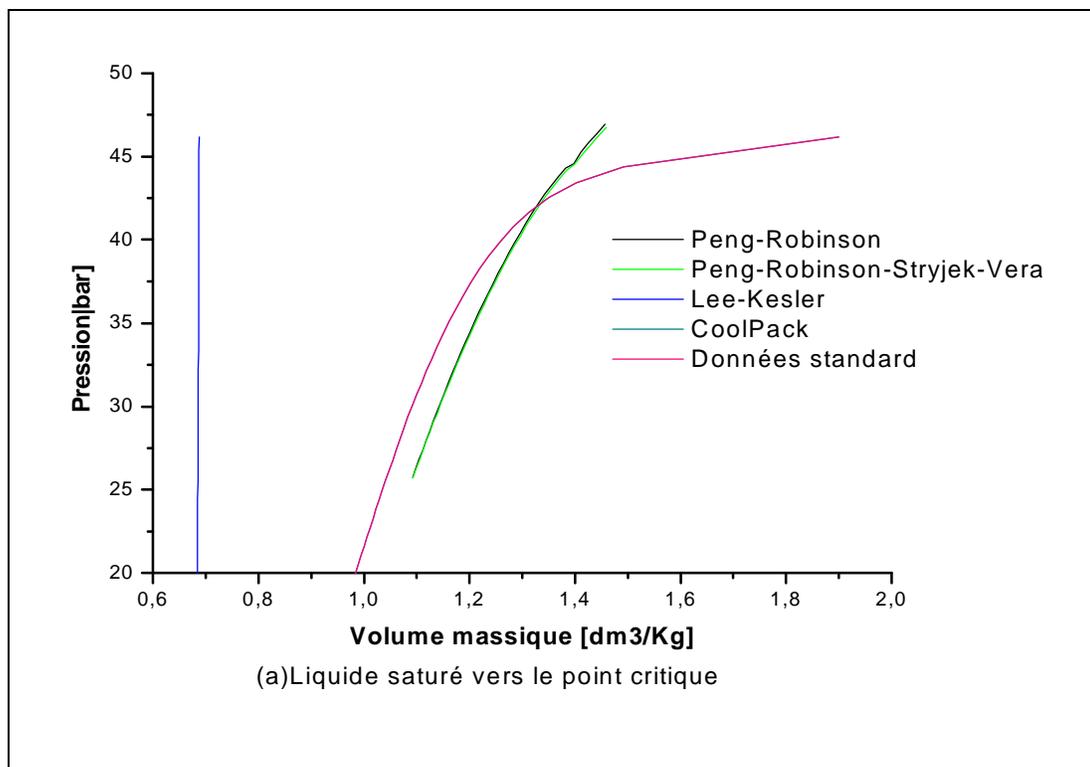


Figure IV.1.a: Liquide saturé vers le point critique

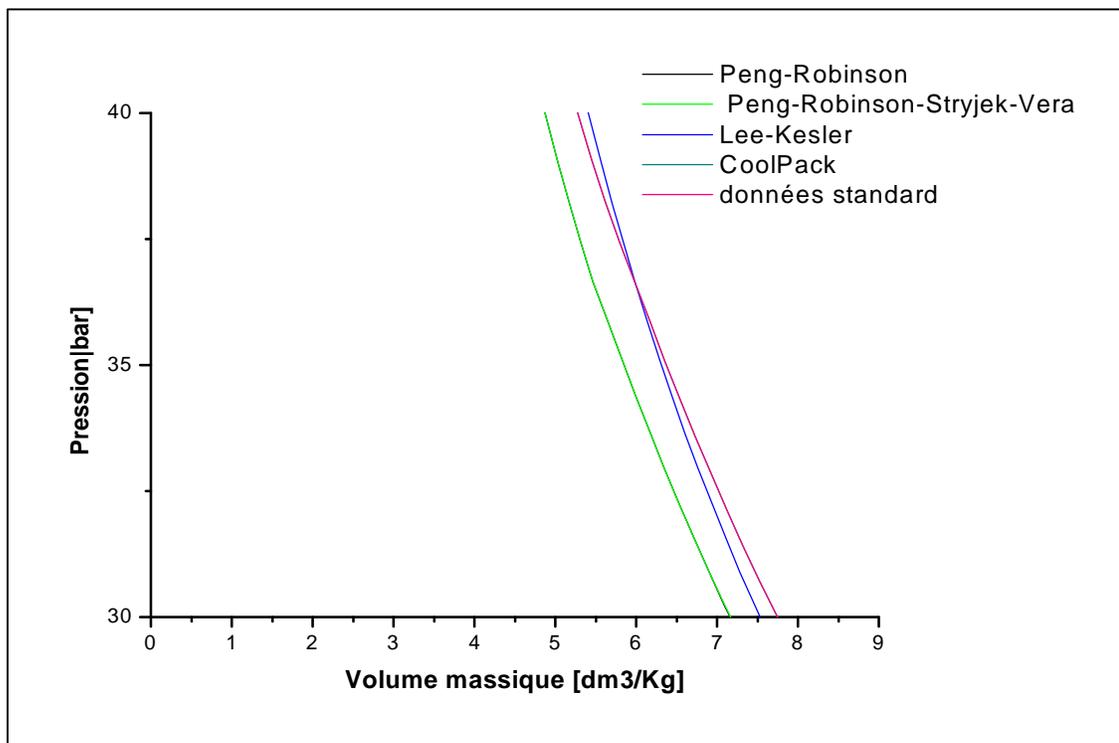


Figure IV.1.b: Vapeur saturé vers le point critique

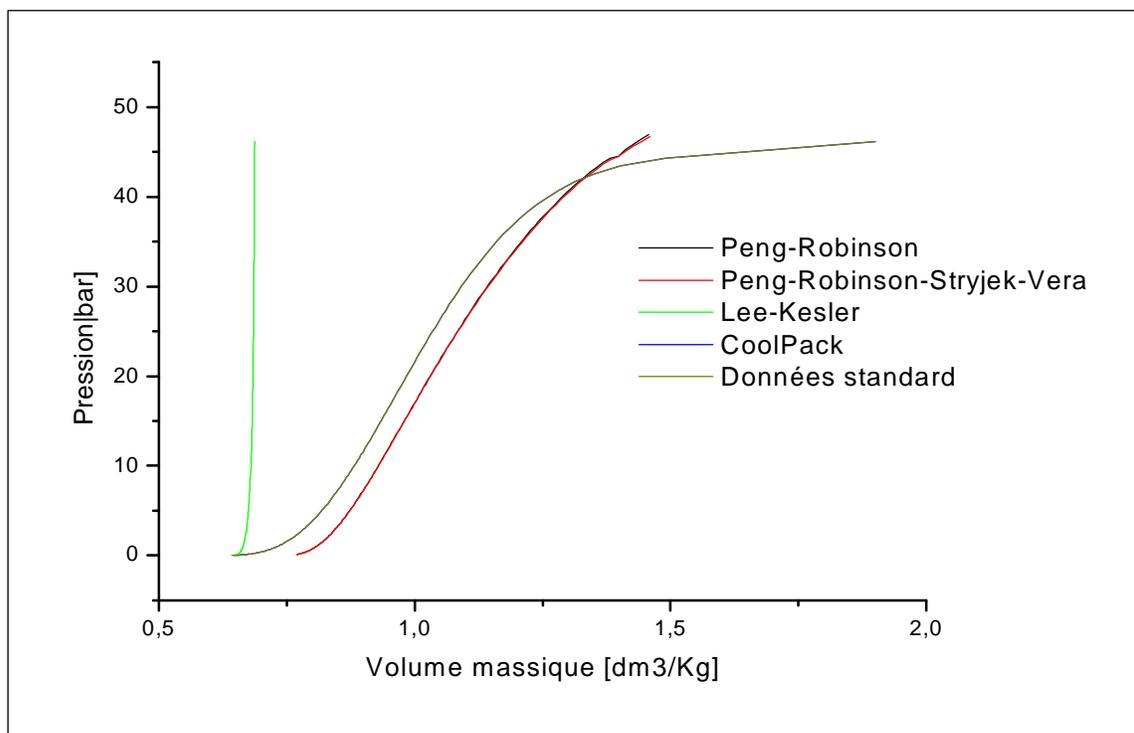


Figure IV.1.c: Liquide saturé vers les basses pressions

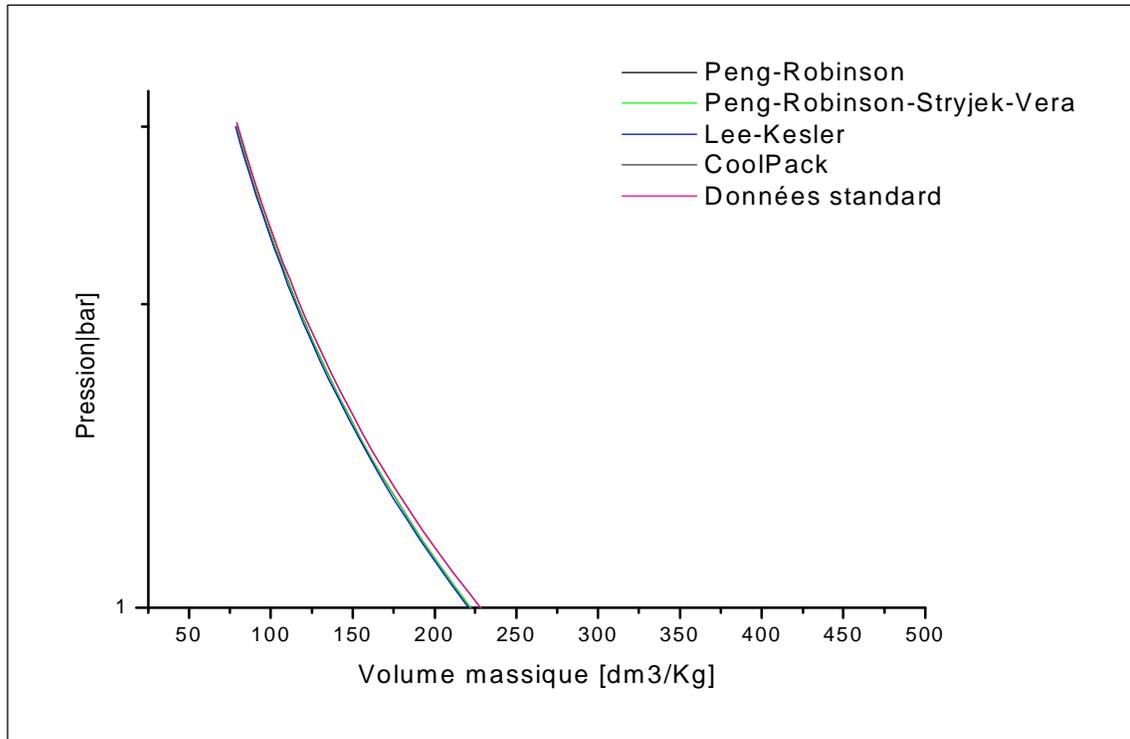


Figure IV.1.d: Vapeur saturé vers les basses pressions

b. Etat de la vapeur surchauffée.

Pour la vapeur surchauffée, nous avons retenu quelques valeurs représentatives uniquement que nous avons rassemblées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.1: Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes et les valeurs des données standard (DS) et par le logiciel Cool Pack : R407C

Ts (°C)	P _{rosée} [bar]	ΔT _{sur} [°C]	Volume massique de la vapeur surchauffée [dm ³ /kg] : R407C				
			PR	LK	PRSV	Cool Pack	DS
-40	0.85	+10	269.9	269.0	269.5	269.6	264.155
		+50	316.7	316.6	316.4	316.5	311.924
		+100	374.7	374.9	374.4	374.6	369.795
0	4.52	+10	55.6	55.4	55.4	55.4	53.567
		+50	65.3	65.4	65.1	65.2	63.764
		+100	76.9	77.2	76.8	76.9	75.463
+40	15.171	+10	16.5	16.5	16.3	16.3	15.898
		+50	20.1	20.3	20.0	20.0	19.808
		+100	24.1	24.3	24.1	24.2	23.875

On remarque que la différence entre les valeurs du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes équations et les valeurs du logiciel cool pack n'apparaît que dans la partie décimale dès que les valeurs dépassent les 16 dm³/kg. On peut considérer cette différence comme négligeable (voir la figure IV.1, c).

Mais lorsque les données standard varient entre 1 bar à 5 bars, l'erreur est comprise entre 2% et 5%, et elle diminue jusqu'à atteindre 0.5% à 1% lorsque celles-ci varient de 15 bars jusqu'à la pression critique.

c. Etat du liquide sous pression.

Les valeurs du volume massique à cet état sont calculées par les différentes équations aux températures de sous refroidissement de 30°C et -10°C qui s'écartent respectivement de -10 et -50°C de la température de saturation 40°C (La pression de bulle est égale à 17.25 bars) sont presque égales aux valeurs calculées aux états de saturation correspondants à ces deux températures (Respectivement à 13.48 bars et 3.99 bars). Parce que nous avons toujours considéré que les propriétés du liquide sous pression sont presque les mêmes que celles du liquide saturé, on peut conclure que ce sont les valeurs de l'équation de **PR** qui présentent le plus faible écart par rapport au logiciel **cool pack** et la même remarque est faite pour les données standard.

Tableau IV. 2: Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : **R407C**

Ts (°c)	P bulle (bars)	ΔT_{sr} (°c)	T sou (°c)	Volume massique du liquide sous pression (dm ³ /Kg) : R407C				
				PR	LK	PRSV	Cool Pack	DS
+40	17.25	-10	30	0.92	0.94	0.95	-	-
		Ts =30⁰c, P bulle=13.48bars		0.93*	0.94*	0.96*	0.90	0.90
		-50	-10	0.79	0.83	0.81	-	-
		Ts=-10⁰c, P bulle=3.99bars		0.80*	0.83*	0.82*	0.79	0.785

2. Propriétés thermodynamiques :

2.1. Enthalpie massique :

a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (LnP, H)

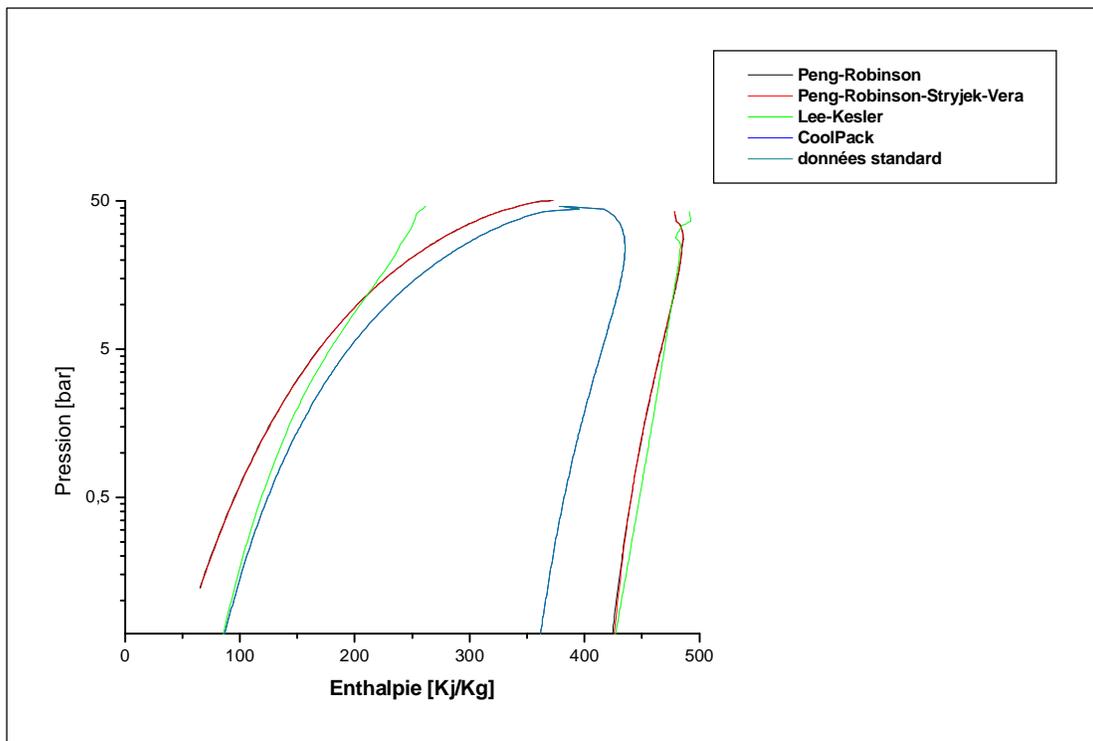


Figure IV.2 : Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme LnP- h : R407C

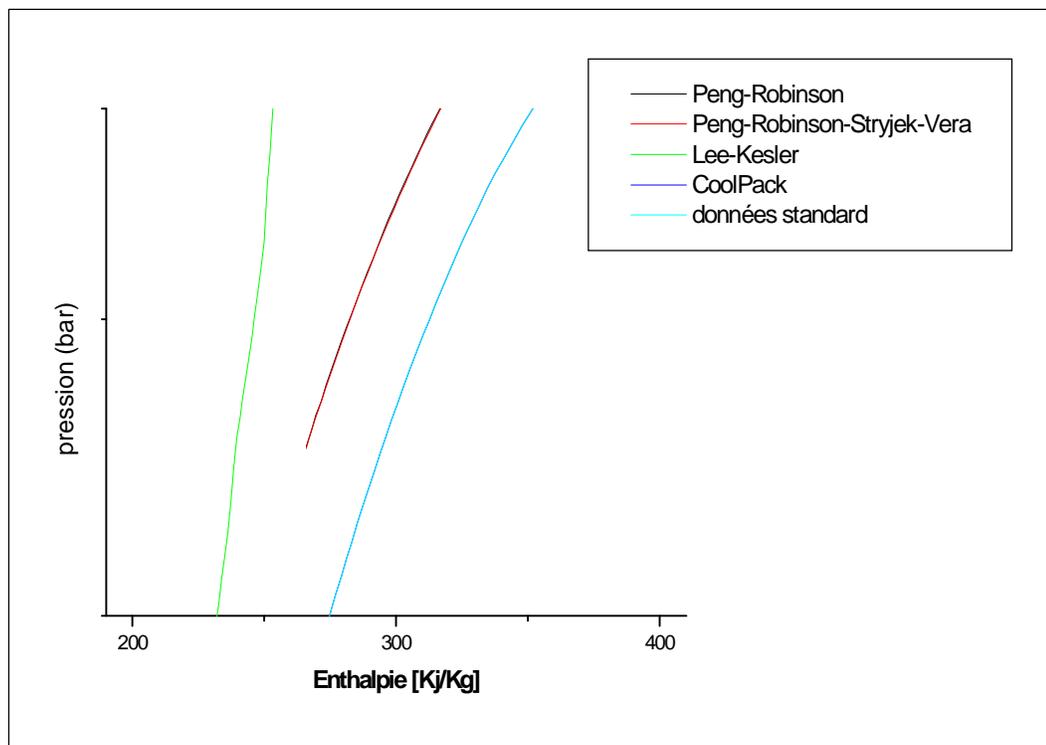


Figure IV.2.a: Liquide saturé vers le point critique

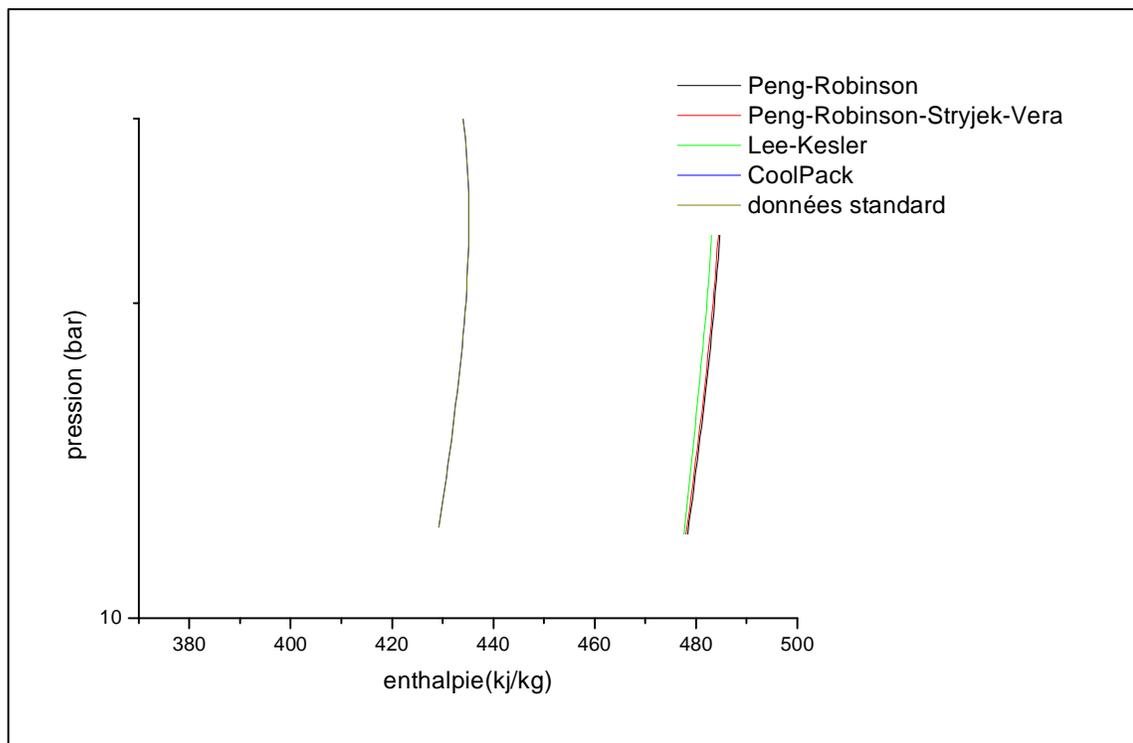


Figure IV.2.b: Vapeur saturé vers le point critique

La figure IV.2 montre que les équations de PR et PRSV permettent d'aboutir à une représentation semblable à celle du volume et comparable avec des données du logiciel cool pack et les données standard sur toute la plage de pression (figure IV.2, a, b). Par contre la figure IV.2a montre la fiabilité de la méthode de LK à reproduire le comportement volumétrique du liquide et même de la vapeur saturée du fluide R407C chose qui ne s'est pas reproduite pour la représentation de l'enthalpie massique en fonction des pressions de saturation excepté pour l'intervalle de 2.70 bars jusqu'à la pression critique sur la branche liquide.

On remarque dans la branche de la vapeur saturée (figure IV.2b) que l'écart est important et est négatif puis positif à partir de l'équation de LK par rapport aux valeurs du logiciel cool pack et des données standard. L'équation de PR présente un écart moyen par rapport à celle de l'équation PRSV qui donne des meilleures valeurs presque identiques aux valeurs données par cool pack et les données standard.

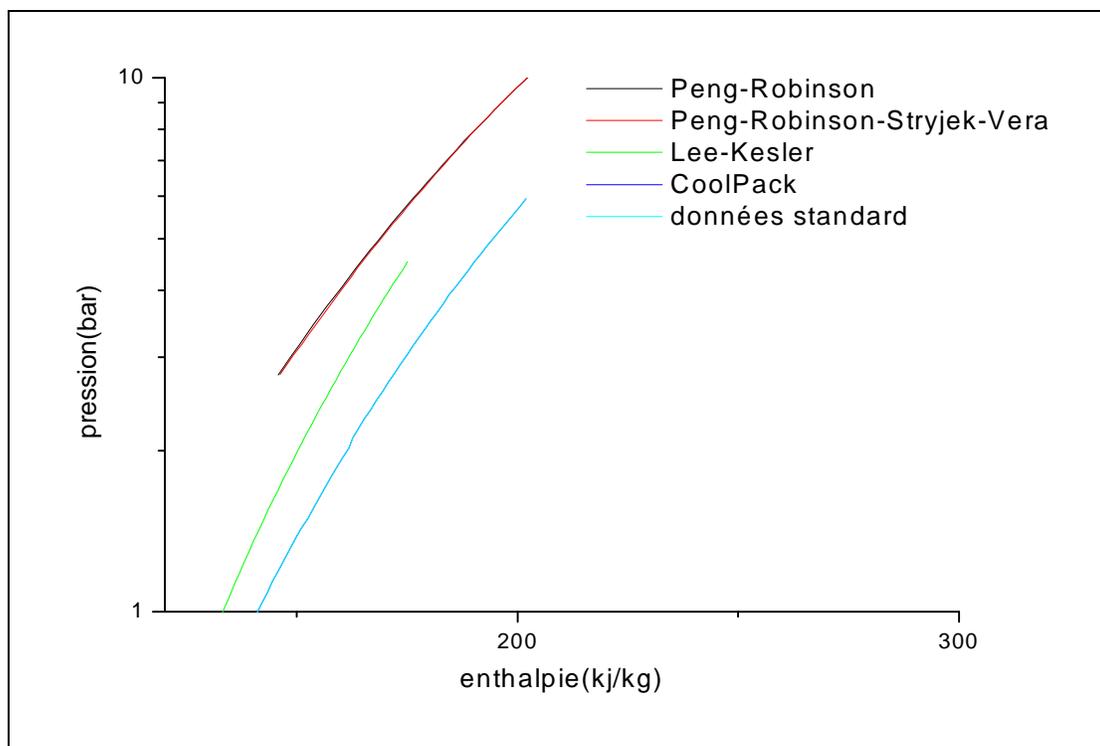
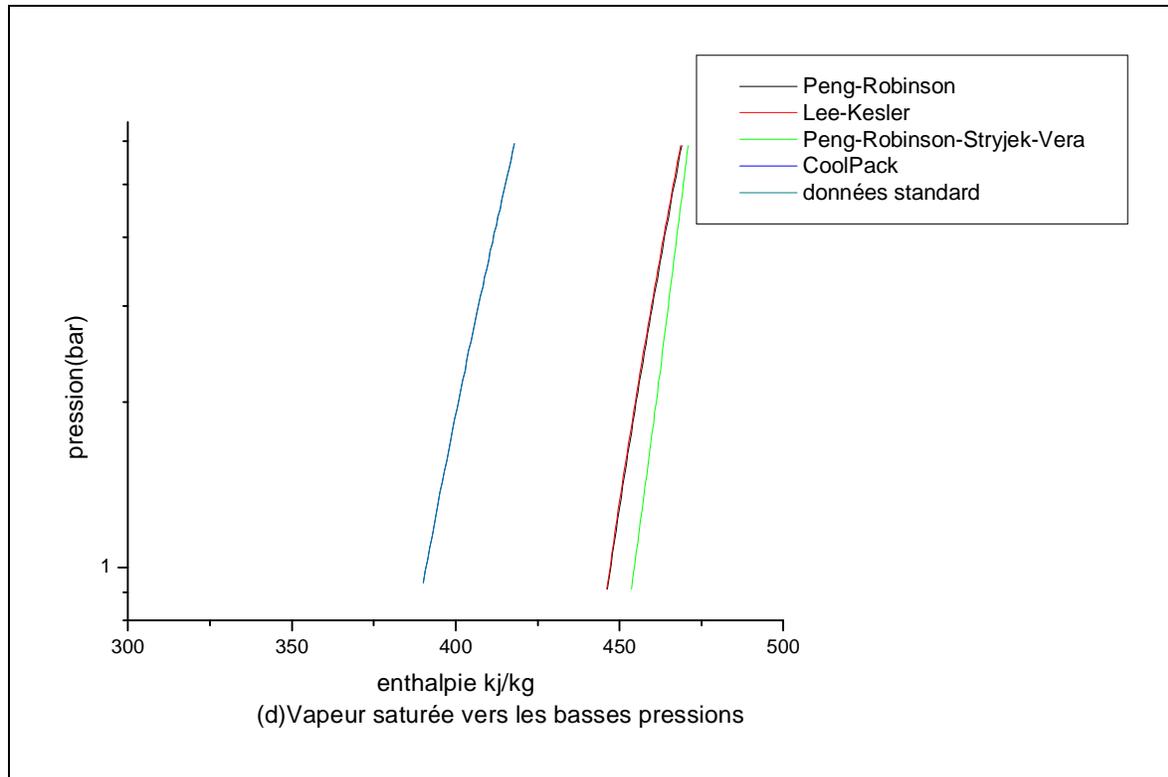


Figure IV.2.c: Liquide saturé vers les basses pressions



b. Etat de la vapeur surchauffée :

On remarque que l'équation d'état de **PRSV** donne de bons résultats et l'écart diminue pour les autres équations par rapport aux valeurs du logiciel **cool pack** et des données standard (voir tableau **IV.4**).

Tableau IV.3: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différences équations, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard: **R407C**

ts ⁰ c	P _{rosée} [bar]	ΔT _{sur} [°C]	Enthalpie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg] : R407C				
			PR	LK	PRSV	Cool Pack	DS
-40	0.85	+10	388.10	380.30	396.60	396.2	394.703
		+50	419.30	420.80	427.80	427.4	426.280
		+100	462.40	481.10	470.90	470.2	468.723
0	4.52	+10	414.20	414.40	422.30	422.0	418.182
		+50	449.30	463.60	457.60	457.3	454.709
		+100	497.30	435.20	505.70	505.3	501.873
+40	15,171	+10	435.40	447.80	442.70	442.4	436.270
		+50	476.80	508.90	484.60	484.2	480.292
		+100	531.20	594.4	539.30	539.0	533.580

Ts : Température de saturation

P_{ros} : Pression au point de rosée

ΔT_{sur} : Valeur de surchauffe

c. Etat du liquide sous pression :

Les valeurs de l'enthalpie massique du liquide aux températures de sous refroidissement (30 °C et - 10 °C) et à la pression de bulle correspondant à + 40 °C ne diffèrent que très faiblement des valeurs obtenues à l'état de saturation (liquide saturé) relatif à ces même températures (voir tableau IV.5).

Tableau IV.4: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel **cool pack**, et les données standard : **R407C**

Ts (°C)	P bulle (bars)	ΔT_{sr} (°C)	T sou (°C)	Enthalpie massique du liquide sous pression (dm ³ /Kg) : R407C				
				PR	LK	PRSV	Cool Pack	DS
+40	17.25	-10	30	244.69	251.73	246.38	-	-
		Ts =30°C, P bulle=13.48bars		244.92*	251.80*	246.63*	246.68	246.171
		-50	-10	186.52	184.21	186.01	-	-
		Ts=-10°C, P bulle=3.99bars		186.28*	183.88*	185.77*	185.76	185.55

2.2. Entropie massique :

a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (T , S) :

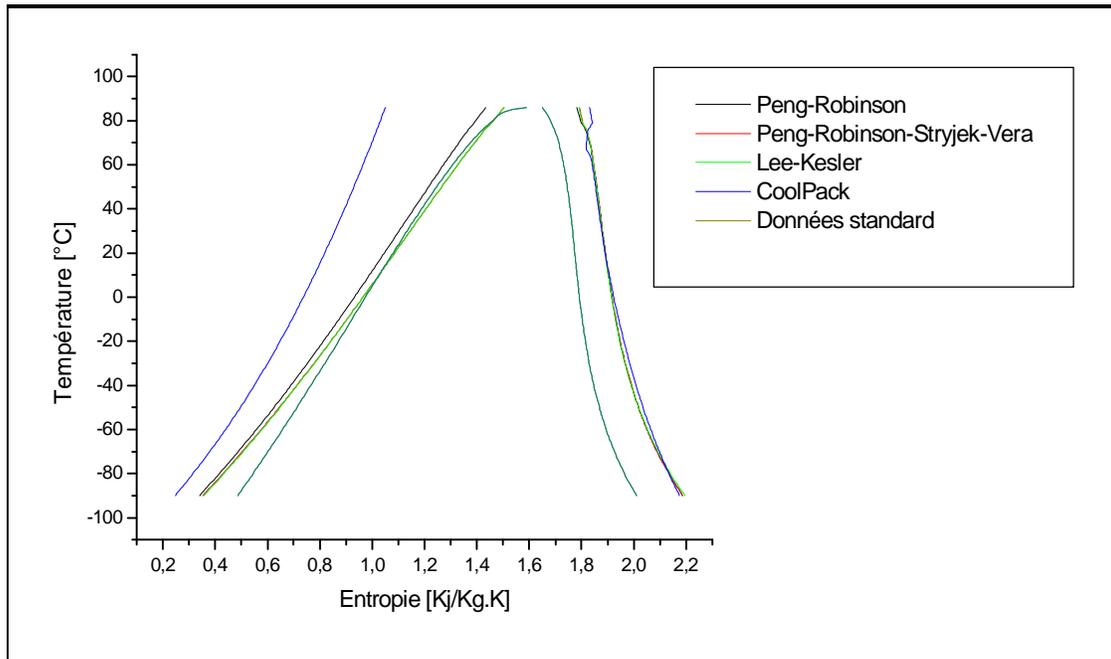


Figure IV.3 : Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme T - s : R407C

La figure IV. 3 montre que l'équation de PRSV donne des valeurs de l'entropie du liquide saturé très proche de celle du logiciel cool pack ; donc on doit distinguer entre les deux courbes issues de l'équation de PRSV et du logiciel cool pack , même vers les faibles pressions (voir figure IV, 3, c), et au voisinage de la région critique (voir figure IV, 3, a). L'équation de PR donne aussi un faible écart.

La méthode de LK présente un écart important sauf entre la température de -30 °C et la région critique (écart moyen inférieur à 2 %).

Les mêmes remarques de comparaison pour les données standard sont reprises pour les deux équations PRSV et LK, mais les valeurs de l'équation de PR sont presque identiques à celles des données standard, la différence existe dans la partie décimale de ses valeurs.

Pour le domaine de la vapeur saturée, l'équation de PRSV donne des valeurs très proches à celles du logiciel cool pack et des données standard suivies par celles des équations PR et LK, qui présentent des écarts qui ne dépassent pas respectivement 1% et 1.8% sur tout l'intervalle des températures (voir figure IV.3, c).

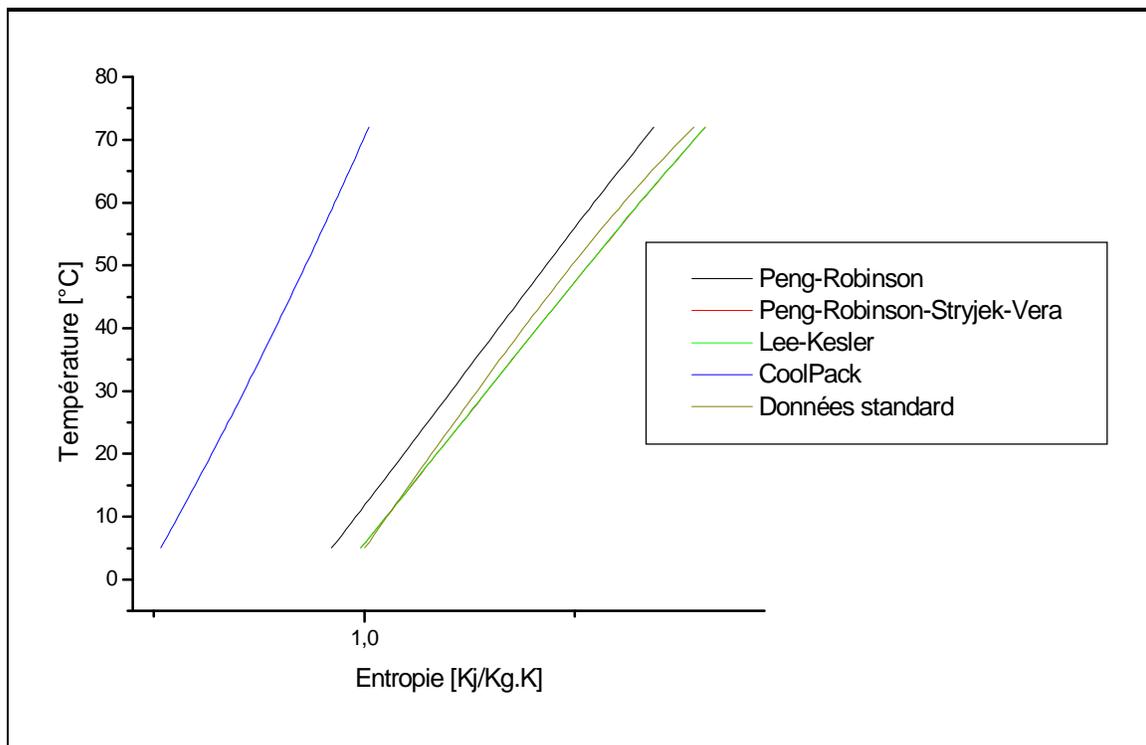


Figure VI.3.a: Liquide saturée vers les points critiques

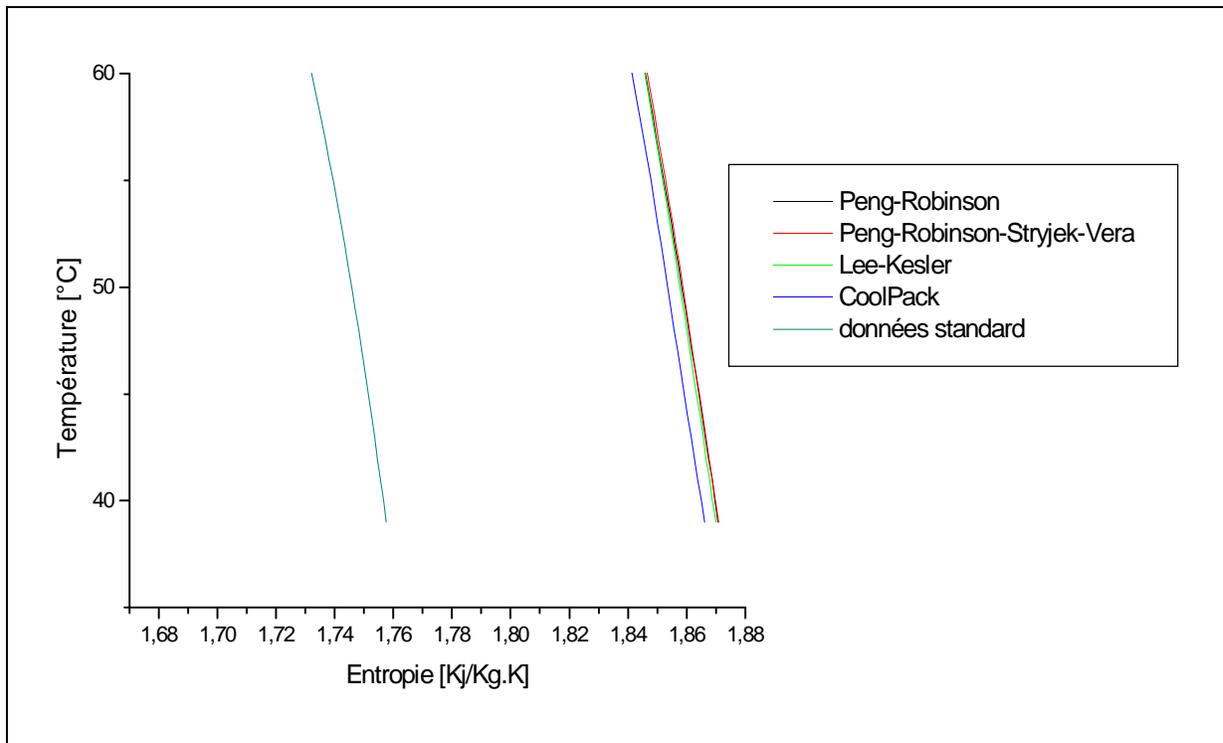


Figure VI.3.b: Vapeur saturée vers les points critiques

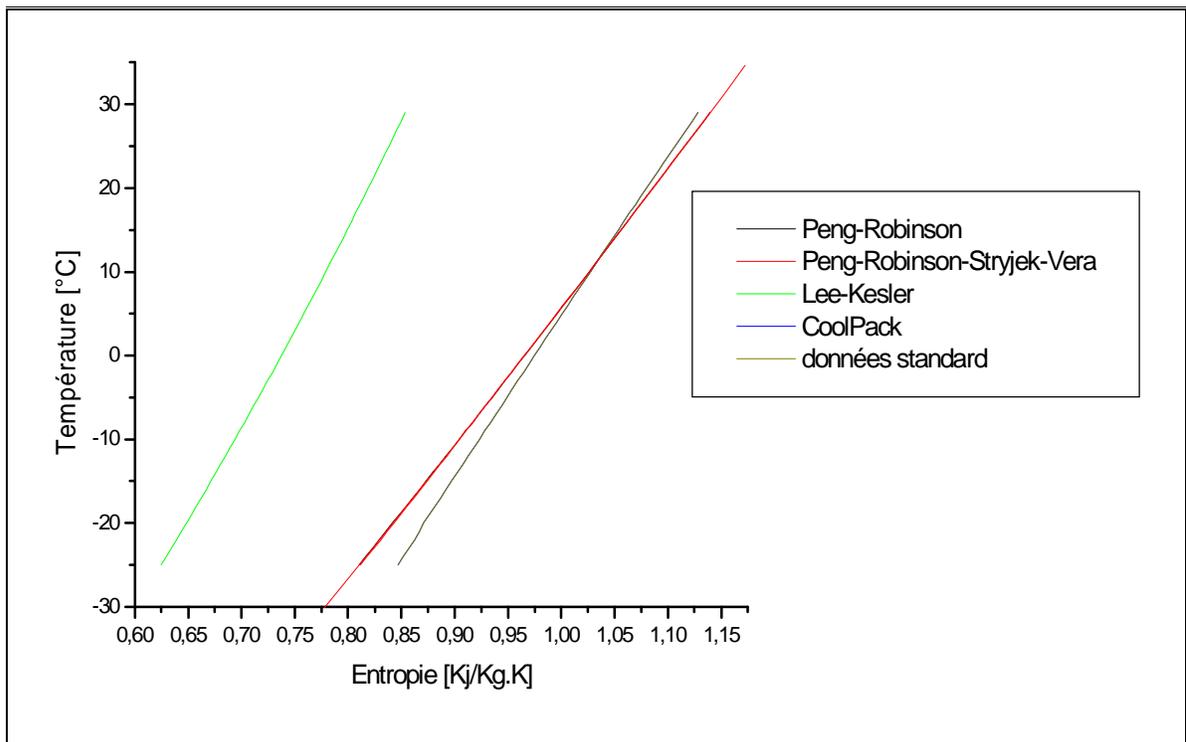


Figure VI.3.c: Liquide saturée vers les basses pressions

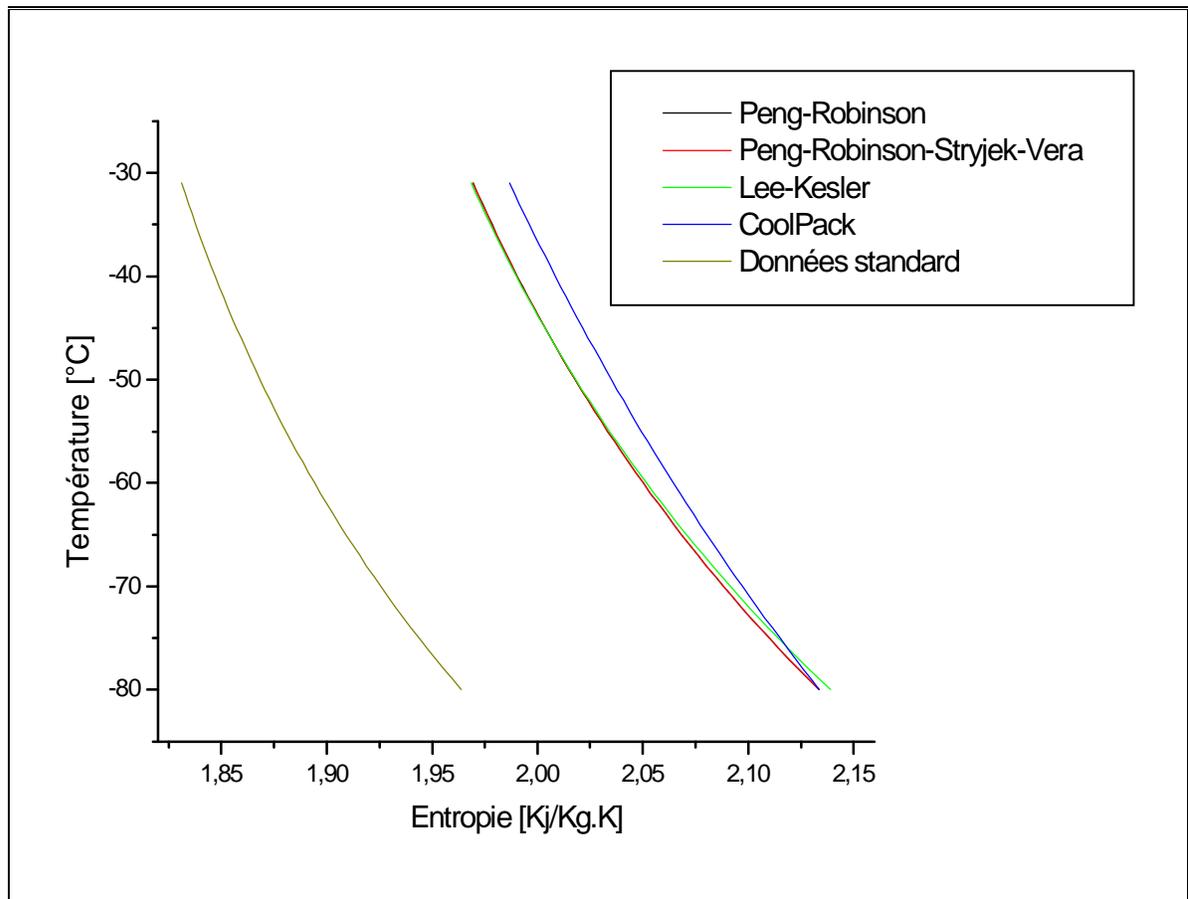


Figure VI.3.d: Vapeur saturée vers les basses pressions

b. Etat de la vapeur surchauffée :

L'équation d'état de **PRSV**, donne de bons résultats puisque la différence entre ses valeurs et les valeurs du logiciel **cool pack** est nulle. Il en est de même pour les valeurs de cette équation à comparer avec les données standard (L'erreur ne dépasse pas les 2%).

L'équation d'état de **PR** présente un écart dans une limite acceptable.

Mais la méthode de **LK** donne des valeurs éloignées pour l'entropie de vapeur surchauffée, et il en est de même pour l'enthalpie.

Tableau IV.5: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes équations, et les valeurs données par le logiciel **cool pack** et les données standard : **R407C**.

Ts (°C)	P _{rosée} [bar]	Δtsur [°C]	Entropie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg · k] : R407C				
			PR	LK	PRSV	Cool Pack	DS
-40	0.85	+10	1.85	1.82	1.88	1.88	1.871
		+50	1.97	1.98	1.99	1.99	1.991
		+100	2.11	2.17	2.13	2.13	2.129
0	4.52	+10	1.80	1.80	1.82	1.82	1.808
		+50	1.92	1.96	1.94	1.94	1.928
		+100	2.05	2.17	2.08	2.08	2.064
+40	15.171	+10	1.77	1.81	1.79	1.79	1.768
		+50	1.89	1.99	1.91	1.91	1.897
		+100	2.03	2.21	2.05	2.05	2.034

c. Etat du liquide sous pression :

Les valeurs de l'entropie du liquide sous pression sont égales aux valeurs obtenues à l'état de saturation correspondants aux température du sous refroidissement calculées par les différentes méthodes.

En les comparant avec les données du logiciel **cool pack** et des données standard que les équations de **PR**, **LK** et **PRSV** donnent des très bons résultats.

Tableau IV. 6: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel **cool pack**, et les données standard: **R407C**

Ts (°C)	P _{bulle} (bars)	ΔT _{sr} (°C)	T _{sou} (°C)	Entropie massique du liquide sous pression [kJ/kg · k] : R407C				
				PR	LK	PRSV	Cool Pack	DS
+40	17.25	-10	30	1.15	1.18	1.16	-	-
		Ts = 30°C, P_{bulle} = 13.48 bars		1.15*	1.18*	1.16*	1.159	1.158
		-50	-10	0.95	0.94	0.94	-	-
		Ts = -10°C, P_{bulle} = 3.99 bars		0.95*	0.94*	0.95*	0.947	0.939

IV.2. Le fluide frigorigènes R410A (R32/R125: CH₂F₂/CHF₂CF₃:50/50):

Ce fluide est un mélange de réfrigérants dit quasi-azéotropique vu le glissement de température qui ne dépasse pas 0.17 K. Le R410A se comporte en grande partie comme un réfrigérant pur mono-moléculaire ce qui signifie que le glissement de température et la recharge ne pose aucun problème.

Nous avons utilisé pour la reproduction des propriétés thermodynamiques de ce fluide les équations de PR, MH et enfin la méthode de LK.

1. Propriétés volumétriques (Volume massique):

a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (P, V)

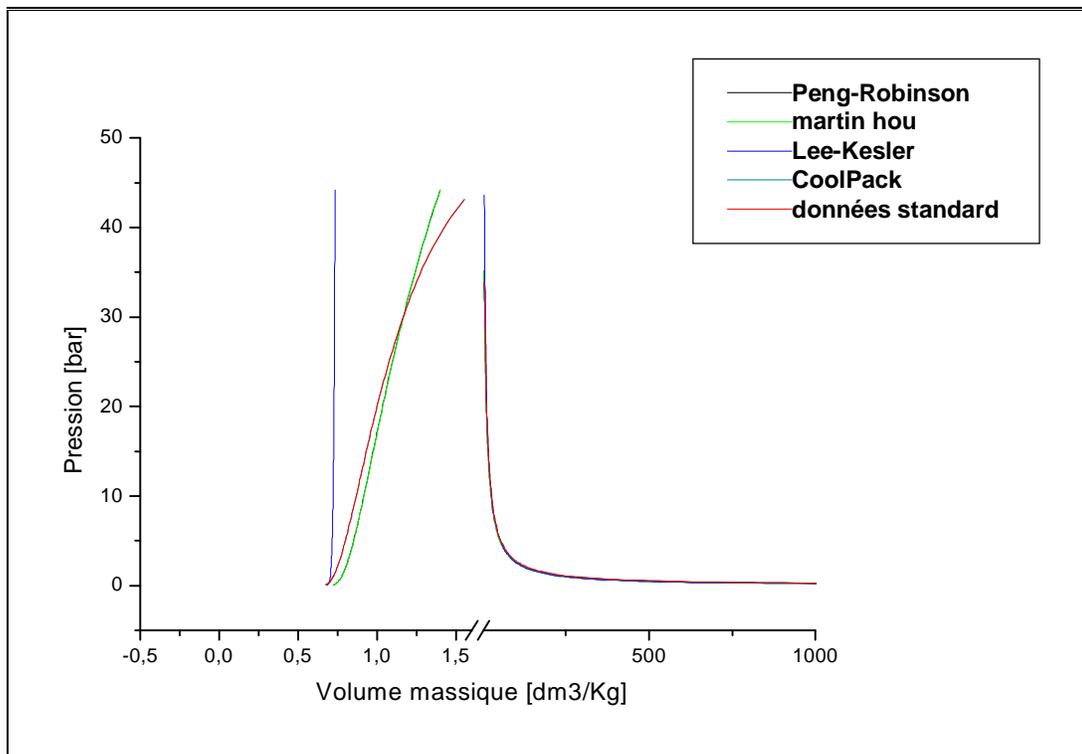


Figure IV.4 : Représentation de la courbe de saturation sur diagramme P-V pour le R410A

La figure IV.4 montre que, pour la branche liquide de la courbe de saturation, de l'existence des écarts, par rapport aux données du logiciel cool pack, perceptibles pour les courbes tracées à partir de PR et LK (aux voisinage de 8%, 10 bars) ; et qui augmentent vers les pression élevées pour l'équation de LK (Voir figure IV.4, a). Mais par rapport aux données standard, l'écart est presque nul.

L'expression polynomiale expérimentable (EPE : Voir chapitre II) utilisée dans le calcul du liquide saturé pour le modèle mathématique qui utilise l'équation de MH comme équation principale, donne

des valeurs très proches de celles du logiciel cool pack (L'écart inférieur à 4% jusqu'à la pression critique).

En remarque aussi que les valeurs de l'équation de **MH** sont presque identiques aux valeurs des données standard (DS).

Les courbes de la vapeur saturée sont reproduites correctement pour toutes les méthodes.

L'écart est négligeable par rapport aux valeurs données par le logiciel **cool pack** et aux données standard au voisinage des basses pressions pour les trois équations (Voir la figure IV.4, d).

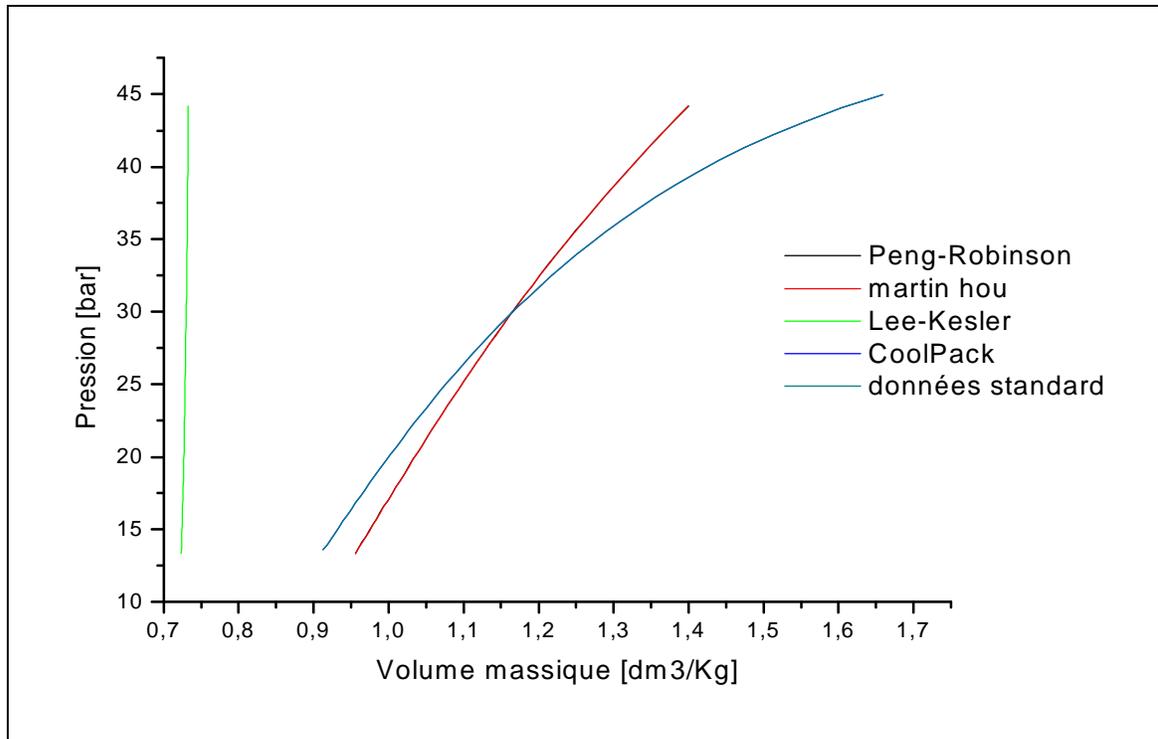


Figure VI.4.a: Liquide saturé vers le point critique

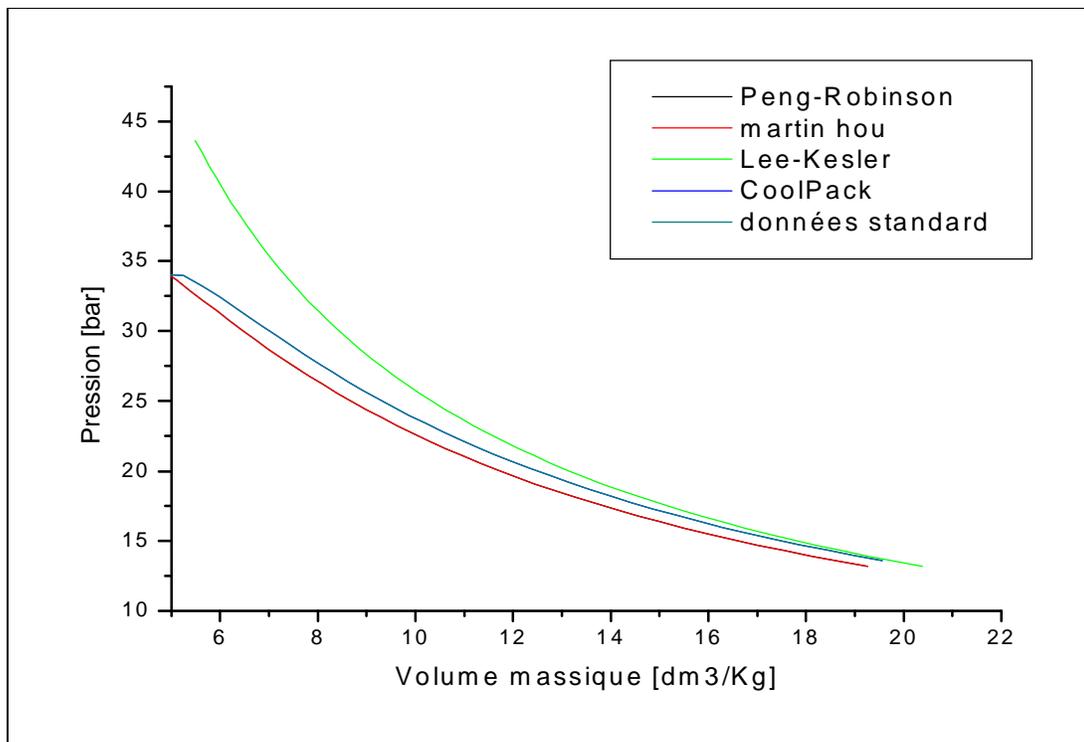


Figure VI.4.b: Vapeur saturé vers le point critique

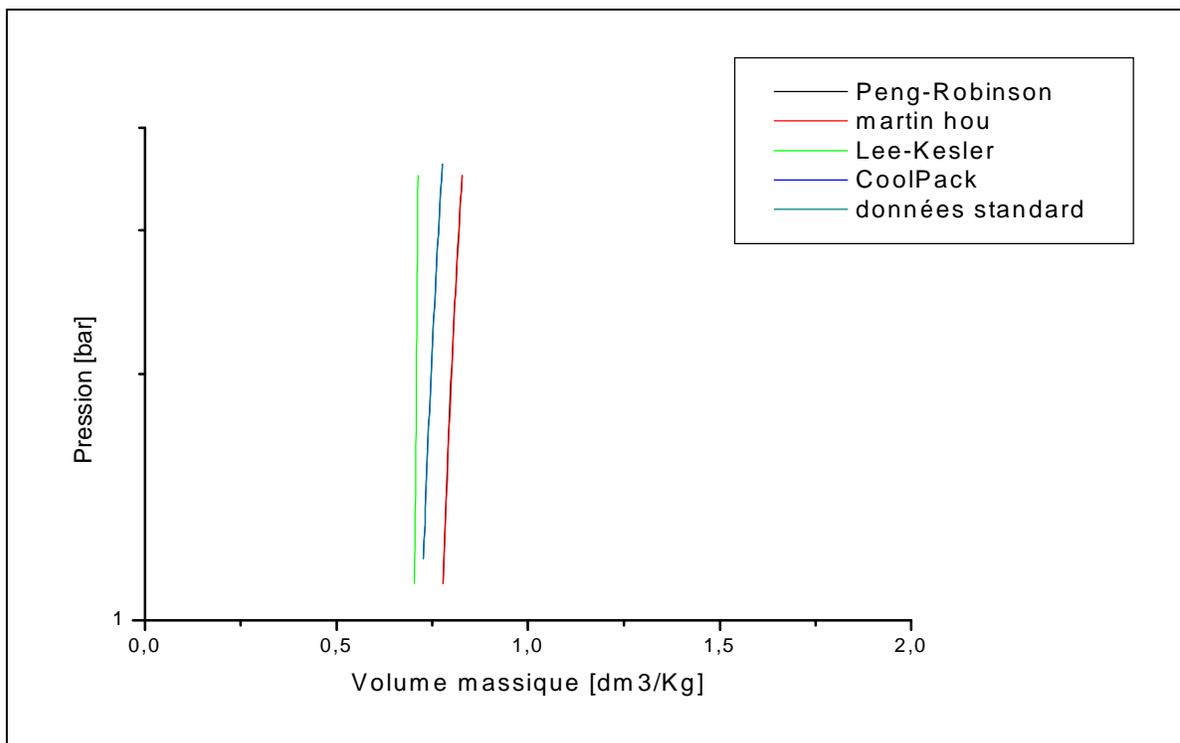


Figure VI.4.c: Liquide saturé vers les basses pressions

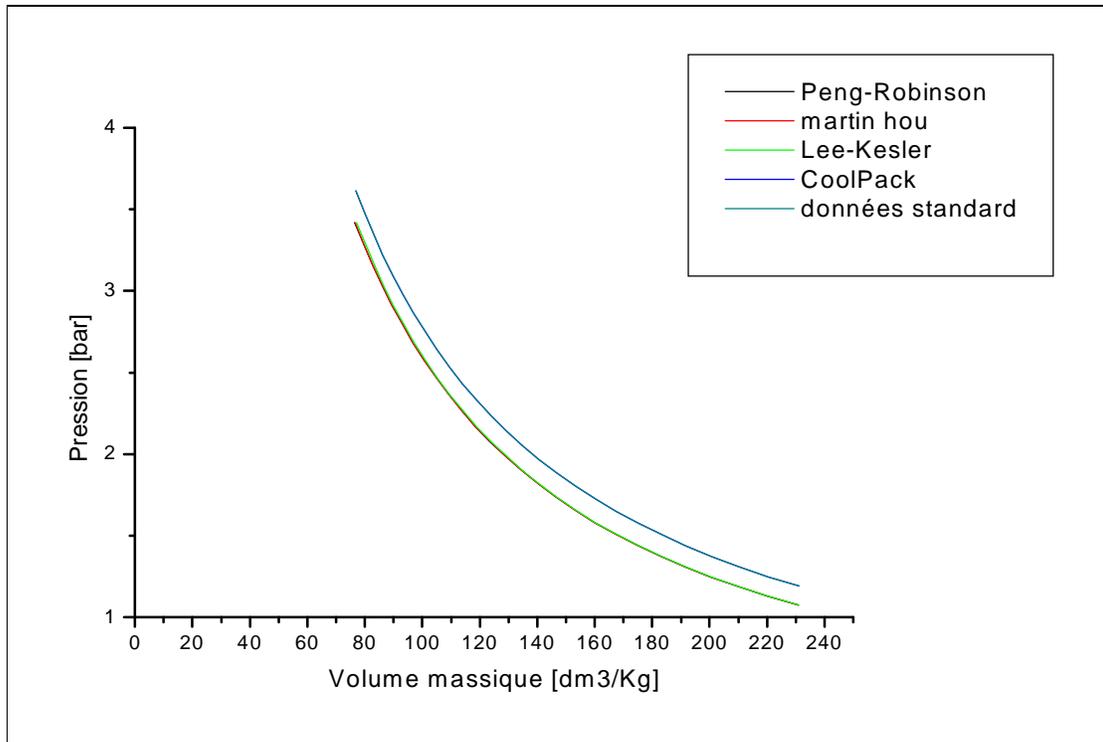


Figure VI.4.d: Vapeur saturé vers les basses pressions

b. Etat de la vapeur surchauffée :

Dans le domaine de -40 °C jusqu'à $+40\text{ °C}$ les méthodes utilisées pour le calcul des propriétés volumétriques du R410A se comportent d'une façon semblable lors du calcul du volume de la vapeur surchauffée. La représentation par ces méthodes s'améliore d'après les résultats obtenus vers les températures élevées. En plus, on remarque que tous les résultats sont comparables à celles du logiciel cool pack et aux données standard.

Tableau IV.7: Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes et les valeurs des données standard (DS) et par le logiciel **Cool Pack : R410A**

Ts (°C)	P _{rosée} [bar]	Δtsur [°C]	Volume massique de la vapeur surchauffée [dm ³ /kg] : R410A				
			PR	LK	MH	Cool Pack	DS
-40	1.803	+10	152.20	151.50	149.80	148.10	150.197
		+50	179.90	179.80	179.20	175.10	179.240
		+100	213.80	213.90	213.80	208.10	213.616
0	7.986	+10	33.90	35.60	34.90	35.40	33.948
		+50	42.80	42.90	42.70	42.50	42.671
		+100	51.10	51.30	51.20	50.70	51.086
+40	23.98	+10	11.10	11.20	11.00	11.90	10.948
		+50	14.30	14.50	14.40	14.20	14.356
		+100	17.60	17.80	17.70	17.50	17.664

c. Etat du liquide sous pression:

Les valeurs des volumes calculés par les différentes équations, du liquide sous refroidi, sont légèrement inférieures aux valeurs calculées aux états de saturation, correspondants aux températures de sous refroidissement par les même méthodes. On remarque que les valeurs de la méthode de MH (Modèle de AK) qui donne les meilleurs résultats pour la comparaison au logiciel cool pack et aux données standard.

Tableau IV.8: Comparaison entre quelques valeurs représentatives du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : R410A

Ts (°C)	P _{bulle} (bars)	ΔT _{sr} (°C)	T _{sou} (°C)	Volume massique du liquide sous pression (dm ³ /Kg) : R410A				
				PR	LK	MH (AK)	Cool Pack	DS
+40	24.087	-10	30	1.05	1.04	0.96	-	-
		Ts = 30⁰c, P_{bulle} = 18.63bars		1.06*	1.04*	0.97*	0.98	0.968
		-50	-10	0.87	0.90	0.81	-	-
		Ts = -10⁰c, P_{bulle} = 5.78bars		0.87*	0.90*	0.82*	0.81	0.825

2. Propriétés thermodynamiques :

2.1. Enthalpie massique :

a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (LnP, H)

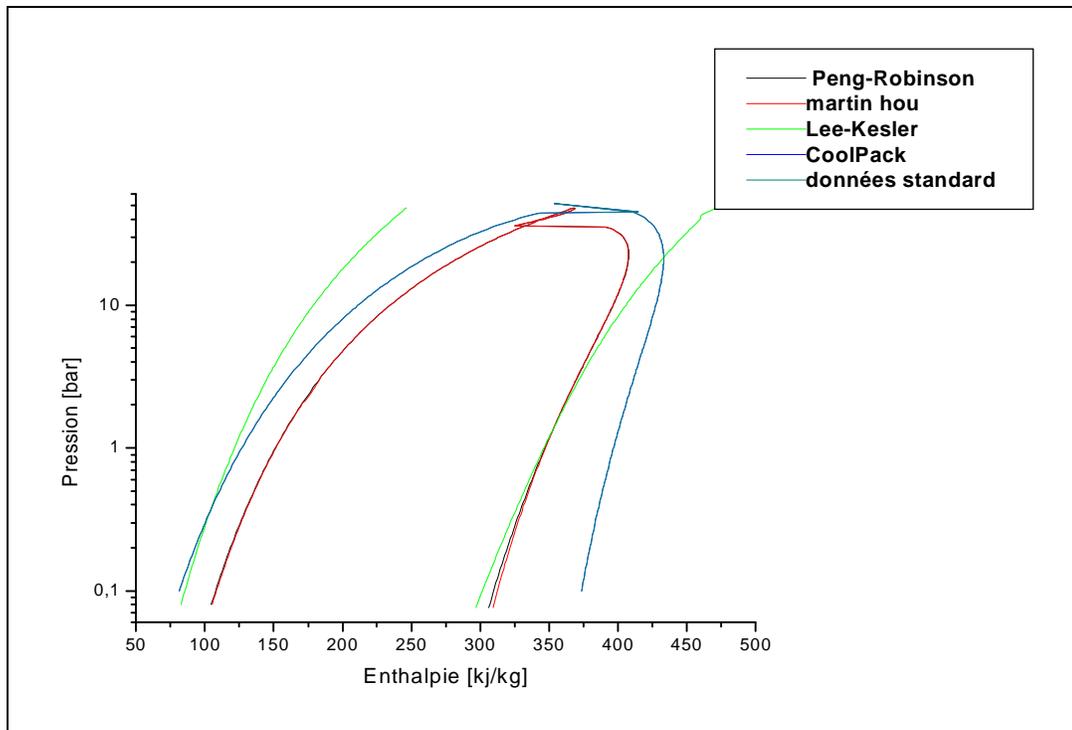


Figure IV.5 : Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme LnP- h : R410A

On peut constater sur la figure IV.5 que d'une façon générale, toutes les équations d'états utilisées reproduisent la courbe de l'enthalpie du liquide saturé correctement sur un intervalle de pression allant de 1 jusqu'à 20 bars. Cet accord avec les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard, et devient moindre vers les basses et hautes pressions (Figure IV.5, a et IV.5, c).

Les équations de LK et MH donnent des valeurs plus éloignées que les valeurs de référence de celles de PR pour les hautes et faibles pressions.

On peut constater pour la vapeur saturée, que dans les courbes obtenues par les trois équations, l'écart ne dépasse pas les 2% vers les basses pressions (Voir figure IV, 5, d). Cet écart diminue autour de 1 bar et reste négligeable, surtout pour la méthode de MH jusqu'à 7 bars puis il augmente pour atteindre un écart maximal inférieur à 2% pour les trois équations (Voir figure IV.5, b).

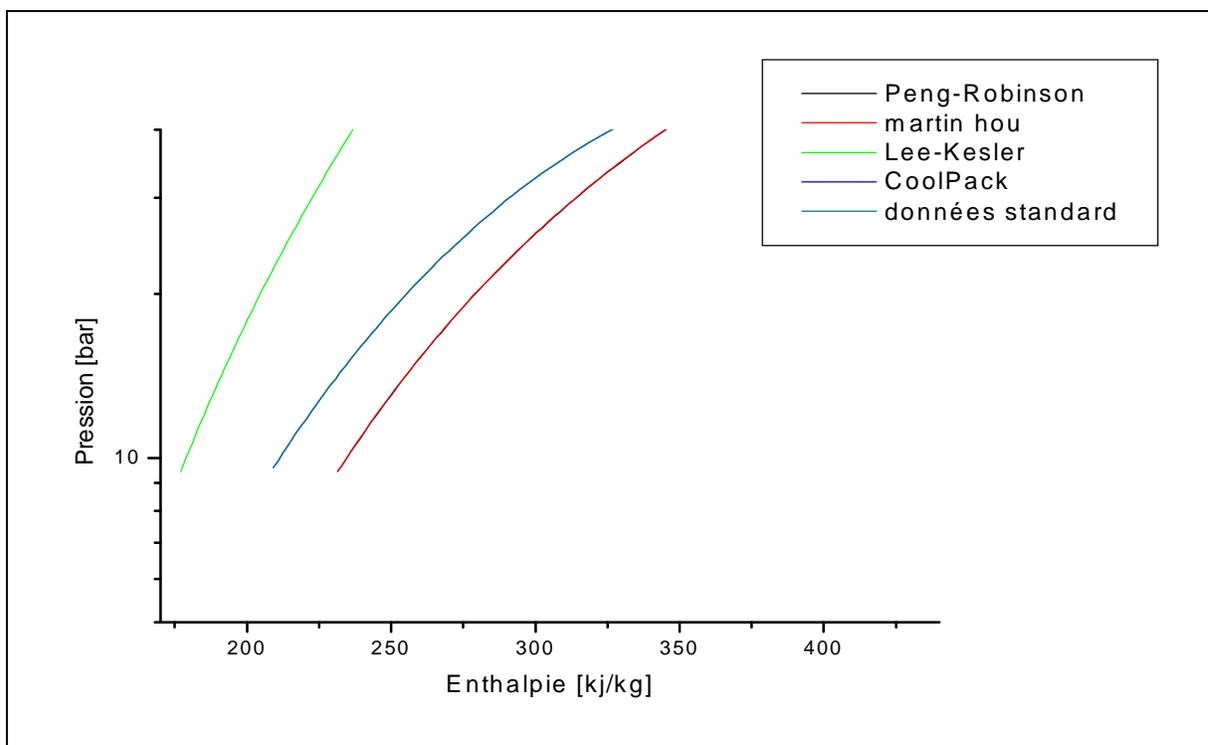


Figure VI.5.a: Liquide saturé vers le point critique

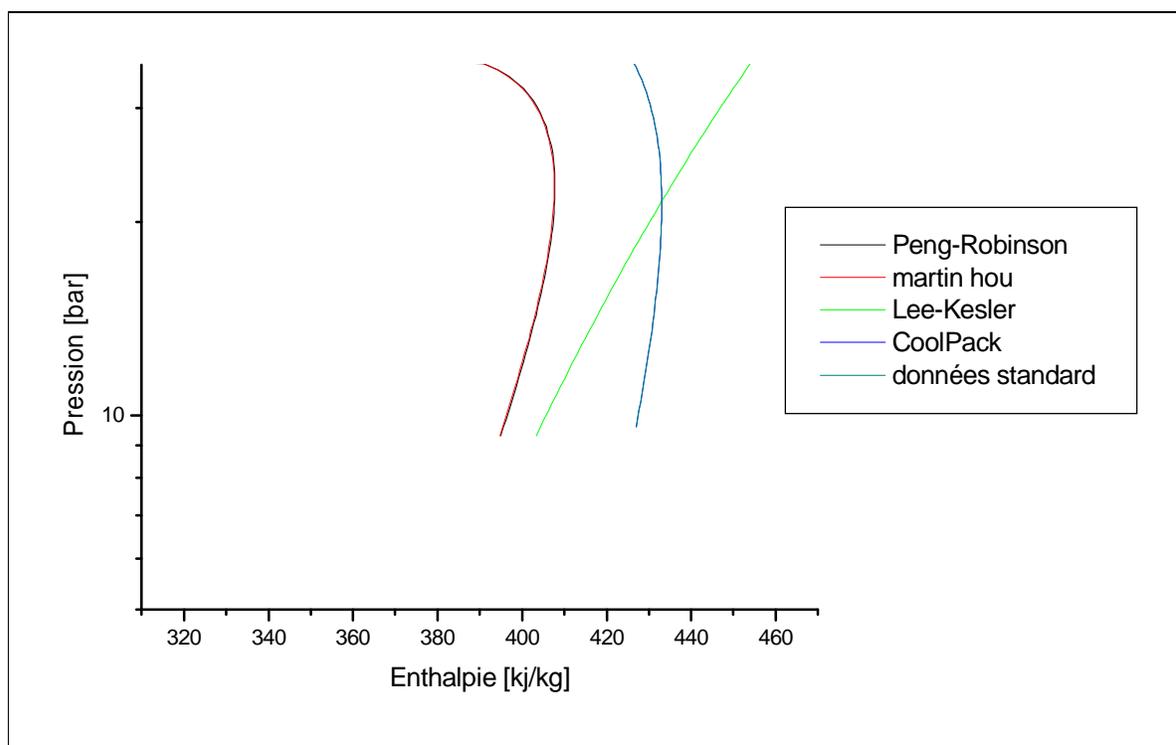


Figure VI.5.b: Vapeur saturé vers le point critique

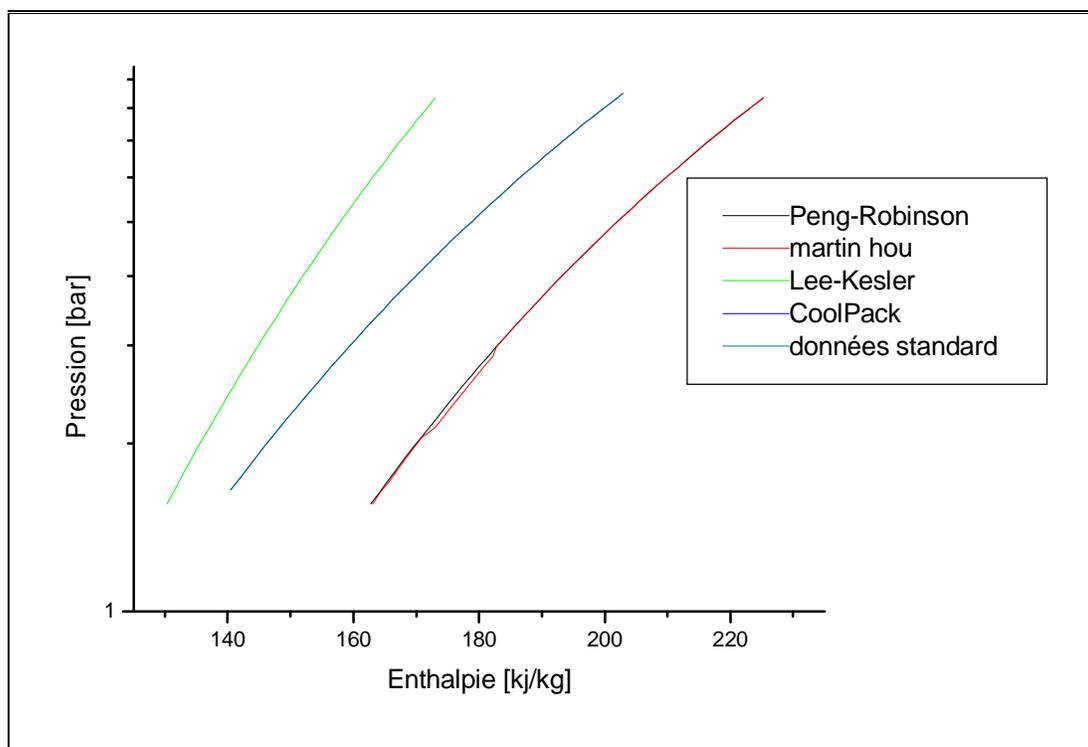


Figure VI.5.c: Liquide saturé vers les basses pressions

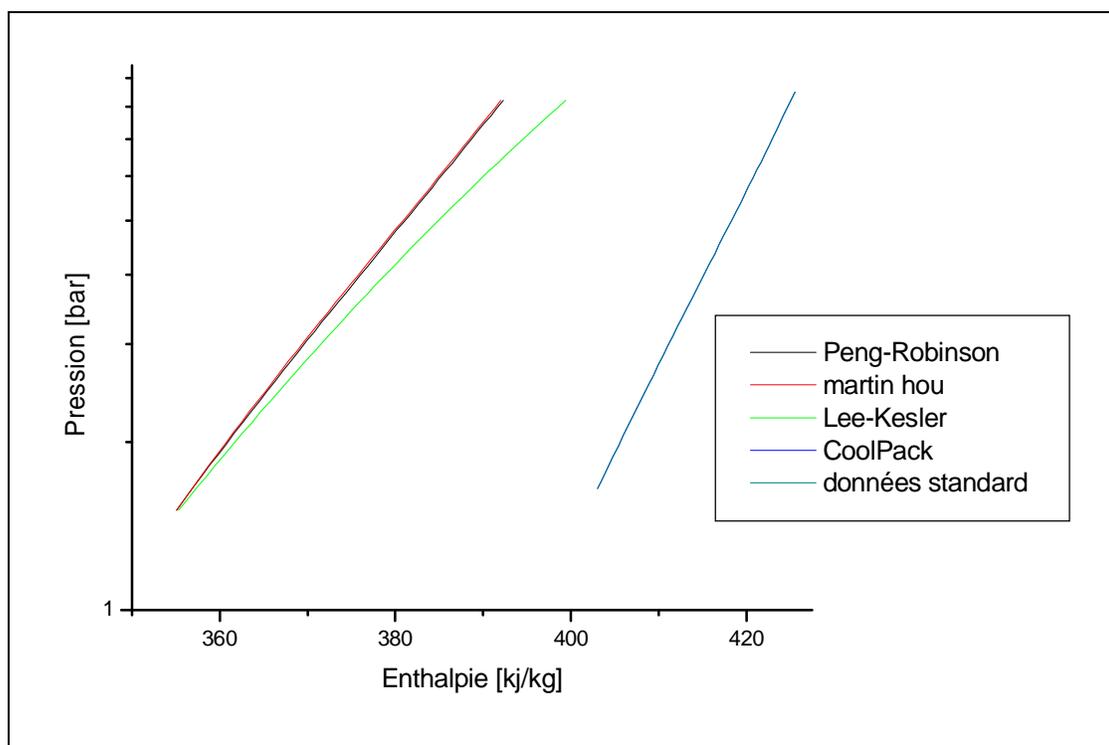


Figure VI.5.d: Vapeur saturé vers les basses pressions

b. Etat de la vapeur surchauffée :

On remarque que les équations d'états de LK et MH donnent de meilleurs résultats pour l'enthalpie de la vapeur surchauffée comparativement aux valeurs données par le logiciel cool pack et aux données standard (L'écart ne dépasse pas 0.5°C) dans les écarts maximaux.

On remarque aussi que l'écart est plus élevé dans l'équation de PR (il peut atteindre 1%) par rapport aux données du logiciel cool pack et aux données standard.

Tableau IV.9: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différences équations, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard: R410A

t_s^0 °C	$P_{rosée}$ [bar]	Δt_{sur} [°C]	Enthalpie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg] : R410A				
			PR	LK	MH	Cool Pack	DS
-40	1.803	+10	417.60	414.40	415.30	411.60	412.603
		+50	448.60	446.00	448.30	442.30	445.133
		+100	490.50	488.30	491.20	484.50	487.459
0	7.986	+10	430.50	434.60	433.40	433.30	431.524
		+50	474.60	471.70	473.50	468.60	470.232
		+100	521.10	518.90	522.00	515.00	517.920
+40	23.98	+10	450.60	445.10	443.30	444.70	441.307
		+50	494.70	492.00	494.50	488.50	490.490
		+100	548.00	546.40	550.20	541.80	545.555

c. Etat du liquide sous pression:

On remarque que les valeurs de l'enthalpie massique du liquide sous refroidi calculées à l'aide des différentes équations sont presque égales aux valeurs calculées aux états de saturation correspondants aux températures de sous refroidissement par les mêmes méthodes.

On remarque aussi que les valeurs données par l'équation de MH, la méthode de LK et l'équation de PR donnent de bons résultats par rapport aux données du logiciel cool pack et aux données standard.

Tableau IV.10: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel **cool pack** et les données standard : **R410A**

Ts (°C)	P _{bulle} (bars)	ΔT_{sr} (°C)	T _{sou} (°C)	Enthalpie massique du liquide sous pression (dm ³ /Kg) : R410A				
				PR	LK	MH	Cool Pack	DS
+40	24.087	-10	30	251.92	248.27	249.58	-	-
		Ts = 30 ⁰ c, P _{bulle} = 18.63bars		252.60*	248.55*	248.55*	250.68	248.595
		-50	-10	184.44	185.05	186.26	-	-
		Ts = -10 ⁰ c, P _{bulle} = 5.78bars		184.32*	184.70*	184.71*	184.93	184.930

2.2. Entropie massique:

a. Etat de saturation: Représentation en diagramme (t, s)

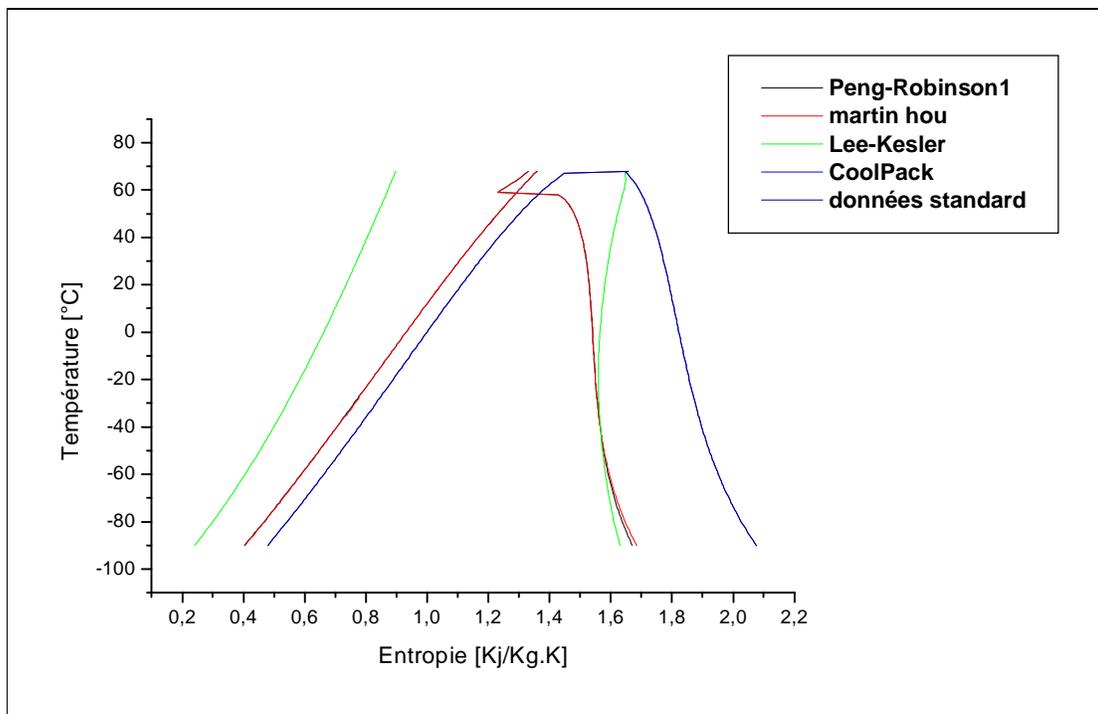


Figure IV.6 : Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme T - S : R410A

Notons que les remarques faites pour l'enthalpie sont aussi valables pour l'entropie.

Pour des températures allant de -40°C jusqu'à $+40^{\circ}\text{C}$, les courbes du liquide saturé obtenues par les différentes équations ne s'écartant que légèrement de celles tracées à partir du logiciel cool pack et les données standard.

Les courbes des équations de MH et de LK présentent un petit écart qui devient plus important près de la région critique (Voir la figure IV.6, a), tandis que les courbes obtenues par l'équation de PR conservent le même écart par rapport aux données du logiciel cool pack et aux données standard.

On remarque aussi que les valeurs de l'équation de LK sont plus proche de celles du logiciel cool pack et des données standard, suivies respectivement par celles des équations de PR, et MH vers les basses températures (Voir figure IV.6c).

Pour la vapeur saturé, on remarque que l'équation de MH et la méthode de LK donnent les plus faibles écarts par rapport aux valeurs du logiciel cool pack et aux données standard (L'écart est inférieur à 1% dans les cas max). Mais, les courbes de la vapeur saturée obtenues à l'aide de l'équation de PR s'écartent un peu plus des valeurs du logiciel cool pack et des données standard surtout au voisinage de la région critique (Voir figure IV.6, b).

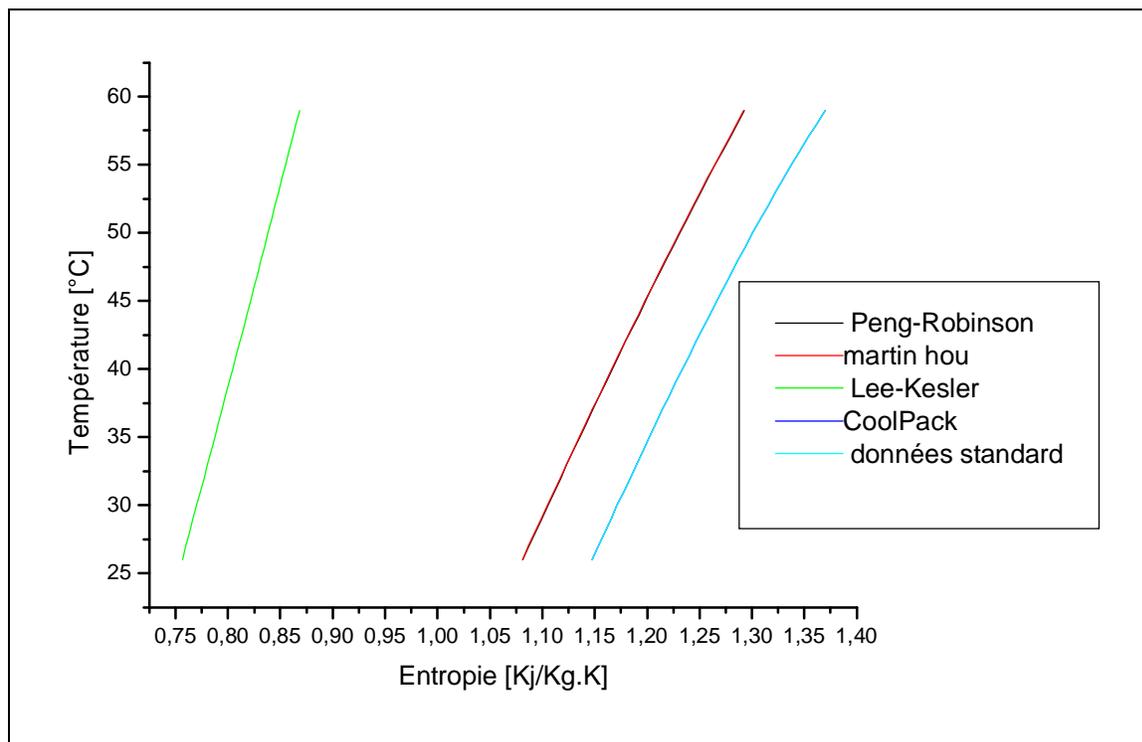


Figure VI.6.a: Liquide saturé vers le point critique

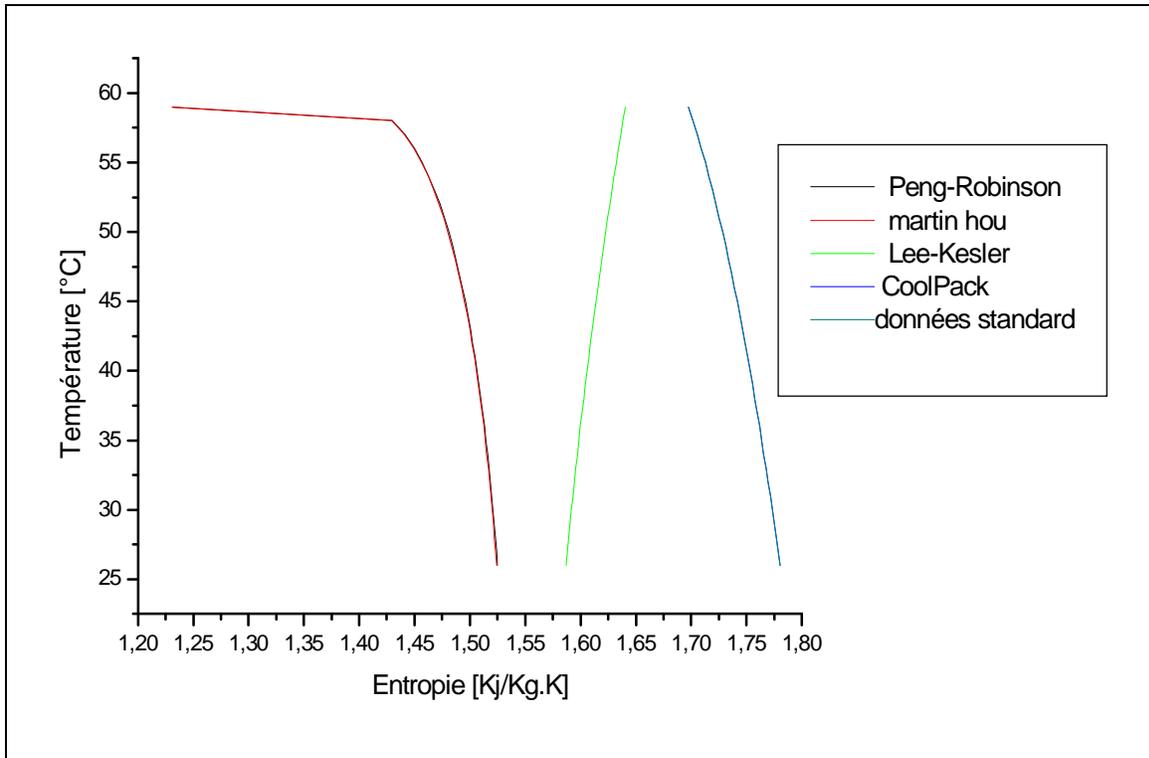
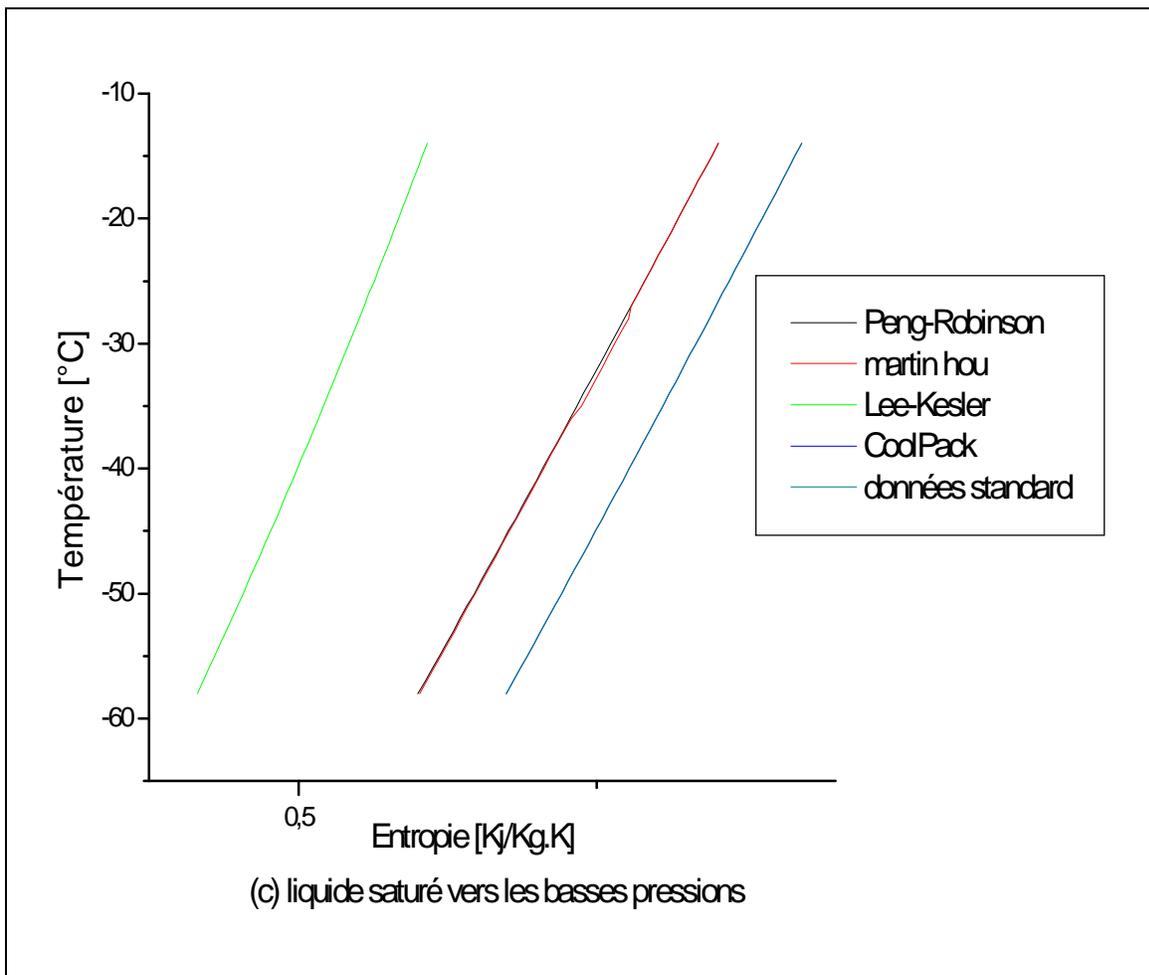
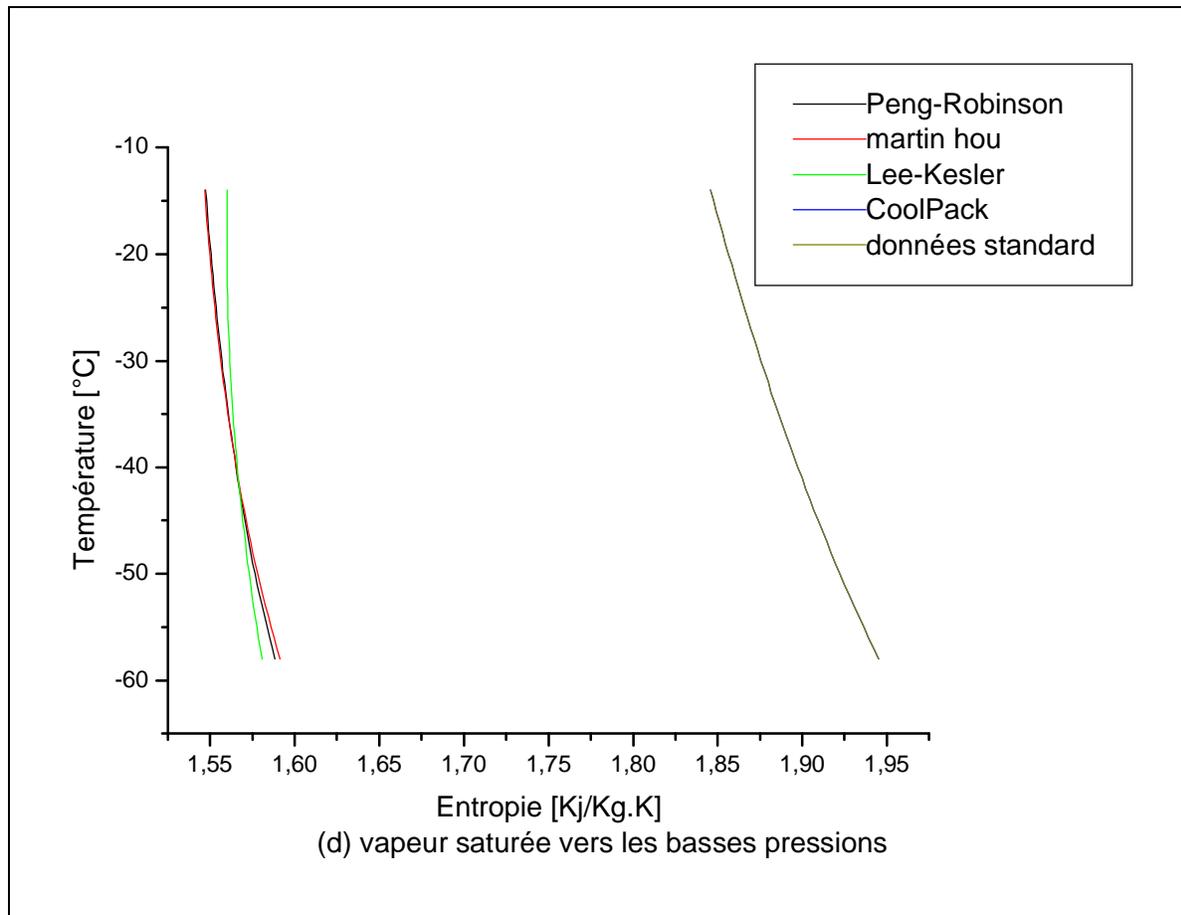


Figure VI.5.b: Vapeur saturé vers le point critique



(c) liquide saturé vers les basses pressions



b. Etat de la vapeur surchauffée :

A partir du tableau IV.12 on remarque que les valeurs de l'entropie de la vapeur surchauffée calculée à l'aide des différentes méthodes sont presque très identiques, et s'écartent presque de la même façon par rapport aux valeurs données par le logiciel **cool pack** et aux données standard (L'écart est inférieur à 0.5%).

Tableau IV.11: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différences équations, et les valeurs données par le logiciel cool pack et les données standard : R410A

Ts (°C)	P _{rosée} [bar]	Δtsur [°C]	Entropie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg·K] : R410A				
			PR	LK	MH	Cool Pack	DS
-40	1.803	+10	1.95	1.94	1.94	1.92	1.933
		+50	2.07	2.06	2.07	2.05	2.056
		+100	2.21	2.19	2.21	2.18	2.194
0	7.986	+10	1.84	1.86	1.98	1.85	1.847
		+50	1.99	1.98	1.98	1.97	1.975
		+100	2.12	2.12	2.13	2.10	2.112
+40	23.980	+10	1.81	1.79	1.79	1.79	1.779
		+50	1.94	1.93	1.94	1.92	1.923
		+100	2.07	2.07	2.08	2.06	2.065

c. Etat du liquide sous pression:

On peut faire les mêmes remarques précédentes : les valeurs de l'entropie du liquide sous refroidi du **R410A** calculées à l'aide des différentes équations, sont presque égales à celles du liquide saturé calculées aux mêmes températures de sous refroidissement.

La comparaison entre ces valeurs et les données du logiciel **cool pack** et des données standard (Voir tableau IV.13) permet de conclure que : l'équation de **MH**, la méthode de **LK** et l'équation de **PR** donnent de bons résultats.

Tableau IV.12: Comparaison entre quelques valeurs représentatives de l'entropie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes équations et les valeurs données par le logiciel cool pack, et les données standard: **R410A**

Ts (°C)	P _{bulle} (bars)	ΔT _{sr} (°C)	T _{sou} (°C)	Entropie massique du liquide sous pression [kJ/kg·K] : R410A				
				PR	LK	MH	CoolPack	DS
+40	24.087	-10	30	1.17	1.16	1.17	-	-
		Ts = 30°C, P _{bulle} = 18.63bars		1.18*	1.17*	1.17*	1.170	1.165
		-50	-10	0.94	0.94	0.94	-	-
		Ts = -10°C, P _{bulle} = 5.78bars		0.94*	0.94*	0.94*	0.944	0.941

Remarques :

On peut constater que les propriétés volumétriques et les propriétés thermodynamiques des deux mélanges étudiés : **R407C** et **R410A** données par le logiciel **cool pack** sont presque identiques à celles publiées par l'Institut International du Froid (IIF), à savoir les données standard (DS), et l'écart ne dépasse pas 1% dans les cas maximum.

Les propriétés thermodynamiques du **R407C** et **R410A** publiés par L'IIF font partie de la collection : «**Tables et diagrammes pour l'industrie du froid**» destinée à fournir à l'industrie, à l'ingénierie et à l'enseignement les informations nécessaires aux calculs des équipements du froid et du transfert de chaleur.

Les tables et les diagrammes enthalpiques de cette collection ont été établis à partir des données du **NIST** (National Institute of Standard Technology) fournies par **M. Mark Melinden** et ses collaborateurs.

Ce qui a constitué une autre référence qui nous a permis d'être plus sûrs des comparaisons que nous avons effectuées entre les propriétés obtenues par les différentes méthodes et celles données par le logiciel **cool pack** et des données standard.

Conclusion :

La comparaison entre les différentes méthodes et équations appliquées aux mélanges des deux fluides frigorigènes étudiés (**R407C** et **R410A**) nous a permis de choisir, pour chaque mélange, les équations (ou méthode) qui constitueront la base de son modèle mathématique.

L'utilisation des corrélations empiriques n'est pas un inconvénient, puisque nous sommes sûrs qu'elles donnent des valeurs plus précises de la pression que celles obtenues directement par les équations d'états.

Donc l'utilisation des corrélations empiriques pour le calcul des pressions de saturation (Tension de vapeur, pression au point de rosée et pression au point de bulle) a constitué un point commun aux différentes équations et méthodes appliquées à chaque mélange étudié. Ce qui a limité la comparaison à un nombre plus restreint de paramètres, à savoir : le volume et les propriétés thermodynamiques (Enthalpie et entropie).

Tableau IV.13: Equations ou méthodes recommandées pour le calcul du volume.

Fluide	Calcul du volume à l'état :			
	Liquide saturé	Liquide sous pression	Vapeur saturé	Vapeur surchauffée
R407C	PR (P<20 bars) PRSV(P<20 bars) LK(P<Pc)	PR (P<20 bars) PRSV(P<20 bars) LK(P<Pc)	PR* PRSV* LK*	PR* PRSV* LK*
R410A	Expression polynomiale empirique (P<35 bars)	AK	PR* MH* LK*	PR* MH* LK*

Tableau IV.14: Equations ou méthodes recommandées pour le calcul de l'enthalpie.

Fluide	Calcul de l'enthalpie à l'état:			
	Liquide saturé	Liquide sous pression	Vapeur saturé	Vapeur surchauffée
R407C	PR* PRSV* LK (2.7<P<Pc)	PR* PRSV* LK (2.7<P<Pc)	PR* PRSV* LK*	PR* PRSV* LK*
R410A	PR* MH* LK*	PR MH LK	PR* MH* LK*	PR* MH* LK*

Tableau IV.15: Equations ou méthodes recommandées pour le calcul de l'entropie.

Fluide				
	Liquide saturé	Liquide sous pression	Vapeur saturé	Vapeur surchauffée
R407C	PR* PRSV* LK (-30<t<tc)	PR PRSV LK (-30<t<tc)	PR* PRSV* LK*	PR* PRSV* LK*
R410A	PR* MH* LK*	PR MH LK	PR* MH* LK*	PR* MH* LK*

C O N C L U S I O N
G E N E R A L E

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous sommes intéressés à l'étude et la modélisation des propriétés thermodynamiques de deux mélanges de fluides frigorigènes, parmi les plus utilisés, actuellement dans le domaine du froid et de la climatisation. Il s'agit des mélanges de fluides frigorigènes : R407C et R410A.

Le but de ce travail est de sélectionner les équations et les méthodes qui permettent de reproduire les propriétés thermodynamiques et volumétriques le plus fidèlement et ceci quelque soit le domaine auquel on s'intéresse « liquide saturé, vapeur saturé, liquide sous pression et la vapeur surchauffée ».

Dans un premier temps, nous avons effectué une recherche bibliographique qui nous a permis de choisir les équations et les méthodes recommandées pour ce type de calcul : ces équations sont celles de PR, PRSV et la méthode de LK pour le R407C et PR, l'équation spécifique de MH et la méthode de LK pour le R410A.

Nous avons ensuite élaboré un programme de calcul en langage Fortran afin de faciliter l'application des méthodes et équations choisies aux mélanges sélectionnés. Ensuite, nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus à l'aide du logiciel Cool Pack et les données standard de l'IIF.

Cette comparaison nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- 1- Les équations de PR, PRSV, LK et MH ne peuvent pas reproduire tous les domaines avec une bonne précision. Elle peuvent donner des résultats satisfaisants sur seulement une plage de pression ou de température mais pas sur tout le domaine (entre le point triple et le point critique)
- 2- Pour le R407C, les équations de PR et PRSV donnent les meilleurs résultats, qui sont presque identiques dans certains cas, alors que les résultats obtenus à l'aide de l'équation de LK ne sont pas satisfaisants.
- 3- Pour le R410A, les équations PR et MH permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants.
- 6- La méthode de LK ne doit pas être négligée. En effet, en ajustant certains paramètres rentrants dans l'utilisation de la méthode, on pourrait améliorer sa précision.

Enfin, nous avons résumé les résultats obtenus, pour les fluides sélectionnés, dans trois tableaux (qui correspondent à l'état de saturation, à la vapeur surchauffée et au fluide sous-pression).

RECOMMANDATIONS :

En fin de ce travail, on a aimé faire quelques recommandations pour le calcul des propriétés thermodynamiques et volumétriques des nouveaux mélanges de fluides frigorigènes.

- Adopter des fluides pouvant permettre de continuer à utiliser les équipements actuels.
- Les équations cubiques (PR et PRSV), peuvent être utilisées avec succès notamment pour

les mélanges de fluides frigorigènes; en utilisant le concept de coordonnées pseudo-critiques.

- Dans certains cas, il est plus raisonnable de recourir à certaines méthodes (MH), qui reposent sur des relations empiriques, par exemple, pour le calcul du volume saturé (Hankinson-Thomson) et du liquide sous pression (Aalto-Keskinen).

- Ne doit pas négliger la méthode de LK, en effet, nous avons pu avoir, qu'elle permet de donner des résultats avec une précision acceptable. La précision peut être améliorée en changeant, par exemple, l'équation d'état utilisée dans la méthode.

- L'utilisation des fluides frigorigènes peut avoir une incidence sur le réchauffement terrestre (effet de serre).

- En guise de conclusion, précisons que les lecteurs particulièrement intéressés par ces problèmes peuvent solliciter des informations complémentaires auprès des fournisseurs de fluides frigorigènes.

- Il faut récupérer les fluides frigorigènes dans toutes les installations contenant des CFC et des HCFC.

- Renforcer les recherches appliquées dans ces domaines.

- Encourager l'investissement sur les fluides frigorigènes.

Sans oublier de faire le point sur les rejets de gaz à effet de serre dus à l'activité humaine concernant les 6 gaz suivants, visés par le protocole de Kyoto :

- Le dioxyde de carbone « CO₂ »
- Le méthane « CH₄ »
- L'oxyde nitreux « N₂O »
- Les hydrofluorocarbones « HFC »
- Les hydrocarbures perfluorés « PFC »
- L'hexafluorure de soufre « SF₆ »

Et selon les études les plus récentes, le réchauffement de notre planète qui est la conséquence directe de cette émission irresponsable, pourrait atteindre 1,4°C à 5,8°C au cours de ce siècle.

D'où l'obligation de limiter l'émission de ces gaz qui étouffent la planète et les substituer par d'autres gaz et produits amis de l'environnement tels que les gaz qui ont fait l'objet de notre étude et d'autres études similaires.

Cette tâche si salubre et si noble est le devoir de tous : chercheurs, journalistes, gouvernements et ONG, parce que les conséquences néfastes de ce réchauffement continu n'épargneront personne.

Enfin nous espérons que les résultats de notre étude contribueront positivement dans ce sens et seront pris en considération et adoptés dans le domaine de l'industrie du froid.

ANNEXES

ANNEXE 1

**PROGRAMME DE CALCUL DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES MELANGES DE FLUIDES
FRIGORIGENES ^[44]
(LANGAGE DE PROGRAMMATION FORTRAN)**

```
!PROGRAMME PRINCIPAL
!APPEL AUX FICHIERS DES SOUS PROGRAMMES
include 'Properties.f90'
include 'Fluides.f90'
include 'Data.f90'
include 'Cubique.f90'
include 'Cubique Melange.f90'
include 'LSpresion.f90'
include 'MH 410A.f90'
include 'PRSV 407C.f90'
include 'LeeKesler.f90'
include 'LeeKmelange.f90'
!MODULES CONTENANTS LES METHODES DE CALCUL
use property
use fluides
use cubique
```

```

use cubiquemelange

use MH410A

use PRSV407

use LeeKesler

use LeeKmelange

common/choi/mm

common/fluide/flu

character(10) flu

call fluide      ! Appel au sous programme qui permet le choix du fluide
read(*,*)flui! Entrer la valeur du nombre qui permet le choix du
                ! fluide à partir d'une liste affichée sur écran
if(flui==3)then  ! Condition qui permet d'arrêter l'exécution
                ! du programme

goto 1111

endif

! Le choix d'un nombre permet de choisir le fluide qui lui
! correspond sur la liste et d'afficher les la liste des méthodes!
! de calcul disponibles pour ce même fluide
!_____

if (flui.eq.1)then      !Choix du fluide R407C
    flu='R407C'
    call results
    ! Liste des méthodes
    write(*,*)'1- Peng-Robinson'
    write(*,*)'2- Peng-Robinson-Stryjek-Vera'
    write(*,*)'3- Lee-Kesler'
    write(*,*)'4- Quitter'
    write(*,*)'entrer le numero 1,2,3 pour choisir l''equation ou la methode et 4 pour
    quitter'
    read(*,*)umero
    !-----
    if (umero.eq.1)then
        mm=5
        call Peng(acc,bcc,t00,t11,t22,sigma,eps)
        call cubicmelange(acc,bcc,t00,t11,t22,sigma,eps)

```

```

endif
!-----
if (umero.eq.2)then
call PRSV
endif
!-----
if (umero.eq.3)then
mm=5
call Leemelange
endif
!-----
endif
!-----
if (flui.eq.2)then          !Choix de "flui=6" correspond au choix du R410A
    flu='R410A'
    call results
    ! Liste des méthodes
    write(*,*)'1- Peng-Robinson'
    write(*,*)'2- Martin-Hou(vapeur)+ modele Hankinson-Thomson(liquide)'
    write(*,*)'3- Lee-Kesler'
    write(*,*)'4- Quitter'
    write(*,*)'entrer un numero de 1,2 ou 3 pour choisir l''equation ou la methode'
    read(*,*)numero
    !-----
    if (numero.eq.1)then
        mm=6
        call Peng(acc,bcc,t00,t11,t22,sigma,eps)
        call cubicmelange(acc,bcc,t00,t11,t22,sigma,eps)
    endif
    !-----
    if (numero.eq.2)then
        call MartinHou
    endif
    !-----
    if (numero.eq.3)then

```

```

mm=6

call Leemelange

endif

endif

!_____

1111 end

!_____

! Sous programmes permettant d'affecter aux paramètres constants
! des équations cubiques de SRK et de PR les valeurs correspondantes
subroutine Peng(acc,bcc,t00,t11,t22,sigma,eps)
sigma=1.-sqrt(2.)
eps=1.+sqrt(2.)
acc=0.45724
bcc=0.07780
t00=0.37464
t11=1.54226
t22=-0.26992
end subroutine

I. Module fluides :

!Sous programme qui permet à l'utilisateur de choisir le fluide frigorigène

module fluides
contains
subroutine fluide
write(*,*)'liste des fluides'

write(*,*)'1- R407C R32/125/134a (CH2F2/CHF2CF3/CH2FCF3):(23/25/52) '
write(*,*)'2- R410A R32/125 (CH2F2/CHF2CF3) : (50/50) '
write(*,*)'3- QUITTER'

write(*,*)'entrer un numero de 1 a 2 pour choisir un fluide et 3 pour quitter'

end subroutine fluide
end module

II. Module database :

!Sous programme: permet de fournir une base données pour
!le fluide choisi(Equation cubiques)
module database

contains

subroutine donnee(Tc,Pc,Tb,Pb,M,a0,a1,a2,a3,a4,omega)

common/fluide/flu
character(10) flu

real M

open(22,file=flu)
read(22,*) Tc,Pc,Tb,Pb,M,a0,a1,a2,a3,a4,omega

```

```
end subroutine donnee
```

```
end module database
```

III. Module cubiquemelange :

```
!Sous programme: permet de calculer les propriétés thermodynamiques
!à partir des équations cubiques.
```

```
!
```

```
module cubiquemelange
!Appels aux sous programmes sous formes de modules
!qui servent aux:
```

```
!
```

```
use database !1-choix du fluide frigo.et sa base de donnée
```

```
!
```

```
contains
```

```
subroutine cubicmelange(acc,bcc,t00,t11,t22,sigma,eps)
common/choi/mm
common/fluide/fl
common/parameter1/M
common/parameter2/omega,Tc,ac
common /parameter3/A,B,C
common /parameter4/Pb,a0,a1,a2,a3,a4
common /parameter5/bc,at
common /parameter6/h0,s0
```

```
dimension Pbu(6),Pro(6)
character(10) fl
real M
```

```
!Lecture d'une base de données spécifique au fluide choisi
! à partir du module choisir contenant le sous programme donnee
```

```
call donnee(Tc,Pc,Tb,Pb,M,a0,a1,a2,a3,a4,omega)
```

```
R=8.314*1e-5 ![bar.m3/mol.K]
if(mm==5)then
```

```
open(33,file='pression-R407C')
read(33,*)abul,bbul,cbul,dbul,aro,bro,cro,dro
```

```
endif
```

```
if(mm==6)then
```

```
open(33,file='pressionR410A')
read(33,*)(Pbu(i),i=1,6),xb0,(Pro(i),i=1,6),xr0
```

```
endif
```

```
! Ouverture et format des d'écritures des fichiers "Résultats"
```

```
!
```

```
! Calcul des paramètres critiques de l'équation cubique
```

```
!
```

```
bc=bcc*(R*Tc/Pc)
ac=acc*((R*Tc)**2.)/Pc
```

```
!
```

```
!intervalle de calcul
```

```
Tf=nint(Tc)-273.15-2.
```

```
!
```

```
!Choix du type de calcul et désignation des fichier de résultats
```

```
!
```

```
write(*,*)'entrer 1 pour calculer un seul point de saturation'
write(*,*)'entrer 2 pour un point quelconque'
write(*,*)'entrer 3 pour obtenir les tables de saturation'
write(*,*)'entrer 4 pour obtenir les tables de surchauffe'
```

limites de

```

        read(*,*)n
        if(n==3)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de &
& saturation melange'
! Calcul de h et de s de référence
!
        T0=273.15

! Calcul de la pression au point de bulle
        if(mm==5)then
            call Pbulle407(T0,Pbul,abul,bbul,cbul,dbul)
        endif
        if(mm==6)then
            call Pbulle410(T0,Pbul,Tc,Pc,Pbu,xb0)
        endif

        call attm(at,atd,T0,t00,t11,t22)
        call ABCm(A,B,C,T0,Pbul,sigma,eps)
        V0=bc
        call volumem(V0,Vs,vml,rol)

!   Enthalpie et entropie du fluide saturé
        call energiem(T0,Pbul,Vs,atd,sigma,eps,hres,sres)

        h0=200.-hres

        s0=1.-sres
!
do 100 i=-90,Tc-273.15                !Boucle de calcul des tables de saturation
if(n==1.or.n==4)then                !Calcul d'un point de saturation ou/et la
                                        ! surchauffe correspondants à une température
choisi
write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
read(*,*) t
T=t+273.15
if(n==1)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de &
& saturation melange'
if(n==4)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de surchauffe'

goto 20
endif
if(n==2)then
write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
read(*,*) t
T=t+273.15

        if(mm==5)then
            !Calcul de la pression au point de bulle

            call Pbulle407(T,Pbul,abul,bbul,cbul,dbul)
            !Calcul de la pression au point de rosée
            call Prosee407(T,Pros,aro,bro,cro,dro)
        endif

        if(mm==6)then

            !Calcul de la pression au point de bulle

            call Pbulle410(T,Pbul,Tc,Pc,Pbu,xb0)

            !Calcul de la pression au point de rosée

            call Prosee410(T,Pros,Tc,Pc,Pro,xr0)
        endif

write(*,*)'Pression de rosee   ',Pros
write(*,*)'Pression de bulle   ',Pbul

write(*,*)'Pc=',Pc
write(*,*)'entrer P avec 0.01<P<Pc'
read(*,*)P

```

```

        if ((P.ge.Pc).and.(T.ge.Tc))then

        write(*,*)'Domaine du fluide surcritique'
        exit

        end if

    if ((p.le.Pros).or.(abs(Pros-p).le.1e-4))then

    if (abs(Pros-p).le.1e-4)then

        Write(*,*)'vapeur saturee; Resultats:fichier = &
            &Table thermodynamique '

        P=Pros
        else

        Write(*,*)'vapeur surchauffee; Resultats: fichier = &
            &Table thermodynamique '
    endif

    v0=R*T/P

    call attm(at,atd,T,t00,t11,t22)
    call ABCm(A,B,C,T,P,sigma,eps)
    call volumem(v0,v,vm,rov)
    call energiem(T,P,v,atd,sigma,eps,hv,sv)

    write(3,10) T-273.15,P,vm*1000.,rov,hv,sv
    10 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
        &'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')

    endif

        if ((p.ge.Pbul).or.(abs(p-Pbul).le.1e-4))then

        if (abs(p-Pbul).le.1e-4)then

        Write(*,*)'Liquide sature; Resultats:fichier = &
            &Table thermodynamique '

        else

        Write(*,*)'Liquide sous pression;Resultats: fichier = &
            & Table thermodynamique '
        end if

        call attm(at,atd,T,t00,t11,t22)
        call ABCm(A,B,C,T,P,sigma,eps)

        vii=bc ! v initial :liquide

        call volumem(vii,vl,vlm,rol)
        call energiem(T,P,vl,atd,sigma,eps,h1,s1)

        write(3,9) T-273.15,P,vlm*1000.,rol,h1,s1
        9 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
            &'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')

        endif

    if(((pbul-p).ge.1e-4).and.((p-Pros).ge.1e-4))then

    write(*,*)'domaine du melange liquide - vapeur'

    endif

endif

if(n==2)exit

```

```

T=i+273.15

!CALCUL DES PRESSIONS DE SATURATION

20 if(mm==5)then
  !Calcul de la pression au point de bulle
  call Pbulle407(T,Pbul,abul,bbul,cbul,dbul)
  !Calcul de la pression au point de rosée
  call Prosee407(T,Pros,aro,bro,cro,dro)
endif

  if(mm==6)then

    !Calcul de la pression au point de bulle

    call Pbulle410(T,Pbul,Tc,Pc,Pbu,xb0)

    !Calcul de la pression au point de rosée

    call Prosee410(T,Pros,Tc,Pc,Pro,xr0)
    endif

! Résolution de l'équation cubique en fonction de V
!   Calcul de a(T)=ac*alpha(Tr)

    call attm(at,atd,T,t00,t11,t22)

! Calcul des facteurs de l'équation cubique sous sa
! forme standard v3+Av2+Bv+C=0

    call ABCm(A,B,C,T,Pbul,sigma,eps)
    !Volume molaire du liquide saturé

    V0=bc
    call volumem(V0,Vls,vmls,rol)

    call ABCm(A,B,C,T,Pros,sigma,eps)
!
!   Volume molaire de la vapeur saturée

    V1=R*T/Pros ! valeur initiale
    call volumem(V1,Vvs,vmvs,rov)

!   Enthalpie et entropie du fluide saturé

    call energiem(T,Pros,Vvs,atd,sigma,eps,dhvs,dsvs)
    call energiem(T,Pbul,Vls,atd,sigma,eps,dhls,dsls)

    write(4,5)T-273.15,Pros,Pbul,vmls*1e3,vmvs*1e3,rol*1e-3,rov,dhls,&
& dhvs,dsls,dsvs
5
format(1x,'!',1x,f5.1,1x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f9.3,2x,'!',
,1x,f5.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,&
& '!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!')

    if(n==1)exit
! Boucle du calcul de la surchauffe avec Ps constante
! et T>Tsaturation
!


---


write(2,222)T-273.15,Pros/100.
    222 format(/,2x,'t=',f6.2,'°C',/,2x,'Pros=',f5.2,'bar',/)

    do 200 Tsur=T,T+100.,10.

    call attm(at,atd,Tsur,t00,t11,t22)
    call ABCm(A,B,C,Tsur,Pros,sigma,eps)

    Vi=R*Tsur/Pros

    call volumem(Vi,Vv,vvm,ro)
    call energiem(Tsur,Pros,Vv,atd,sigma,eps,hv,sv)

```

```

write(2,6) Tsur-273.15,vvm*1e3,ro,hv,sv

6 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',2x,f8.3,1x,'!',1x,f7.3,1x,&
&'!',2x,f7.3,2x,'!',f6.3,2x,'!')

200 continue
if(n==4)exit ! Quitter la boucle puisque le calcul correspond
! à un seul point de sturation
100 continue

end subroutine cubicmelange

! Sous programme pour le calcul de a(T):paramètre d'attraction
! a(T)=ac*alpha(Tr)

subroutine attm(a,ad,T,t0,t1,t2)

common/parameter2/omega,Tc,ac

x=t0+t1*omega+t2*omega**2.
a=ac*(1.+(x)*(1.-sqrt(T/Tc)))**2.
ad=ac*(-(x+x**2.)/sqrt(Tc*T)+(x**2./Tc))

end subroutine attm

! Sous programme pour le calcul des facteurs de l'équation cubique sous sa
! forme standard v3+Av2+Bv+C=0

subroutine ABCm(A,B,C,T,P,sigma,eps)

common /parameter5/bc,at

R=8.314*1e-5
x11=eps+sigma
x22=eps*sigma
x33=R*T/(P*bc)
A=(x11-1.-x33)*bc
B=(x22-(1.+x33)*x11+(at/(P*bc**2.)))*bc**2.
C=-(1.+x33)*x22*bc**3.-(at*bc/P)

end subroutine ABCm

subroutine Pbulle407(T,Pbul,abul,bbul,cbul,dbul)

Pbul=abul+(bbul/T)+(cbul*log(T))+(dbul*(T**2.))
Pbul=(exp(Pbul))/100.

end subroutine

subroutine Prosee407(T,Pros,aro,bro,cro,dro)

Pros=aro+(bro/T)+(cro*log(T))+(dro*(T**2.))
Pros=(exp(Pros))/100.

end subroutine
subroutine Pbulle410(T,Pbul,Tc,Pc,Pbu,xb0)
dimension Pbu(6)

Tr=T/Tc

! Calcul de la pression au point de bulle

xb=(1.-Tr)-xb0

Pbul=(1./Tr)*(Pbu(1)+Pbu(2)*xb+Pbu(3)*(xb**2.))+Pbu(4)*(xb**3.)&
& +Pbu(5)*(xb**4.))+Pbu(6)*(xb**5.))

Pbul=Pc*exp(Pbul)

end subroutine

```

```

subroutine Prosee410(T,Pros,Tc,Pc,Pro,xr0)
  dimension Pro(6)
  Tr=T/Tc
  xr=(1.-Tr)-xr0

  Pros=(1./Tr)*(Pro(1)+Pro(2)*xr+Pro(3)*(xr**2.)+Pro(4)*(xr**3.)&
  & +Pro(5)*(xr**4.)+Pro(6)*(xr**5.))

  Pros=(Pc*exp(Pros))
  end subroutine
!   Sous programme pour le calcul des racines :utilise la méthode
!   numérique de Newton-Raphson

  subroutine volumem(v0,v,vm,ro)
    common /parameter3/A,B,C
    common/parameter1/M

    real M

1000 F=v0**3.+A*v0**2.+B*v0+C
    Fd=3*v0**2.+2*A*v0+B

    v=v0-(F/Fd)

    if(abs(v-v0).le.1e-6)then
      ro=M/v
      vm=v/M
    else

      v0=v
      goto 1000

    endif

  end   subroutine volumem

!Sous programme pour calculer l'enthalpie et l'entropie à partir des équations
!cubiques.

subroutine energiem(T,P,v,ad,sigma,eps,h,s)

common/parameter1/M
common /parameter4/Pb,a0,a1,a2,a3,a4
common /parameter5/bc,at
common /parameter6/h0,s0

real M,q

R=8.314*1e-5

T0=273.15
cp0=a0*T0+(a1*T0**2.)/2.+(a2*T0**3.)/3.+(a3*T0**4.)/4.+(a4*T0**5.)/5.
cpi=a0*T+(a1*T**2.)/2.+(a2*T**3.)/3.+(a3*T**4.)/4.+(a4*T**5.)/5.
cpT=cpi-cp0
beta=bc*P/(R*T)
q=at/(bc*R*T)
dq=(ad-(at/T))/(bc*R*T)
z=(P*v)/(R*T)

hres=z-1.+(T*dq/(sigma-eps))*log((z+sigma*beta)/(z+eps*beta))
hres=(hres*R*T*1e5)
deltah=(cpT+hres)/M
h=(deltah*1e-3)+h0

cps0=a0*log(T0)+(a1*T0)+(a2*T0**2.)/2.+(a3*T0**3.)/3.+(a4*T0**4.)/4.
cpsi=a0*log(T)+(a1*T)+(a2*T**2.)/2.+(a3*T**3.)/3.+(a4*T**4.)/4.
cpsT=cpsi-cps0

sres=log(z-beta)+((T*dq+q)/(sigma-eps))*log((z+sigma*beta)/(z+eps* &
&beta))

```

```

sres=sres*R*1e5

deltas=(cpsT-(R*log(P/Pb)*1e5)+sres)/M
s=(deltas*1e-3)+s0

return
end  subroutine energiem

end module

```

IV. Module LeeKmelange :

```

module LeeKmelange

contains
Subroutine Leemelange
real M
dimension pro(6),pbu(6)
common/choi/mm

common/donn/tc,pc,M
common/para2/b01,b02,b03,b04,c01,c02,c03,c04,d01,d02,beta0,gama0
common/para3/br1,br2,br3,br4,cr1,cr2,cr3,cr4,dr1,dr2,betar,gamar
common/para4/cp0,cp1,cp2,cp3,cp4
common/para5/B,C,D
common/para6/Br,Cr,Dr
common/para7/omega,omegar
common/para8/h0,s0

open(99,file='database')
read(99,*)b01,b02,b03,b04,c01,c02,c03,c04,d01,d02,beta0,gama0,&
&br1,br2,br3,br4,cr1,cr2,cr3,cr4,dr1,dr2,betar,gamar

if(mm==5)then

open(101,file='R407LeeK')
read(101,*)Tc,tmin,Pc,M,omega,abul,bbul,cbul,dbul,aro,bro,cro,dro,cp0&
&,cp1,cp2,cp3,cp4
else
if(mm==6)then
open(101,file='R410LeeK')
read(101,*)Tc,tmin,Pc,M,omega,(Pbu(i),i=1,6),xb0,(Pro(i),i=1,6),xr0,cp0,cp1,cp2,cp3,cp4

endif
endif

omegar=0.3978

R=8.314*1e-5
!
!
!Choix du mode de calcul et désignation des fichier de résultats
!
write(*,*)'entrer 1 pour calculer un seul point de saturation'
write(*,*)'entrer 2 pour un point quelconque'
write(*,*)'entrer 3 pour obtenir les tables de saturation'
write(*,*)'entrer 4 pour obtenir les tables de surchauffe'
read(*,*)n
if(n==3)write(*,*)'Resultats: fichiers = Tables de saturation melange, &
& Tables de surchauffe'
!
!
! Calcul de h0 et de s0 de référence
!
!Température de référence
T0=273.15
Tr0=T0/Tc

!Calcul de la tension de vapeur

```

```

! Calcul de la pression au point de bulle

if(mm==5)then
Pbul0=abul+(bbul/T0)+(cbul*log(T0))+(dbul*(T0**2.))
Pbul0=(exp(Pbul0))/100.
endif
if(mm==6)then
xb=(1.-Tr0)-xb0

Pbul0=(1./Tr0)*(Pbu(1)+Pbu(2)*xb+Pbu(3)*(xb**2.)+Pbu(4)*(xb**3.)&
& +Pbu(5)*(xb**4.)+Pbu(6)*(xb**5.))

Pbul0=Pc*exp(Pbul0)
endif

vr00=0.07780

Pbulr0=Pbul0/Pc
!Appel au sous programme qui calcul le volume du fluide simple (I)
call volume0(vr00,Tr0,Pbulr0,Z00)

vrr00=0.0778
!Appel au sous programme qui calcul le volume du fluide de (II)
!référence

call volumer(vrr00,Tr0,Pbulr0,Zr00)

!Appel au sous programme qui calcul l'enthalpie et l'entropie...(III)

!Enthalpie et entropie du liquide saturé à T0=273.15 et Ps(T0)

!Dédution de h0 et de s0 à T0 et P0=1bar(100kPa)
!avec: h(T0,Ps(T0))=200kJ/kg et s(T0,Ps(T0))=1kJ/kg.K

call energy(Tr0,Pbulr0,Z00,Zr00,hres0,sres0)

h0=200.-hres0
s0=1.-sres0

!_____
!_____
!_____

!Calcul des propriétés volumétriques et thermodynamiques
do 100 i=-90.0,tc-273.15 !Boucle de calcul des tables de saturation
if(n==1.or.n==4)then !Calcul d'un point de saturation ou la
!surchauffe correspondants à
une température choisi

write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
read(*,*) t
T=t+273.15
Tr=T/Tc
if ((T.ge.Tc))then !Condition pour arrêter le calcul si
! on est dans le domaine surcritique..(IV)

write(*,*)'Domaine du fluide surcritique'
exit

end if

if(n==1)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de &
& saturation'
if(n==4)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de surchauffe'

goto 50

endif

!Calcul d'un point quelconque à température et pression donnée
!_____

if(n==2)then

```

```

!Introduction de la valeur de la température T

write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
read(*,*) t

T=t+273.15 !Conversion en Kelvin
Tr=T/Tc

!Calcul des pressions de saturation
! Calcul de la pression au point de bulle
if(mm==5)then

Pbul=abul+(bbul/T)+(cbul*log(T))+(dbul*(T**2.))
Pbul=(exp(Pbul))/100.

! Calcul de la pression au point de rosée

Pros=aro+(bro/T)+(cro*log(T))+(dro*(T**2.))
Pros=(exp(Pros))/100.

endif

if(mm==6)then

! Calcul de la pression au point de bulle

xb=(1.-Tr)-xb0

Pbul=(1./Tr)*(Pbu(1)+Pbu(2)*xb+Pbu(3)*(xb**2.))+Pbu(4)*(xb**3.)&
& +Pbu(5)*(xb**4.))+Pbu(6)*(xb**5.))

Pbul=Pc*exp(Pbul)

! Calcul de la pression au point de rosée

xr=(1.-Tr)-xr0

Pros=(1./Tr)*(Pro(1)+Pro(2)*xr+Pro(3)*(xr**2.))+Pro(4)*(xr**3.)&
& +Pro(5)*(xr**4.))+Pro(6)*(xr**5.))

Pros=(Pc*exp(Pros))
endif
pbulr=pbul/pc

prosr=pros/pc

write(*,*)'Pression de rosee en bar ',Pros
write(*,*)'Pression de bulle en bar ',Pbul
write(*,*)'Pression critique en bar',Pc
write(*,*)'entrer P avec 0.01<P<Pc'

!Introduction de la valeur de la pression P

read(*,*)P

Pr=P/Pc

if ((P.ge.Pc).and.(T.ge.Tc))then ! (IV)

write(*,*)'Domaine du fluide surcritique'
exit

end if

if(abs(P-Pros).lt.(1e-4))then !lière condition:
le cas
!si :P=Ps(T) alors c'est
! d'un point de saturation
! "Etat d'équilibre"

Write(*,*)'Vapeur saturee; Resultats: fichier = &

```

```

& Table thermodynamique'

! Propriétés de la vapeur saturée

vr0=Tr/Prosr

call volume0(vr0,Tr,Prosr,Z0) !(I)

vrr0=Tr/Prosr

call volumer(vrr0,Tr,Prosr,Zr0) !(II)

dz1=(zr0-z0)/omegar

Zz1=Z0+omega*dz1
v1=Zz1*R*T/Pros
vmv=v1/(M/1000.) !Volume massique de la vapeur saturée
rov=1./vmv
call energy(Tr,Prosr,Z0,Zr0,hv,sv)!(III)

write(3,7) T-273.15,P,vmv*1000.,rov,hv,sv

7 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')

else
  if(abs(P-Pbul).lt.(1e-4))then

Write(*,*)'Liquide sature; Resultats: fichier = &
& Table thermodynamique'

vr1=0.07780
call volume0(vr1,Tr,Pbulr,Z1)!(I)

vrr1=0.0778
call volumer(vrr1,Tr,Pbulr,Zr1) !(II)

dz2=(zr1-z1)/omegar
Zz2=Z1+omega*dz2
v2=Zz2*R*T/Pbul
vml=v2/(M/1000.)!Volume massique du liquide saturé
rol=1./vml
call energy(Tr,Pbulr,Z1,Zr1,h1,s1)!(III)

write(3,8) T-273.15,P,vml*1000.,rol,h1,s1

8 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')

else

!-----
if (P.gt.Pbul)then !2ième condition:
!si :P>Ps(T) alors
!c'est le cas d'un
!liquide sous refroidi

Write(*,*)'liquide sous pression;Resultats: fichier = &
& Table thermodynamique '

vr1=0.07780
call volume0(vr1,Tr,Pr,Z1)!(I)

vrr1=0.07780

call volumer(vrr1,Tr,Pr,Zr1) !(II)

dz=(zr1-z1)/omegar
Zz=Z1+omega*dz
v=Zz*R*T/P
vml=v/(M/1000.)! Volume massique du liquide sous
! pression

```

```

        rol=1./vml
    call energy(Tr,Pr,Z1,Zr1,h1,s1)!(III)

        write(3,9) T-273.15,P,vml*1000.,rol,h1,s1

        9
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
        !-----

        else
        if(P.lt.Pros)then
        surchauffée
        Write(*,*)'Vapeur surchauffee; : fichier = &
        &Table thermodynamique '

        vr0=Tr/Pr
        call volume0(vr0,Tr,Pr,Z0) !(I)

        vrr0=Tr/Pr
        call volumer(vrr0,Tr,Pr,Zr0) !(II)
        dz=(zr0-z0)/omegar
        Zz=Z0+omega*dz
        vv=Zz*R*T/P
        vmv=vv/(M/1000.) !Volume de la vapeur surchauffée
        rov=1./vmv

        call energy(Tr,Pr,Z0,Zr0,hv,sv) !(III)

        write(3,10) T-273.15,P,vmv*1000.,rov,hv,sv

        10
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
        !-----
        else
        if((p.lt.Pbul).and.(p.gt.Pros))then
        write(*,*)'domaine du melange liquide - vapeur'
        endif
        !-----
        endif

        if(n==2)exit !Condition qui permet de quitter la boucle
        !si on a choisi le calcul d'un seul point
    endif

endif
endif
endif
if(n==2)exit ! cette condition permet de quitter la boucle
! si on a choisi le calcul d'un seul point

!-----
T=i+273.15 ! Calcul des points de saturation
Tr=T/Tc
!Rmarque: c'est la première instruction qui va être
!executer après (Do 100 ...)si les conditions
!(n=1,2 ou 4) ne sont pas vérifiées c'est-à-dire n=3

! Calcul de la pression au point de bulle
50 if(mm==5)then
! Calcul de la pression au point de bulle

```

```

Pbul=abul+(bbul/T)+(cbul*log(T))+(dbul*(T**2.))
Pbul=(exp(Pbul))/100.

! Calcul de la pression au point de rosée
Pros=aro+(bro/T)+(cro*log(T))+(dro*(T**2.))
Pros=(exp(Pros))/100.
endif
if(mm==6)then

xb=(1.-Tr)-xb0

Pbul=(1./Tr)*(Pbu(1)+Pbu(2)*xb+Pbu(3)*(xb**2.))+Pbu(4)*(xb**3.)&
& +Pbu(5)*(xb**4.))+Pbu(6)*(xb**5.))

Pbul=Pc*exp(Pbul)
!Calcul de la pression au point de rosée

xr=(1.-Tr)-xr0

Pros=(1./Tr)*(Pro(1)+Pro(2)*xr+Pro(3)*(xr**2.))+Pro(4)*(xr**3.)&
& +Pro(5)*(xr**4.))+Pro(6)*(xr**5.))

Pros=Pc*exp(Pros)
endif

Pbulr=Pbul/Pc
Prosr=Pros/Pc
!Liquide saturé

30   vr1=0.07780
      call volume0(vr1,Tr,Pbulr,Z1)

      vrr1=0.0778
      call volumer(vrr1,Tr,Pbulr,Zr1)

      dz2=(zr1-z1)/0.3978
      Zz2=Z1+omega*dz2
      v2=Zz2*R*T/Pbul
      vmls=v2/(M/1000.)
      rol=1./vmls

      call energy(Tr,Pbulr,Z1,Zr1,hls,sls)

      !Vapeur saturée

      vr0=Tr/Prosr
      call volume0(vr0,Tr,Prosr,Z0)

      vrr0=Tr/Prosr
      call volumer(vrr0,Tr,Prosr,Zr0)

      dz1=(zr0-z0)/0.3978

      Zz1=Z0+omega*dz1
      v1=Zz1*R*T/Pros
      vmvs=v1/(M/1000.)
      rov=1./vmvs

      call energy(Tr,Prosr,Z0,Zr0,hvs,svs)!(III)

      write(4,11)T-273.15,Pros,Pbul,vmls*1e3,vmvs*1e3,rol*1e-3,rov,hls,&
& hvs,sls,svs
11
format(1x,'!',1x,f5.1,1x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f9.3,2x,'!',
,1x,f5.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,&
& '!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!')

      if(n==1)exit !Condition qui permet de quitter la boucle principale
      !si on a choisi le calcul d'un seul point de saturation

! Boucle du calcul de la surchauffe avec Pros constante

```

```

! et T>Tsaturation
!
write(2,22)T-273.15,Pros
22 format(/,2x,'t=',f6.2,'°C',/,2x,'Pros=',f5.2,'bar',/)

do 200 Tsur=T,T+100.,10.
    Trsur=Tsur/Tc
    vr0=Trsur/Prosr
    call volume0(vr0,Trsur,Prosr,Z0) !(I)

    vrr0=Trsur/Prosr
    call volumer(vrr0,Trsur,Prosr,Zr0) !(II)

    dz=(zr0-z0)/omegar
    Zz=Z0+omega*dz
    vv=Zz*R*Tsur/Pros
    vvm=vv/(M/1000.) !Volume de la vapeur surchauffée
    ro=1./vvm

    call energy(Trsur,Prosr,Z0,Zr0,hv,sv) !(III)

    write(2,6) Tsur-273.15,vvm*1e3,ro,hv,sv
    6 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',2x,f8.3,1x,'!',1x,f7.3,1x,&
&'!',2x,f7.3,2x,'!',f6.3,2x,'!')
    200 continue

    if(n==4)exit ! Quitter la boucle principale:le calcul correspond
    ! à un seul point de sturation

    write(2,*)'_____
100 continue

endSubroutine Leemelange

!-----
!-----

Subroutine volume0(vr0,Tr,Pr,Z0)
common/para2/b01,b02,b03,b04,c01,c02,c03,c04,d01,d02,beta0,gama0
common/para5/B,C,D

B=b01-(b02/Tr)-(b03/(Tr**2.))- (b04/(Tr**3.))
C=c01-(c02/Tr)+(c03/(Tr**3.))
D=d01+(d02/Tr)

1000 F=1.+(B/vr0)+(C/(vr0**2.))+ (D/(vr0**5.))+&
&(c04*(beta0+gama0/(vr0**2.))*exp(-gama0/(vr0**2.))&
&/((Tr**3.)*(vr0**2.))- (Pr*vr0/Tr)

Fd=(-B/(vr0**2.))+(-2.*C/(vr0**3.))+(-5*D/(vr0**6.))
fd1=2.*c04/((Tr**3.)*(vr0**3.))
fd2=((beta0+gama0/(vr0**2.))*((gama0/(vr0**2.))-1.))- (gama0/(vr0**2.))
fd3=exp(-gama0/(vr0**2.))
Fd=Fd+(fd1*fd2*fd3)-(Pr/Tr)

vs=vr0-(f/fd)
if(abs(vs-vr0).le.1e-4)then
Z0=Pr*vs/Tr
else

vr0=vs
goto 1000

endif
end subroutine volume0

Subroutine volumer(vrr0,Tr,Pr,Zr)
common/para3/br1,br2,br3,br4,cr1,cr2,cr3,cr4,dr1,dr2,betar,gamar
common/para6/Br,Cr,Dr

```

```

Br=br1-(br2/Tr)-(br3/(Tr**2.))-(br4/(Tr**3.))
Cr=cr1-(cr2/Tr)+(cr3/(Tr**3.))
Dr=dr1+(dr2/Tr)

2000 Fr=1.+(Br/vrr0)+(Cr/(vrr0**2.))+(Dr/(vrr0**5.))+&
&(cr4*(betar+gamar/(vrr0**2.))*exp(-gamar/(vrr0**2.))&
&/((Tr**3.)*(vrr0**2.))-Pr*vrr0/Tr)

Fdr=(-Br/(vrr0**2.))+(-2.*Cr/(vrr0**3.))+(-5*Dr/(vrr0**6.))
fdr1=2.*cr4/((Tr**3.)*(vrr0**3.))
fdr2=((betar+gamar/(vrr0**2.))*(gamar/(vrr0**2.))-1.)-(gamar/(vrr0**2.))
fdr3=exp(-gamar/(vrr0**2.))
Fdr=Fdr+(fdr1*fdr2*fdr3)-(Pr/Tr)
!
vrs=vrr0-(fr/fdr)
if(abs(vrs-vrr0).le.1e-4)then
Zr=Pr*vrs/Tr

else

vrr0=vrs
goto 2000

endif

endsubroutine volumer
subroutine energy(Tr,Pr,Zs,Zre,hx,s)
real M
common/donn/tc,pc,M
common/para2/b01,b02,b03,b04,c01,c02,c03,c04,d01,d02,beta0,gama0
common/para3/br1,br2,br3,br4,cr1,cr2,cr3,cr4,dr1,dr2,betar,gamar
common/para4/cp0,cp1,cp2,cp3,cp4
common/para5/B,C,D
common/para6/Br,Cr,Dr
common/para7/omega,omegar
common/para8/h0,s0

R=8.314*1e-5

T=Tr*Tc

vr0=Tr*Zs/Pr

dB+=(b02/(Tr**2.))+(2.*b03/(Tr**3.))+(3.*b04/(Tr**4.))
dC+=(c02/(Tr**2.))-(3.*c03/(Tr**4.))
dD=-d02/(Tr**2.))
hres0=(-dB/vr0)-(dC/(2.*vr0**2.))-(dD/(5.*vr0**5.))
h110=beta0*(exp(-gama0/(vr0**2.))-1.)/(2.*gama0)
h120=((1./(vr0**2.))+(1./(gama0)))*exp(-gama0/(vr0**2.))-&
&(1./(gama0))/2.
h10=-(h110+h120)*(3.*c04/(tr**4.))
hres0=(Pr*vr0)-Tr+(Tr**2.)*(hres0+h10)

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
vrr=Tr*Zre/Pr
dBr+=(br2/(Tr**2.))+(2.*br3/(Tr**3.))+(3.*br4/(Tr**4.))
dCr+=(cr2/(Tr**2.))-(3.*cr3/(Tr**4.))
dDr=-dr2/(Tr**2.))
hresrr=(-dBr/vrr)-(dCr/(2.*vrr**2.))-(dDr/(5.*vrr**5.))
h11r=betar*(exp(-gamar/(vrr**2.))-1.)/(2.*gamar)
h12r=((1./(vrr**2.))+(1./(gamar)))*exp(-gamar/(vrr**2.))-&
&(1./(gamar))/2.
h1r=-(h11r+h12r)*(3.*cr4/(tr**4.))

hresr=(Pr*vrr)-Tr+(Tr**2.)*(hresrr+h1r)

dhres=(hresr-hres0)/omegar

hres=hres0+(omega*dhres)
hres=hres*R*Tc*10**5.
cphI=(cp0*T)+(cp1*T**2.)/2.+(cp2*T**3.)/3.

```

```

h=( (hres+cphI)/M)
hx=h+h0

!calcul de l'entropie
s10=(hres00+h10)

s20=-(B/vr0)-(C/(2.*vr0**2.))- (D/(5.*vr0**5.))
s30=(h110+h120)*(c04/(tr**3.))

sres0=log(Zs)+(Tr*s10)+s20+s30

slr=(hresrr+h1r)

s2r=-(Br/vrr)-(Cr/(2.*vrr**2.))- (Dr/(5.*vrr**5.))
s3r=(h11r+h12r)*(cr4/(tr**3.))

sresr=log(Zre)+(Tr*slr)+s2r+s3r

dsres=(sresr-sres0)/omegar

sres=sres0+(omega*dsres)
sres=sres*R*10**5.
cpsI=cps0*log(T)+(cpl*T)+(cp2*T**2.)/2.

T0=273.15
cpsI0=cps0*log(T0)+(cpl*T0)+(cp2*T0**2.)/2.
cpsI=cpsI-cpsI0

P=Pr*Pc
P0=1.013
s=((sres+cpsI)-(R*log(P/P0)*10.**5.))/M)+s0
end subroutine energy
end module LeeKmelange

```

V. Module liquide sous refroidissement :

```

module liquide_sous_refroidi

contains

subroutine integral(T,P,vlm,Pbul,vlmsr,hh,ss)

common/axbx/ax1,ax2,ax3,ax4,cx1,cx2,cx3,cx4,ax,bx,dx,ex,Psr

common /vall/Tc,Pc,R

open(55,file='Aalto_K')

read(55,*)ax0,ax1,ax2,ax3,ax4,bx0,bx1,bx2,cx1,cx2,cx3,cx4,dx,ex

Tb=221.75      ![K]
P0=101.325     ![kPa]
omega=0.2948

Tr=T/Tc
Pr=P/Pc
Psr=Pbul/Pc

ax=ax0+ax1*Tr+ax2*Tr**3.+ax3*Tr**6.+ax4/Tr
bx=bx0+(bx1/(bx2+omega))
cx=(cx1*((1.-Tr)**cx2))+((1.-((1.-Tr)**cx2))*exp(cx3+(cx4*(Pr-Psr))))
vlmsr=(vlm)*(ax+((cx**((dx-Tr)**bx))*(Pr-Psr)**ex))/(ax+(cx*((Pr-Psr)**ex)))

nn=500
h=(P-Pbul)/500.
hh=0.
ss=0.

do i=1,(nn-1)
x=Pbul+(i*h)

hh=hh+f1(x)

```

```

ss=ss+f2(x)

enddo
hh=(hh+(0.5)*(f1(Pbul)+f1(P)))*h

ss=(ss+(0.5)*(f2(Pbul)+f2(P)))*h

end subroutine integral

function f1(P)
common /vall/Tc,Pc,R
common/val3/T,vlm

common/axbx/ax1,ax2,ax3,ax4,cx1,cx2,cx3,cx4,ax,bx,dx,ex,Psr

Tr=T/Tc

Pr=P/Pc

cx=(cx1*((1.-Tr)**cx2))+((1.-((1.-Tr)**cx2))*exp(cx3+(cx4*(Pr-Psr))))
vlmsr=(vlm)*(ax+((cx**((dx-Tr)**bx))*((Pr-Psr)**ex)))/(ax+(cx**((Pr-Psr)**ex)))

adx=(ax1/Tc)+((3.*ax2*Tr**2.)/Tc)+((6.*ax3*Tr**5.)/Tc)-ax4/(Tr*T)
cdx=((-cx2*cx1*((1.-Tr)**(cx2-1.)))/Tc)+(((cx2/Tc)*((1.-Tr)&
&** (cx2-1.)))*exp(cx3+(cx4*(Pr-Psr))))
a=((dx-Tr)**bx)*cdx*(cx**(((dx-Tr)**bx)-1.))
b=(-bx/Tc)*((dx-Tr)**(bx-1.))*(cx**((dx-Tr)**bx))
ccdxd=(a+b)
vdlmr=(adx+ccdxd*((Pr-Psr)**ex))*(ax+cx*((Pr-Psr)**ex))
vdlmr=vdlmr-(ax+(cx**((dx-Tr)**bx))*((Pr-Psr)**ex))*(adx+cdx*((Pr-Psr)**ex))

vdlmsr=(vlm*vdlmr)/((ax+cx*((Pr-Psr)**ex))**2.)
f1=vdlmsr-(T*vdlmsr)
endfunction f1

function f2(P)
common /vall/Tc,Pc,R
common/val3/T,vlm
common/axbx/ax1,ax2,ax3,ax4,cx1,cx2,cx3,cx4,ax,bx,dx,ex,Psr

Tr=T/Tc
Pr=P/Pc

cx=(cx1*((1.-Tr)**cx2))+((1.-((1.-Tr)**cx2))*exp(cx3+(cx4*(Pr-Psr))))
vlmsr=(vlm)*(ax+((cx**((dx-Tr)**bx))*((Pr-Psr)**ex)))/(ax+(cx**((Pr-Psr)**ex)))

adx=(ax1/Tc)+((3.*ax2*Tr**2.)/Tc)+((6.*ax3*Tr**5.)/Tc)-ax4/(Tr*T)
cdx=((-cx2*cx1*((1.-Tr)**(cx2-1.)))/Tc)+(((cx2/Tc)*((1.-Tr)&
&** (cx2-1.)))*exp(cx3+(cx4*(Pr-Psr))))
a=((dx-Tr)**bx)*cdx*(cx**(((dx-Tr)**bx)-1.))
b=(-bx/Tc)*((dx-Tr)**(bx-1.))*(cx**((dx-Tr)**bx))
ccdxd=(a+b)
vdlmr=(adx+ccdxd*((Pr-Psr)**ex))*(ax+cx*((Pr-Psr)**ex))
vdlmr=vdlmr-(ax+(cx**((dx-Tr)**bx))*((Pr-Psr)**ex))*(adx+cdx*((Pr-Psr)**ex))

vdlmsr=(vlm*vdlmr)/((ax+cx*((Pr-Psr)**ex))**2.)

f2=- (vdlmsr)
endfunction f2
end module

VI. Module MH410 :

! Equation d'état de Martin-Hou appliquée au R410A

module MH410

use liquide_sous_refroidi

contains

subroutine MartinHou

```

```

common/val1/Tc,Pc,R
common/val2/bb,k,A,B,C
common/val3/T,vlm
common/val4/a0,b0,c0,d0
dimension Pbu(6),Pro(6),A(5),B(5),C(5)

real M,k

open(33,file='MH410A')

read(33,*)(Pbu(i),i=1,6),xb0,(Pro(i),i=1,6),xr0,(A(i),i=2,5),&
&(B(i),i=2,5),(C(i),i=2,5),k,bb,a0,b0,c0,d0,Af,Bf,Cf,Df,Ef,h1&
&,h2,h3,h4,h5,h6,Tc,Pc,vc,M,R,P0
!-----
Zc=Pc*vc/(R*Tc)
!
!-----
!Choix du type de calcul et désignation des fichier de résultats
!-----
write(*,*)'entrer 1 pour calculer un seul point de saturation'
write(*,*)'entrer 2 pour un point quelconque'
write(*,*)'entrer 3 pour obtenir les tables de saturation'
write(*,*)'entrer 4 pour obtenir les tables de surchauffe'
read(*,*)n
if(n==3)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de &
& saturation'

!-----
do 1000 i=-90,tc-273.15 !Boucle de calcul des tables de saturation
if(n==1.or.n==4)then !Calcul d'un point de saturation ou/et la
! surchauffe correspondants à une température
choisi
write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
read(*,*) t
T=t+273.15
if(n==1)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de &
& saturation'
if(n==4)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de surchauffe'
goto 20
endif

!-----
if(n==2)then

write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
read(*,*) t
T=t+273.15
Tr=T/Tc

! Calcul de la pression au point de bulle

xb=(1.-Tr)-xb0

Pbul=(1./Tr)*(Pbu(1)+Pbu(2)*xb+Pbu(3)*(xb**2.)+Pbu(4)*(xb**3.)&
& +Pbu(5)*(xb**4.)+Pbu(6)*(xb**5.))

Pbul=Pc*exp(Pbul)

! Calcul de la pression au point de rosée

xr=(1.-Tr)-xr0

Pros=(1./Tr)*(Pro(1)+Pro(2)*xr+Pro(3)*(xr**2.)+Pro(4)*(xr**3.)&
& +Pro(5)*(xr**4.)+Pro(6)*(xr**5.))

Pros=Pc*exp(Pros)

write(*,*)'Pression de rosee ',Pros,' [kPa]'
write(*,*)'Pression de bulle ',Pbul,' [kPa]'
write(*,*)'Pc=',Pc,' [kPa]'
write(*,*)'entrer P avec 0.01<P<Pc'

```

```

read(*,*)P
!-----
if ((P.ge.Pc).and.(T.ge.Tc))then

write(*,*)'Domaine du fluide surcritique'
exit

end if
!-----

if (abs(P-Pros).le.1e-2)then

    Write(*,*)'Vapeur saturee; Resultats:fichier = &
    &Table thermodynamique '

    vv0=R*T/Pros

    call volum(vv0,vvm,rovm,T,P)
    call energie (hv,sv,T,P,vvm)

    write(3,7) T-273.15,P/100.,vvm*1000.,rovm,hv,sv

    7 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
    &'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')

else

if ((P.ge.Pbul).or.(abs(P-Pbul).le.1e-2))then

    ! Calcul du volume du liquide saturé

    d=Af+(Bf*(1.-Tr)**(1./3.))+(Cf*(1.-Tr)**(2./3.))+(Df*(1.-Tr))+&
    &(Ef*(1.-Tr)**(4./3.))
    rolm=d*488.9
    vlm=1./rolm

    !Enthalpie et entropie du liquide saturé

    !1)Calcul des propriétés de la vapeur saturée

    vv0=R*T/Pros

    call volum(vv0,vvm,rovm,T,Pros)

    !Enthalpie et entropie de la vapeur saturée

    call energie (hv,sv,T,Pros,vvm)

    !2) Enthalpie du liquide saturé

    xx=((1.-Tr)**(1./3.))-(5.541498e-01)
    hl=h1+h2*xx+h3*xx**2.+h4*xx**3.+h5*xx**4.+h6*xx**5.

    !3) Entropie du liquide saturé

    hvl=hv-hl
    sl=sv-(hvl/T)

    if (abs(P-Pbul).le.1e-2)then

        Write(*,*)'Liquide sature; Resultats:fichier = &
        &Table thermodynamique '

        write(3,10)T-273.15,Pbul/100.,vlm*1e3,rolm*1e-3,hl,sl
        10
        format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
        &'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')

        exit

    endif
endif

```

```

Write(*,*)'Liquide sous pression;Resultats: fichier = &
& Table thermodynamique '

! Calcul des propriétés du liquide sous- refroidi

!VOLUME

call integral(T,P,vlm,Pbul,vlmsr,VII,VIII)

!ENTHALPIE

hsp=VII
hlsp=hl+hsp
rolsp=1./vlmsr

!ENTROPIE

slsp=s1+VIII

write(3,33) T-273.15,P/100.,vlmsr*1000.,rolsp,hlsp,slsp

33
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
else

if (p.lt.Pros)then

Write(*,*)'Vapeur surchauffee; Resultats: fichier = &
&Table thermodynamique '

vi=R*T/P

call volum(vi,vsur,rosur,T,P)
call energie (hvsur,svsur,T,P,vsur)

write(3,333) T-273.15,P/100.,vsur*1000.,rosur,hvsur,svsur

333
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
else

if((p.lt.Pbul).and.(p.gt.Pros))then
write(*,*)'domaine du melange liquide - vapeur'
endif
endif
endif
endif
endif

if(n==2)exit

T=i+273.15

!-----
!CALCUL DES PRESSIONS DE SATURATION

20 Tr=T/Tc

! Calcul de la pression au point de bulle

xb=(1.-Tr)-xb0

Pbul=(1./Tr)*(Pbu(1)+Pbu(2)*xb+Pbu(3)*(xb**2.)+Pbu(4)*(xb**3.)&
& +Pbu(5)*(xb**4.)+Pbu(6)*(xb**5.))

Pbul=Pc*exp(Pbul)

! Calcul de la pression au point de rosée

```

```

xr=(1.-Tr)-xr0

Pros=(1./Tr)*(Pro(1)+Pro(2)*xr+Pro(3)*(xr**2.)+Pro(4)*(xr**3.)&
& +Pro(5)*(xr**4.)+Pro(6)*(xr**5.))

Pros=Pc*exp(Pros)

! Calcul du volume de la vapeur saturée

vv0=R*T/Pros

call volum(vv0,vvm,rovm,T,Pros)
call energie (hv,sv,T,Pros,vvm)

! Calcul du volume du liquide saturé

d=Af+(Bf*(1.-Tr)**(1./3.))+(Cf*(1.-Tr)**(2./3.))+(Df*(1.-Tr))&
&(Ef*(1.-Tr)**(4./3.))
rolm=d*488.9
vlm=1./rolm

!Dérivée première du volume du liquide saturé par rapport à
!la température

dd=(-1./Tc)*(((Bf/3.)*(1.-Tr)**((1./3.)-1.))+((Cf*2./3.)*(1.-Tr)**&
&((2./3.)-1.))+((Df*4./3.)*(1.-Tr))+((Ef*(1.-Tr)**((4./3.)-1.)))
dvlm=-(dd/(d**2.))/488.9

!Enthalpie et entropie de la vapeur saturée

call energie (hv,sv,T,Pros,vvm)

!Enthalpie et entropie du liquide saturé

!1) Enthalpie du liquide saturé

xx=((1.-Tr)**(1./3.))-5.541498e-01
hl=h1+h2*xx+h3*xx**2.+h4*xx**3.+h5*xx**4.+h6*xx**5.

!2) Entropie du liquide saturé

hvl=hv-hl
sl=sv-(hvl/T)

write(4,12)T-273.15,Pros/100.,Pbul/100.,vlm*1e3,vvm*1e3,rolm*1e-3,rovm,hl,&
& hv,sl,sv
12
format(1x,'!',1x,f5.1,1x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f9.3,2x,'!'
,1x,f5.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,&
& '!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!')

if(n==1)exit

! Boucle du calcul de la surchauffe avec Pros constante
! et T>Tsaturation
!
write(2,222)T-273.15,Pros/100.
222 format(/,2x,'t=',f6.2,'°C',/,2x,'Pros=',f5.2,'bar',/)
do 30 Tsur=T,T+100,10

    vs0=R*Tsur/Pros
    call volum(vs0,vsur,rosur,Tsur,Pros)
    call energie (hvsur,svsur,Tsur,Pros,vsur)
write(2,11) Tsur-273.15,vsur*1e3,rosur,hvsur,svsur
11 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',2x,f8.3,1x,'!',1x,f7.3,1x,&
&'!',2x,f7.3,2x,'!',f6.3,2x,'!')

30 continue
if(n==4)exit ! Quitter la boucle puisque le calcul correspond
! à un seul point de sturation
1000 continue

```

```

end    subroutine MartinHou
!_____

subroutine volum(v0,vm,rom,T,P)

common /vall/Tc,Pc,R
common /val2/bb,k,A,B,C

dimension A(5),B(5),C(5)
real k
100 F0=0.
    Fd0=0.

do 10 i=2,5

    x=i
    F0=F0+(A(i)+B(i)*T+C(i)*exp(-k*T/Tc))/((v0-bb)**x)
    Fd0=Fd0-(x*(A(i)+B(i)*T+C(i)*exp(-k*T/Tc))/((v0-bb)**(x+1.)))

10 continue

F0=R*T/(v0-bb)+F0-P
Fd0=(-R*T/((v0-bb)**2.))+Fd0

    vm=v0-(F0/Fd0)
    if(vm.lt.0.0)then
        vm=v0
        rom=1./vm
        goto 1011
    endif

    if(abs(vm-v0).le.1e-4)then
        rom=1./vm

    else

        v0=vm
        goto 100

1011 endif
end subroutine volum

subroutine energie (h,s,T,P,vm)

common/vall/Tc,Pc,R
common/val2/bb,k,A,B,C
common/val4/a0,b0,c0,d0

dimension A(5),B(5),C(5)
real k

c1=a0*T
c2=(b0*T**2.)/2.
c3=(c0*T**3.)/3.
c4=(d0*T**4.)/4.
cpi=c1+c2+c3+c4
c10=a0*log(T)
c20=b0*T
c30=(c0*T**2.)/2.
c40=(d0*T**3.)/3.
cvi=c10+c20+c30+c40-R*log(T)
cpi0=c10+c20+c30+c40
hres=0.
sres=0.
do 20 i=2,5
x=i
hres=hres+((A(i)+C(i)*((k*T/Tc)+1.)*exp(-(k*T/Tc)))/((x-1.)*&
&((vm-bb)**(x-1.))))
sres=sres-((B(i)-((k*C(i)*exp(-k*T/Tc))/Tc))/((x-1.)*&
&((vm-bb)**(x-1.))))
20 continue
h=(hres+(P*vm)-(R*T))+cpi+298.7192

```

```

sres=sres+(R*log((vm-bb)/vm))
s=sres+cvi+(R*log(vm))+0.8463990
end subroutine energie
end module

```

VII. Module property :

```

module property
  contains
  subroutine results
  common/fluide/flu
  character(10) flu

  open(1,file='Tables de saturation')

  write(1,5) flu,'Propriétés thermodynamiques de saturation'

  5 format(//,A6,2x,A50,///,1x,'!',2x,'T',4x,'!',2x,'P ',5x,'!',&
& 'v liq.',2x,'!',2x,'v vap.',4x,'!',&
& 1x,'ro liq.',1x,'!',1x,'ro vap.',2x,'!',1x,'h liq.',3x,'!',1x,&
& 'h vap.',3x,'!',1x,'s liq.',1x,'!',&
& 1x,'s vap.',1x,'!',1x,'!',7x,'!',9x,'!',8x,'!',12x,'!',8x,'!',&
& 10x,'!',10x,'!',10x,'!',8x,'!',8x,'!',1x,'!',1x,['°C'],2x,'!',&
& 1x,['bar'],3x,'!',1x,['dm3/kg'],1x,'!',2x,['dm3/kg'],2x,'!',1x,['kg/dm3'],&
& '!',1x,['kg/m3'],1x,'!',1x,['kJ/kg'],2x,'!',1x,['kJ/kg'],2x,'!',&
& '['kJ/kgK'],'!',1x,['kJ/kgK'],'!',// )

  open(2,file='Tables de surchauffe')
  write(2,6)flu,'Propriétés thermodynamiques de la vapeur surchauffée'

  6 format(//,a6,2x,A55,///,1x,'!',3x,'T',4x,'!',4x,'v',4x&
& '!',4x,'ro',5x,'!',4x,'h',5x,'!',4x,'s',5x,'!',1x,'!',1x,['°C']&
& ,3x,'!',1x,['dm3/kg'],1x,'!',1x,['kg/m3'],3x,'!',1x,['kJ/kg'],3x,'!',1x,['kJ/kgK'],1x,'!',// )

  open(3,file='Table thermodynamique')
  write(3,7)flu,'Propriétés thermodynamiques '

  7 format(//,a6,A35,///,1x,'!',3x,'T',4x,'!',3x,'P',4x,'!',4x,'v',4x&
& '!',4x,'ro',5x,'!',4x,'h',5x,'!',4x,'s',5x,'!',1x,'!',1x,['°C']&
& ,3x,'!',1x,
& '['bar'],2x,'!',1x,['dm3/kg'],1x,'!',1x,['kg/m3'],2x,'!',1x,['kJ/kg'],2x,'!',1x,['kJ/kgK'],2x,
& '!',// )

  open(4,file='Tables de saturation melange')
  write(4,8)flu,'Propriétés thermodynamiques de saturation'
  8 format(//,a6,2x,A50,///,1x,'!',2x,'T',4x,'!',2x,'Pros ',2x,'!',&
& 2x,'Pbul ',2x,'!',1x,'v liq.',2x,'!',2x,'v vap.',4x,'!',&
& 1x,'ro liq.',1x,'!',1x,'ro vap.',2x,'!',1x,'h liq.',3x,'!',1x,&
& 'h vap.',3x,'!',1x,'s liq.',1x,'!',&
& 1x,'s vap.',1x,'!',1x,'!',7x,'!',9x,'!',8x,'!',12x,'!',&
& 8x,'!',10x,'!',10x,'!',10x,'!',8x,'!',8x,'!',1x,'!',1x,['°C'],2x,'!',&
& 1x,['bar'],3x,'!',1x,['bar'],3x,'!',1x,['dm3/kg'],1x,'!',2x,['dm3/kg'],2x,'!',1x,['kg/dm3'],&
& '!',1x,['kg/dm3'],1x,'!',1x,['kJ/kg'],2x,'!',1x,['kJ/kg'],2x,'!',&
& '['kJ/kgK'],'!',1x,['kJ/kgK'],'!',// )

  endsubroutine
endmodule

```

VIII. Module PRSV407 :

```

! Sous programme: permet de calculer les propriétés thermodynamiques
! à partir de l'équation de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)
! _____

```

```

module PRSV407

  contains

  subroutine PRSV

```

```

common/fluide/fl
common/valeur/omega,tc,pc,kk,kij
common/fraction/x
common /paral/bc,R
common/masse/M
common /equa/Aff,Bff,Cff
common/capa/Acap,Bcap,Ccap,Dcap,Ecap,Fcap
common /initial/h0,s0

! Lecture et déclaration de données à partir de fichiers externes

character(10) fl

dimension Acap(3),Bcap(3),Ccap(3),Dcap(3),Ecap(3),Fcap(3)
dimension omega(3),tc(3),pc(3),x(3)
real kk(3),kij(3,3),M

open (60,file='R407capa')
read(60,*)(Acap(j),j=1,3),(Bcap(j),j=1,3),(Ccap(j),j=1,3),&
&(Dcap(j),j=1,3),(Ecap(j),j=1,3),(Fcap(j),j=1,3)

open (50,file='PRSV-R407c')
read(50,*)M,(tc(i),i=1,3),(pc(i),i=1,3),(omega(i),i=1,3),&
&(kk(i),i=1,3),(x(i),i=1,3),((kij(i,j),i=1,3),j=1,3)&
&,abul,bbul,cbul,dbul,aro,bro,cro,dro

R=0.008314 !kJ/mol.K
!
_____
Tcc=359.89
Pcc=4619.
!
_____

!Choix du type de calcul et désignation des fichier de résultats
!
_____
write(*,*)'entrer 1 pour calculer un seul point de saturation'
write(*,*)'entrer 2 pour un point quelconque'
write(*,*)'entrer 3 pour obtenir les tables de saturation'
write(*,*)'entrer 4 pour obtenir les tables de surchauffe'
read(*,*)n
if(n==3)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de &
& saturation melange'

! Calcul de h et de s de référence
!
_____

Tzero=273.15

! Calcul de la pression au point de bulle

Pbul=abul+bbul/Tzero+cbul*log(Tzero)+dbul*Tzero**2.
Pbul=exp(Pbul)

call att(bc,at,dat,Tzero)
call ABC(Aff,Bff,Cff,Tzero,Pbul,at)
v0=bc

call volume(v0,vls,vlm,ro)
call energy(Tzero,Pbul,vls,dat,at,hresl,hres,sres)

h0=200.-hres

s0=1.-sres

!
_____

do 100 i=-90,86. !Boucle de calcul des tables de saturation
if(n==1.or.n==4)then !Calcul d'un point de saturation ou/et la
! surchauffe correspondants à une température
choisi
write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
read(*,*) t

```

```

T=t+273.15
if(n==1)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de &
& saturation melange'
if(n==4)write(*,*)'Resultats: fichier = Tables de surchauffe'

goto 20
endif

if(n==2)then

  write(*,*)'entrer la temperature t en °C'
  read(*,*) t
  T=t+273.15

  ! Calcul de la pression au point de bulle
  Pbul=abul+(bbul/T)+(cbul*log(T))+(dbul*(T**2.))
  Pbul=exp(Pbul)

  ! Calcul de la pression au point de rosée
  Pros=aro+(bro/T)+(cro*log(T))+(dro*(T**2.))
  Pros=exp(Pros)

  write(*,*)'Pression de rosee   ',Pros,'[kPa]'
  write(*,*)'Pression de bulle   ',Pbul,'[kPa]'

  write(*,*)'Pc=',Pcc,'[kPa]'

  write(*,*)'entrer P avec 0.01<P<Pc'
  read(*,*)P
  !-----
  if ((P.ge.Pcc).and.(T.ge.Tcc))then

    write(*,*)'Domaine du fluide surcritique'
    exit

  end if
!-----
  if (abs(p-pros).le.1e-2)then

    Write(*,*)'Vapeur saturee; Resultats:fichier = &
    &Table thermodynamique '

    call att(bc,at,dat,T)
    call ABC(Aff,Bff,Cff,T,P,at)

    v0=R*T/Pros

    call volume(v0,vvs,vvms,rov)
    call energy(T,P,vvs,dat,at,hres,hv,sv)

    write(3,7) T-273.15,P/100.,vvms*1000.,rov,hv,sv

    7 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
    &'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')

  else

    if (abs(p-pbul).le.1e-2)then

      Write(*,*)'Liquide sature; Resultats:fichier = &
      &Table thermodynamique '

      call att(bc,at,dat,T)
      call ABC(Aff,Bff,Cff,T,Pbul,at)

      vi=bc ! v initial :liquide

      call volume(vi,vls,vlms,rol)
      call energy(T,P,vls,dat,at,hres,h1,s1)

      write(3,8) T-273.15,P/100.,vlms*1000.,rol,h1,s1
      8
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&

```

```

&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
else
  if (p.gt.Pbul)then
    Write(*,*)'Liquide sous pression;Resultats: fichier = &
    & Table thermodynamique '
    call att(bc,at,dat,T)
    call ABC(Aff,Bff,Cff,T,P,at)
    vi=bc ! v initial :liquide
    call volume(vi,vl,vlm,ro)
    call energy(T,P,vl,dat,at,hres,hl,sl)
    write(3,9) T-273.15,P/100.,vlm*1000.,ro,hl,sl
    9
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
  else
    if (p.lt.Pros)then
      Write(*,*)'Vapeur surchauffee; Resultats: fichier = &
      &Table thermodynamique '
      call att(bc,at,dat,T)
      call ABC(Aff,Bff,Cff,T,P,at)
      vi=R*T/P
      call volume(vi,vv,vvm,ro)
      call energy(T,P,vv,dat,at,hres,hv,sv)
      write(3,10) T-273.15,P/100.,vvm*1000.,ro,hv,sv
      10
format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',1x,f6.2,1x,'!',2x,f6.2,1x,'!',1x,f7.2,3x,&
&'!',1x,f9.2,'!',f6.2,4x,'!')
    else
      if((p.lt.Pbul).and.(p.gt.Pros))then
        write(*,*)'domaine du melange liquide - vapeur'
      endif
    endif
  endif
endif
endif
endif
if(n==2)exit
T=i+273.15
!CALCUL DES PRESSIONS DE SATURATION
!Calcul de la pression au point de bulle
20 Pbul=abul+(bbul/T)+(cbul*log(T))+(dbul*(T**2.))
Pbul=exp(Pbul)
!calcul de P de rosée
Pros=aro+(bro/T)+(cro*log(T))+(dro*(T**2.))
Pros=exp(Pros)
! Résolution de l'équation cubique en fonction de V
! Calcul de a(T)=ac*alpha(Tr)
call att(bc,at,dat,T)
! Calcul des facteurs de l'équation cubique sous sa

```

```

!       forme standard v3+Av2+Bv+C=0

call  ABC(Aff,Bff,Cff,T,Pbul,at)
      !Volume molaire du liquide saturé

      v0=bc

      call volume(v0,vls,vlms,rol)

      call energy(T,Pbul,vls,dat,at,hres,hls,sls)

call  ABC(Aff,Bff,Cff,T,Pros,at)
!
!       Volume molaire de la vapeur saturée

      v1=R*T/Pros ! valeur initiale

      call volume(v1,vvs,vvms,rov)

!       Enthalpie et entropie du fluide saturé

      call energy(T,Pros,vvs,dat,at,hres,hvs,svs)

write(4,22)T-273.15,Pros/100.,Pbul/100.,vlms*1e3,vvms*1e3,rol*1e-3,rov,hls,hvs,sls,svs
22
format(1x,'!',1x,f5.1,1x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f6.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f9.3,2x,'!',
,1x,f5.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,&
& '! ',1x,f7.3,2x,'!',1x,f7.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!',1x,f5.3,2x,'!')

      if(n==1)exit

! Boucle du calcul de la surchauffe avec Pros constante et T>Tsaturation
!
-----
      write(2,222)T-273.15,Pros/100.
      222 format(/,2x,'t=',f6.2,'°C',/,2x,'Pros=',f5.2,'bar',/)

      do 200 Tsur=T,T+100,10

      call att(bc,at,dat,Tsur)

      call ABC(Aff,Bff,Cff,Tsur,Pros,at)

      vi=R*Tsur/Pros

      call volume(vi,vv,vvm,ro)

      call energy(Tsur,Pros,vv,dat,at,hres,hv,sv)

      write(2,6) Tsur-273.15,vvm*1e3,ro,hv,sv
      6 format(1x,'!',1x,f6.1,1x,'!',2x,f8.3,1x,'!',1x,f7.3,1x,&
&'!',2x,f7.3,2x,'!',f6.3,2x,'!')

200  continue
      if(n==4)exit ! Quitter la boucle puisque le calcul correspond
                  ! à un seul point de sturation
100  continue

end  subroutine PRSV

!
-----
Subroutine att(bc,at,dat,T)
common/valeur/omega,Tc,Pc,kk,kij
      common/fraction/x
      common/masse/M

dimension omega(3),tc(3),tr(3),pc(3),alpha(3),a0(3),a(3,3),x(3),b(3),&
& dalpha(3),da0(3),da(3,3),dk(3)
real k0(3),kk(3),k(3),kij(3,3),M

      R=0.008314 !kJ/mol.K
do 10 i=1,3
k0(i)=0.378893+1.4897153*omega(i)-(0.17131848*omega(i)**2.)+&

```

```

& (0.019655*omega(i)**3.)
Tr(i)=T/Tc(i)

if(Tr(i).gt.(0.7))then

k(i)=k0(i)
dk(i)=0.
else
k(i)=(1.+sqrt(tr(i)))*(0.7-tr(i))
k(i)=k0(i)+(kk(i)*k(i))
dk(i)=(0.5/(sqrt(t*tc(i)))*(0.7-tr(i)))
dk(i)=dk(i)-((1.+sqrt(tr(i)))/tc(i))
dk(i)=dk(i)*kk(i)
endif

alpha(i)=k(i)*(1.-sqrt(tr(i)))
dalphi(i)=(dk(i)*(1.-sqrt(tr(i)))-(k(i)/(2.*sqrt(t*tc(i))))
dalphi(i)=2.*dalphi(i)*(1.+alpha(i))
alpha(i)=(1.+alpha(i))**2.

a0(i)=(0.457235*(R*tc(i))**2./pc(i))*alpha(i)
da0(i)=(0.457235*(R*tc(i))**2./pc(i))*dalphi(i)

10 continue
aa=0.
daa=0.
bb=0.
do 20 i=1,3
b(i)=0.077796*R*tc(i)/pc(i)
bb=bb+(x(i)*b(i))
do 30 j=1,3
a(i,j)=sqrt(a0(i)*a0(j))*(1.-kij(i,j))
da(i,j)=(0.5*((da0(i)*a0(j))+(a0(i)*da0(j))))/sqrt(a0(i)*a0(j))
da(i,j)=da(i,j)*(1.-kij(i,j))

aa=aa+(x(i)*x(j)*a(i,j))
daa=daa+(x(i)*x(j)*da(i,j))

30 continue
20 continue
bc=bb
at=aa
dat=daa
end subroutine att
!_____
! Sous programme pour le calcul des facteurs de l'équation cubique sous sa
! forme standard  $v^3+Av^2+Bv+C=0$ 

subroutine ABC(Aff,Bff,Cff,T,P,at)
common /paral/bc,R
Aff=bc-(R*T)/P
Bff=((at-2.*bc*R*T)/P)-3.*bc**2.
Cff=(bc**3.)+((R*T*(bc**2.))-at*bc)/P
end subroutine ABC
!_____

subroutine volume(v0,v,vm,ro)
common/masse/M
real M
1000 v=v0-(F(v0)/Fd(v0))
if(abs(v-v0).le.1e-6)then
ro=M/v
vm=v/M
else
v0=v
goto 1000
endif
end subroutine volume

function F(V)
common /equa/Aff,Bff,Cff
F=V**3.+Aff*V**2.+Bff*V+Cff

```

```

end    function F
function Fd(V)
common /equa/Aff,Bff,Cff
Fd=3*V**2.+2*Aff*V+Bff
end function Fd
!_____
subroutine energy(T,P,v,ad,at,hres,h,s)

common /para1/bc,R
common/masse/M
common/fraction/x
common/capa/Acap,Bcap,Ccap,Dcap,Ecap,Fcap
common /initial/h0,s0

dimension Acap(3),Bcap(3),Ccap(3),Dcap(3),Ecap(3),Fcap(3),x(3)

real M,q
sigma=1.-sqrt(2.)
eps=1.+sqrt(2.)

T0=273.15
Pb=101.3
cp0=0.
cp=0.
cps0=0.
cps=0.

do 50 i=1,3
cp0=cp0+(x(i)*(Acap(i)*T0+((Bcap(i)*(T0**2.))/2.)+(Ccap(i)*((T0**3.))/3.)+&
&((Dcap(i)*(T0**4.))/4.)+((Ecap(i)*(T0**5.))/5.)+((Fcap(i)*(T0**6.))/6.) ))

cp=cp+(x(i)*(Acap(i)*T+((Bcap(i)*(T**2.))/2.)+(Ccap(i)*((T**3.))/3.)+&
&((Dcap(i)*(T**4.))/4.)+((Ecap(i)*(T**5.))/5.)+((Fcap(i)*(T**6.))/6.) ))

cps0=cps0+(x(i)*((Acap(i)*log(T0))+Bcap(i)*T0+(Ccap(i)*((T0**2.))/2.)+&
&((Dcap(i)*(T0**3.))/3.)+((Ecap(i)*(T0**4.))/4.)+((Fcap(i)*(T0**5.))/5.) ))

cps=cps+(x(i)*((Acap(i)*log(T))+Bcap(i)*T+(Ccap(i)*((T**2.))/2.)+&
&((Dcap(i)*(T**3.))/3.)+((Ecap(i)*(T**4.))/4.)+((Fcap(i)*(T**5.))/5.) ))

50 continue
cpI=4.184*(cp-cp0)
cpsI=4.184*(cps-cps0)

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
beta=bc*P/(R*T)
q=at/(bc*R*T)

dq=(ad-(at/T))/(bc*R*T)

z=(P*v)/(R*T)

hres=z-1.+(T*dq/(sigma-eps))*log((z+sigma*beta)/(z+eps*beta))

hres=(hres*R*T*1000.)
deltah=(cpI+hres)/M
h=(deltah*1e-3)+h0
hres=(hres*R*T)
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
sres=log(p/(R*T))+log(v-bc)+(-(T*dq+q)*sqrt(8.)/(8.))*log((z+sigma*beta)/(z+eps* &
&beta))

sres=sres*R*1000.

deltas=(cpsI-(R*log(P/Pb)*1000.)+sres)/M
s=(deltas*1e-3)+s0

return
end    subroutine energy

end module

```

ANNEXE 2 :

Paramètres utilisés dans la modélisation des propriétés thermodynamiques ^[35,36] :

Tableau A. 1 : Base de données relative aux composants du R407C

Composant	T_{ci} [k]	P_{ci} [KPa]	w_i	m_1	z_i
HFC-32 (i=1)	351.60	5830.0	0.2763	-0.0250	0.38110
HFC-125 (i=2)	339.19	3595.0	0.3023	0.0310	0.17956
HFC-134a (i=3)	374.20	4056.0	0.3266	-0.0060	0.43934

Tableau A. 2 : Base de données relative aux composants du R410A

Composant	T_{ci} [k]	P_{ci} [KPa]	w_i	m_1	z_i
HFC-32 (i=1)	351.60	5830.0	0.2763	-0.0250	0.38110
HFC-125 (i=2)	339.19	3595.0	0.3023	0.0310	0.17956

2. Capacité thermique spécifique

2.1. Capacité thermique spécifique à pression constante c_p^{id}

$$c_p^{id} (\text{Mélange}) = \sum_i^n z_i \cdot c_{pi}^{id}$$

$$c_{pi}^{id} = 4.184 (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 + F_i T^5)$$

Où : c_p et c_{pi} sont en J/(mole) (K) et T est en K.

Z_i : est la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

Tableau A. 3 : Coefficients caractéristiques des constituants du mélange pour l'estimation des capacités thermiques molaires à pression constante.

Mélange	A	B	C	D	E	F
R32	1.226880 E+01	-0.699113 E-01	0.394642 E-03	-0.837462 E-06	0.859548 E-09	0.000000 E+00
R125	1.170140 E+01	0.216411 E-01	0.868526 E-04	-0.112776 E-06	0.000000 E+00	0.000000 E+00
R134a	0.463685 E+01	0.617904 E-01	-0.309907 E-04	0.000000 E+00	0.000000 E+00	0.000000 E+00

3. Les paramètres et les données utilisés dans l'équation d'état (PRSV) ^[34,35] :

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

ou

P est en kPa, T en K, V en m³/mole, et

R = 0.008314 kJ/(mole) (K). Les constantes a et b sont calculées comme suit :

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum x_i b_i$$

ou : $a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad b_i = 0.077796 R T_{ci} / P_{ci}$

x_i = fraction de mole du composant i

x_j = fraction de mole du composant j

$a_i = (0.457235 R^2 T_{ci}$

$2/P_{ci}) \alpha_i$

$a_j = (0.457235 R^2 T_{cj}$

$2/P_{cj}) \alpha_j$

k_{ij} = paramètre d'interaction binaire des composants i et j

$\alpha_i = [1 + \kappa_i (1 - Tr_i$

$0.5)]^2$

$\kappa_i = \kappa_{0i} + \kappa_{1i} [(1 + Tr_i$

$0.5) (0.7 - Tr_i)]$

(avec : $\kappa_i = \kappa_{0i}$ pour $Tr > 0.7$)

$\kappa_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i$

κ_{1i} = paramètre réglable pour le composant i

$Tr_i = T_i / T_{ci}$ pour le composant i.

2. Pression de la vapeur :

$$\ln P = A + B/T + C \ln T + D T^2$$

Dans le système d'unités SI

T est en K et P en kPa (abs)

A, B, C et D sont constantes.

Constantes pour pression de la vapeur pour liquide saturé
(point de bulle), pf:

A = 5.62796 E+01 C = -6.60554 E+00

B = -3.86068 E+03 D = 1.07509 E-05

Constantes pour pression de la vapeur pour vapeur saturée
(point de rosée), pg:

A = 7.52641 E+01 C = -9.58694 E+00

B = -4.63581 E+03 D = 1.58459 E-05

3. Densité pour liquide saturé

$$df/Dc = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + a_4 z^4$$

ou $z = (1 - T/T_c)^{1/3} - t_0$

Parce que la densité et la température apparaissent en même temps dans la forme réduite de l'équation, les mêmes constantes peuvent être utilisées dans les systèmes d'unités SI ou I/P.

df et Dc sont en kg/m³ dans le système d'unités SI et lb/ft³ dans le système d'unités I/P; T et Tc sont en K dans le système d'unités SI and °R dans le système d'unités I/P ; a0, a1, a2, a3, a4, et t0 sont constantes :

$$\begin{aligned} a_0 &= 2.301857 & a_3 &= -1.362305 \\ a_1 &= 2.833603 & a_4 &= -4.522461 \\ a_2 &= 1.826214 & t_0 &= 0.5891813. \end{aligned}$$

II.1. Equation d'état de Martin-Hou ^[36,43]:

Les coefficients dans l'équation d'état de Martin-Hou sont présentés ci-dessous:

$$p_r = \frac{R^+ \cdot T_r}{v_r - B} + \sum_{i=1}^4 \left[\frac{A_i + B_i \cdot T_r + C_i \cdot e^{-kT_r}}{(v_r - B)^{i+1}} \right]$$

2. Enthalpie du liquide, enthalpie latente et liquide :

Les équations d'entropie :

Enthalpie des liquides saturés :

$$hf = A + B \cdot X + C \cdot (X)^2 + D \cdot (X)^3 + E \cdot (X)^4 + F \cdot (X)^5$$

ou $X = (1 - Tr)^{1/3} - X_0$, et $Tr = T/T_c$

Enthalpie latente :

$$hfg = hg - hf$$

Entropie des liquides saturés :

$$sf = sg - ([hg - hf]/T)$$

Pour les unités SI.

hf, hg et hfg sont en kJ/kg

sf et sg sont en kJ/(kg) (K)

T et Tc sont en K

A, B, C, D, E, F, et X₀ sont constantes:

$$A = 2.211749 \text{ E}+02 \quad D = -2.622749 \text{ E}+02$$

$$B = -5.149668 \text{ E}+02 \quad E = 1.052000 \text{ E}+03$$

$$C = -6.316250 \text{ E}+02 \quad F = 1.596000 \text{ E}+03$$

$$X_0 = 5.541498 \text{ E}-01.$$

3. Pression de la vapeur :

$$\ln(P_{sat}/P_c) = 1/Tr (A + B \cdot X + C \cdot X^2 + D \cdot X^3 + E \cdot X^4 + F \cdot X^5)$$

Ou $X = (1 - Tr) - X_0$, et $Tr = T/T_c$

A, B, C, D, E, F, et X₀ sont constantes:

**Constantes pour la pression de la vapeur des liquides saturés :
(point de bulle), pf:**

$$A = -1.437600 \text{ E}+00 \quad D = -3.826420 \text{ E}+00$$

$$B = -6.871500 \text{ E}+00 \quad E = -4.068750 \text{ E}+00$$

$$C = -5.362300 \text{ E}-01 \quad F = -1.233300 \text{ E}+00$$

$$X_o = 2.086902 \text{ E}-01$$

**Constants pour la pression de la vapeur pour la vapeur saturée :
(point de rosée), pg:**

$$A = -1.440004 \text{ E}+00 \quad D = -3.749023 \text{ E}+00$$

$$B = -6.865265 \text{ E}+00 \quad E = -3.521484 \text{ E}+00$$

$$C = -5.354309 \text{ E}-01 \quad F = -7.750000 \text{ E}+00$$

$$X_o = 2.086902 \text{ E}-01.$$

4. Densité des liquides saturés :

$$\frac{df}{Dc} = Af + Bf (1-Tr) (1/3) + Cf (1-Tr) (2/3) + Df (1-Tr) + Ef (1-Tr) (4/3)$$

Af, Bf, Cf, Df, Ef sont constantes:

$$Af = 1.000000 \text{ E}+00$$

$$Df = 1.819972 \text{ E}+00$$

$$Bf = 1.984734 \text{ E}+00$$

$$Ef = -7.171684 \text{ E}-01$$

$$Cf = -1.767593 \text{ E}-01.$$

ANNEXE 3

SOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION CUBIQUE^[30,31]

SOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION CUBIQUE

En général, l'équation cubique peut être écrite sous la forme :

$$C_1x^3 + C_2x^2 + C_3x + C_4 = 0 \quad (\text{A.1})$$

où, $x^3 + px^2 + qx + r = 0$ (A.2)

Où,

$$p = \frac{C_2}{C_1}, \quad q = \frac{C_3}{C_1}, \quad r = \frac{C_4}{C_1} \quad (\text{A.3})$$

Le terme quadratique dans l'équation (2) peut être éliminé comme suit :

Soit, $x = y - \frac{p}{3}$ (A.4)

$$A = \frac{1}{3}(3q - p^2) \quad (\text{A.5})$$

$$B = \frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r) \quad (\text{A.6})$$

D'où, $y^3 + Ay + B = 0$ (A.7)

La solution de l'équation (7) dépend du signe du discriminant :

$$D = \frac{A^3}{27} + \frac{B^2}{4} \quad (\text{A.8})$$

D peut être nul, supérieur à 0, ou inférieur à 0. La solution de l'équation (7) pour chacun des trois cas est donnée par

Cas 1 : Pour $D > 0$, l'équation (7) possède une racine réelle et deux racines imaginaires. La racine réelle est donnée par :

$$y_1 = M + N \quad (\text{A.9})$$

Où $M = \left(-\frac{B}{2} + \sqrt{D} \right)^{1/3}$ (A.10)

$$N = \left(-\frac{B}{2} - \sqrt{D} \right)^{1/3} \quad (\text{A.11})$$

Les deux racines imaginaires sont données par :

$$y_1 = -\frac{1}{2}(M + N) + \frac{\sqrt{3}}{2}(M - N) \times i \quad (\text{A.12})$$

$$y_1 = -\frac{1}{2}(M + N) - \frac{\sqrt{3}}{2}(M - N) \times i \quad (\text{A.13})$$

Cas 2 : Pour $D = 0$, l'équation admet deux racines réelles dont deux au moins sont égales.

Quand A et B sont nuls, donc il y a deux racines égales. C'est un point d'inflexion et c'est le cas quand le point critique est prédit par une équation d'état. Les trois racines réelles sont données par :

$$y_1 = M + N \quad (\text{A.14})$$

$$y_2 = y_3 = -\frac{1}{2}(M + N) \quad (\text{A.15})$$

Cas 3 : Pour $D < 0$, il y a trois racines distinctes, des racines réelles données par la fonction trigonométrique suivante :

$$y_i = 2 \cdot \left(\sqrt{-\frac{A}{2}} \right) \cos(f + 120.k) \quad (\text{A.16})$$

où, $i=1,2$, ou 3 , $k=0,1$, ou 2 , et,

$$f = \cos^{-1} \pm \left[\sqrt{\frac{B^2}{4} - \frac{A^3}{27}} \right] \quad (\text{A.17})$$

Dans l'équation (17) f est en degrés. Le signe $-$ s'applique quand $B > 0$, et le signe $+$ s'applique quand $B < 0$.

Pour les trois cas, les trois racines correspondantes de l'équation (2) sont données par (4)

réécrite sous la forme : $x_i = y_i - \frac{P}{3}$

**Références
bibliographiques**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Récupération des fluides dans tous les secteurs du froid et de la climatisation
Commande du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement 89/99
(version; n°2) Mars 2000.
- [2] Evolutions récentes de la réglementation relative aux fluorocarbures. Tim G.A. Vink.
Directeur CFC et Réglementation. Honeywell Fluorine Products Europe B.V.
- [3] Les notes techniques, Les fluides frigorigènes. Janvier 2001.
[http:// www.infometiers.org](http://www.infometiers.org)
- [4] LA PRODUCTION DE FROID DANS LE MILIEU AGRO-ALIMENTAIRE, INDUSTRIEL ET TERTIAIRE Impacts environnementaux et applications techniques auteur : Alex Bertrand Les cahiers de la production propre publiés par le Centre de Ressources des r l'Environnement (CRTE) Technologies.
- [5] Code de pratiques environnementales. pour l'élimination des rejets dans l'atmosphère de fluorocarbures, provenant des systèmes de réfrigération et de conditionnement d'air. Bureau national de la prévention de la pollution. Service de la protection d'environnement. Canada.Rapport EPS 1/RA/2, (Juillet 1996).
- [6] D. Clodic, Y. S. Chang, A. M. Pougin, Evaluation des fluides frigorigènes à faible GWP, pour le froid domestique et commercial, les transports réfrigérés et la acclimatization automobile, lettre de commande du Ministère de l'environnement, Centre d'Energétique de l'école des Mines de Parais, Mai 1999.
- [7] D. Clodic, Récupération des fluides dans tous les secteurs du froid et de la climatisation, Commande du Ministère de l'Aménagement, du Territoire et de l'Environnement 89/99 (Version n⁼⁰2), Centre d'Energétique de l'école des Mines de Parais, Mars2000.
- [8] Tim. G. A. Vink, Evolution Récentes des réglementations relatives aux fluorocarbures, European Seminars February 2002.
- [9] D. A. Didon, The role of refrigerant mixtures, Bulttin of IIR N⁼⁰ 94-3, January 1994.
- [10] L. Palandre, P. Nassif, F. Mercier, D. Clodic, Inventaire 1999 et prévision à 15 ans de l'ensemble des fluides frigorigènes: Rapport final, Centre d'Energétique de l'école des Mines de Parais, Avril 2001.
- [11] Claude Dumas, la disparition du HCFC-22 et la recherche du réfrigérant idéal, la maîtrise de l'énergie, Mars 2003.
- [12] J. Vidal, Thermodynamique-Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Edition Technip, 1997.
- [13] G. J. Van Wylen, R. E. Sontag, P. Detochers, thermodynamique appliqué, Edition Du Renouveau, 1992.
- [14] M. N. Abbot, H. C. Van Ness, Théorie et applications de la thermodynamique, Mc Graw Hill, 1984.

- [15] B. Belhachemi, Etude des équilibres, OPU, 1992.
- [16] CE304, Spring 2003, Lecture 12: Thermodynamic properties of fluids, Part 2: Residual properties and how to get them.
- [17] J-Pierre Corrio, Thermodynamiques chimiques, Techniques de l'ingénieur, Traité des procédés [J1026], Page 1 à 3.
- [18] CE304, Spring 2003, Lecture 6: Volumetric Properties of pure fluids, Part 4.
- [19] Michel Barret, Yves Candau, Claude Marioton, Jean-Paul balaesque, La modélisation thermodynamique des fluides frigorigènes, rev, Gen, Froid, Décembre 1989, Page 691.
- [20] Patrick JACQUARD, Serge SANDRE, Pierre RAPIN; La pratique et la formulation du froid, 2^{ème} édition + 12^{ème} édition, décembre 1998.
- [21] "Raffinage Thermodynamique des Fluides Réels". OPU 1998, Pages: 199, 200.
- [22] BADR, O. PROBERT, D. OCALLAGHAN, P. W. Chlorofluorocarbons and the environment: Scientific, Economic, Social and Political issues. Applied energy, 1990, N^o 37, Page 247 et 327.
- [23] DUMINIL, M. Les fluides frigorigènes actuels, leurs action sur l'environnement, les fluides de substitution. Journée d'étude de la société française de Thermiciens, Parais, 22 Janvier 1992, Page 18.
- [24] R. ANNEQUIN et J. BOUTIGNY, thermodynamique, 4^e édition 1979 Paris.
- [25] R. C. RIED, J. M. PRAUSNITZ. BEPOLING, the properties of gazes and liquids. MC.Graw-Hili (1987).
- [26] Thèses, Benhabiles Asmahane, Modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes utilisés actuellement dans le domaine du froid, thèse de magister, Option thermique du bâtiment et réfrigération, Université Mentouri, Constantine, Faculté de sciences de l'ingénieur, P 2001.
- [27] Christophe Coquelet, Etude des Fluides Frigorigènes, Mesures et Modélisation, Thèse de Doctorat 2003.
- [28] Lee.B.I., et M.G. kesler, A generalised thermodynamic correlation based on three parameters corresponding state. Alche J.21, 510-527 (1975).
- [29] K.H.Aboul-Fotouh, K.E.Starling, Use of generalizaed modified BWR Equation of state for halogenated hydrocarbon saturated thermodynamic properties, Proc.Oka.Acad.Sci.58:77-80, 1978.
- [30] Erric Chemin, Fluides frigorigènes : Programmer sa calculatrice, RPFN^o 781-October/1998.
- [31] Peng, D, Y., et D.B Robinson, A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam.. 15, 59 (1976).

- [32] D, S, H, Wong, S.I, Sandler, A theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of state. AICHE, 38,671-680 (1992). [28] H,G, Rackett, Equation of state for saturated liquids, J, Chem. Eng, Data,15, 514-517 (1970).
- [33] Lewis, G, N et Randall, M. Thermodynamics and the free energy of chemical substances. McGraw-Hill. New-York (1923).
- [34] Asselineau, L, Bogdanic, G, et J, Vidal. A versatile algorithm for calculating vapour- liquid equilibria. Fluid phase equilibria, 3, 273-290 (1979).
- [35] Technical Information, T-407C-SI, SUVA Refrigerants, Thermodynamic properties of SUVA 407C Refrigerant, Du Pont Fluorochemicals, H-56606-2.
[http:// www.suva.dupont.com](http://www.suva.dupont.com).
- [36] Technical Information, T-410A-SI, SUVA Refrigerants, Thermodynamic properties of SUVA 410A Refrigerant, Du Pont Fluorochemicals, H-64423-2.
- [37] C. C. Piao, I. Iwata, M. Noguchi, Thermodynamic Properties of HFC-32, HFC-125, and HFC-134a Mixtures.
- [38] Louis Schuffenecker, Jean-Noel Jaubert, Capacités thermiques des composés organiques, Techniques de l'ingénieur, Traité Constantes physico-chimiques [K550],1994.
- [39] James.D.Birkett, Heat Capacity, Handbook of chemical property estimation methods, American Chemical society, Washington, DC 1990.
- [40] Propriétés thermodynamiciennes R407C, Tables et diagrammes pour l'industrie du froid, Institut International du Froid, 2001.
- [41] Propriétés thermodynamiciennes R410A, Tables et diagrammes pour l'industrie du froid, Institut International du Froid, 2001.
- [42] MULADI, W. PILATTE, A. et JADOT, R. Algorithmes simples pour l'évaluation rapide des propriétés des mélanges binaires de fluides frigorigènes. International Journal of Refrigeration, Novembre 1990, vol. 13, Page 364-370.
- [43] International Journal of Refrigeration 25 (2002) 314–32, Calculation of thermodynamic properties of R407C and R410A by the Martin–Hou equation of state, F. de Monte:
www.elsevier.com/locate/ijrefrig.
- [44] L. Baghdali, l'enseignement du langage Algorithmique et Fortran 77, Office des publications universitaires ALGER 02-1996.

Abstract

This thesis treats volumetric and thermodynamic properties of some refrigerant mixtures among the most used in refrigeration and air conditioning. These refrigerants are; R407C; R410A.

The program writing in FORTRAN language allowed us to compare properties of these refrigerant mixtures obtained from some methods and models with some mixing rules (cubic equations of state: PR and PRSV+ Kays, Lee-Kesler+LK mixing rules, M-H) with those obtained from CoolPack software and Donne's Standard.

In addition, we have determined for every refrigerant mixture, equations which reproduce properties with most accuracy according to region (superheated vapour, compressed liquid and saturation curve) and considered pressure or temperature range.

Kay words

Refrigerant mixture, mixing rules, volumetric properties, thermodynamic properties, compressed liquid, superheated vapour, and saturation curves.

Résumé

Cette thèse traite les propriétés thermodynamiques de certains mélanges de fluides frigorigènes parmi les plus utilisés à l'heure actuelle dans le domaine du froid et de la climatisation. Ces mélanges sont : le R407C, R410A.

Le programme écrit en langage FORTRAN, nous a permis de comparer les propriétés de ces mélanges issues de certaines méthodes et modèles appliquant des règles appelées « règles de mélange » (équations cubiques : (PR, PRSV +Kays, méthode de Lee-Kesler+règle de LK, et M-H.) à celles obtenue à partir du logiciel CooPack, et Données Standard. En plus, nous avons pour chaque fluide, déterminer les équations qui reproduisent le plus correctement possible, les propriétés ; et ceci selon le domaine (vapeur surchauffée, liquide sous pression et courbe de saturation) et la plage de pression ou de température considérés.

Mots clés

Mélanges de fluides frigorigènes, règles de mélange, propriétés volumétriques, propriétés thermodynamiques, liquide sous pression, vapeur surchauffée, courbe de saturation.

ملخص:

هذه المدكره تعالج الخصائص الترموديناميكيه لبعض ممزوجات موانع التبريد الاكثر استعمالا حاليا في مجال التبريد و التكييف. هذه الموانع هي. R410A و R407C
لقد سمح لنا البرنامج المكتوب بلغه ال(Fortran) بمقارنه الخصائص الترموديناميكيه لهذه الموانع الممزوجه و المحصل عليها عن طريق بعض المعادلات و النماذج الرياضيه باستعمال بعض قواعد المزج: (M-H, PR+Kays) و مع تلك المحصل عليها عن طريق النتائج التجاربيه.مثل: (lee-Kesler + LK, PRSV+Kays).
(Coolpack, et Données Standard).
زياده عن ذلك قمنا بنحديد المعادلات الاكثر دقه في حساب الخصائص حسب حاله الخليط (سائل تحت الضغط بخار ساخن و منحنيات التشبع).

كلمات مفتاحيه:

خليط من الموانع, قواعد المزج, خصائص ترموديناميكيه, سائل تحت الضغط, بخار ساخن, منحنيات التشبع.

Rapport de soutenabilité de Magistère

Candidat: Djeffal Rachid

Intitulé: ETUDE ET MODELISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES DE FLUIDES FRIGORIGENES R407C et R410A.

Le contexte du travail de l'étudiant Djeffal Rachid est étroitement lié au problème de la substitution des CFC (Chloro Fluoro Carbones) et des HCFC. Il s'est intéressé à l'utilisation des mélanges de fluides frigorigènes dans le domaine du froid ; et, pour cela, nous savons que la connaissance des propriétés thermodynamiques et thermo physiques de ces mélanges dans une large gamme de température et de pression est essentielle. Cependant, les propriétés de certains mélanges réfrigérants récemment découverts sont mal connues, ce qui pose un problème quand au choix des modèles thermodynamiques permettant de reproduire toutes leurs propriétés.

Dans son travail, Monsieur Djeffal s'est intéressé particulièrement à deux mélanges réfrigérants: Le R407C, (mélange zéotrope du R125, R32 et R134a) et le R410A (mélange azéotrope du R125, et R32). Et l'objectif est, dans un premier temps, l'élaboration d'un outil de calcul des propriétés thermodynamiques de ces deux mélanges à partir d'une recherche des modèles et méthodes disponibles actuellement et permettant de reproduire le plus fidèlement possible les propriétés thermodynamiques des mélanges réfrigérants sélectionnés pour l'étude. Ensuite, une comparaison des résultats obtenus à ceux donnés par l'expérience ainsi que ceux obtenus grâce aux logiciels existants les plus utilisés est effectuée.

Les paramètres à déterminer sont ceux des domaines liquide et vapeur du mélange, puisque ces domaines présentent le plus d'intérêt pour les calculs des machines frigorifiques. Et, les propriétés concernées par le calcul sont la température, la pression, le volume spécifique, la densité, l'enthalpie, l'entropie, et l'énergie interne.

La modélisation et la résolution numérique sont programmées en FORTRAN. Le programme écrit de façon modulaire facilitera l'ajout de nouveaux modules et son intégration dans différents codes de calcul, tels pour le calcul d'échangeurs ou encore pour le calcul de systèmes frigorifiques.

Enfin, les équations de base sont celles de la phase vapeur, de la pression de vapeur saturante, de la densité du liquide saturant et de la chaleur massique à pression ou à volume constant.

Afin de cerner les différents aspects de ce problème, le mémoire a été divisé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre traite le critère du choix du fluide frigorigène, leurs classifications et enfin les anciennes et nouvelles règles de sélection ainsi que celles de substitution.
- Le deuxième chapitre comporte les détails du calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges des fluides frigorigènes.
- Le troisième chapitre expose les différentes relations utilisées effectivement dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides sélectionnés, avec les différentes étapes de calcul, l'algorithme et l'organigramme du programme de calcul.

- Le quatrième chapitre comporte les résultats et la discussion de ces dernières pour chacun de ces fluides.

Enfin une conclusion générale et des recommandations clôtureront ce travail.

L'utilisation du programme élaboré par l'étudiant a permis d'aboutir à des résultats dont la comparaison avec des données existantes a conduit aux conclusions suivantes :

1- Les équations de PR, PRSV, LK et MH ne peuvent pas reproduire tous les domaines avec une bonne précision. Elles peuvent donner des résultats satisfaisants sur seulement une plage de pression ou de température mais pas sur tout le domaine (entre le point triple et le point critique)

2- Pour le R407C, les équations de PR et PRSV donnent les meilleurs résultats, qui sont presque identiques dans certains cas, alors que les résultats obtenus à l'aide de l'équation de LK ne sont pas satisfaisants.

3- Pour le R410A, les équations PR et MH permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants.

6- La méthode de LK ne doit pas être négligée. En effet, en ajustant certains paramètres rentrants dans l'utilisation de la méthode, on pourrait améliorer sa précision.

On note finalement que ce thème est un sujet d'actualité, vu que le domaine du froid est devenu incontournable dans tous ses aspects.

Enfin, vu la qualité du travail de Mr. Djefal Rachid, je juge que le présent mémoire mérite d'être soutenu devant un jury.

L'encadreur

Dr Rouabah Mohamed Salah

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE CLIMATIQUE**

Proposition de Jury

Candidat: Djefal Rachid

Intitulé: ETUDE ET MODELISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES
MELANGES DE FLUIDES FRIGORIGENES R407C et R410A.

Le jury proposé est :

Président :	A.KAABI	Prof	UNI.MENTOURI de Constantine
Rapporteur :	M.S.ROUABAH	MC	UNI.MENTOURI de Constantine
Examineur :	S.ZID	MC	UNI.MENTOURI de Constantine
Examineur :	A.AYADI	Prof	C.U.LARBI BEN M-oum el Bouaghi