

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE 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**

**THEME**

**MODELISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUESDES  
MELANGES DE FLUIDES FRIGORIGENES UTILISES  
ACTUELLEMENT DANS LE DOMAINE DU FROID**

**Présenté et soutenu par :**

**ANNANE NADIA**

**Le .....**

**Devant le jury :**

<b>Président</b>	<b>:</b>	<b>Pr. A. BELHAMRI</b>	<b>Professeur à l'université de Constantine</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>;</b>	<b>Dr. M. S. ROUABAH</b>	<b>M.C à l'université de Constantine</b>
<b>Examineur</b>	<b>:</b>	<b>Pr. M. KADJA</b>	<b>Professeur à l'université de Constantine</b>
<b>Examineur</b>	<b>:</b>	<b>Dr. S. ZID</b>	<b>M.C à l'université de Constantine</b>



## **REMERCIEMENTS**

Je remercie vivement mon encadreur Monsieur M.S. ROUABAH, maître de conférence au département de Génie Climatique, université MENTOURI de constantine, pour m'avoir fait confiance afin de réaliser ce travail, pour ses conseils et critiques constructifs et ses encouragements qui m'ont énormément aidé à élaborer ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Monsieur A. BELHAMRI, professeur à l'université MENTOURI de constantine, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi aux professeurs M. KADJA et au maître de conférence S. ZID, pour avoir accepté de me faire l'honneur de juger ce travail et de faire partie du jury de soutenance.

Une grande reconnaissance à ma famille surtout à mes sœurs SIHAM et FOUZIA qui m'ont encouragée à poursuivre, à ne jamais rien « lâcher » et à aller jusqu'au bout.

Un grand merci aux amis et collègues surtout ASMAHANE.

Et enfin, je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon frère KARIM.

# SOMMAIRE

NOMENCLATURE.....	I
LISTE DES FIGURES .....	III
LISTE DES TABLEAUX .....	IV
INTRODUCTION GENERALE.....	1

## CHAPITRE I

### CARACTERISATION DES MELANGES ET EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR.

I.1. CLASSIFICATION DES MELANGES REFRIGERANTS .....	4
I.1.1. LES MELANGES AZEOTROPES (série 500)	
I.1.2. LES MELANGES QUASI-AZEOTROPES ET ZEOTROPES (série 400).....	5
I.2. LES MELANGES REFRIGERANTS LES PLUS UTILISES .....	6
I.3. DEFINITION ET CARACTERISATION DES MELANGES.....	6
I.4. LE MELANGE IDEAL .....	12
I.5. LE MELANGE REEL .....	12
I.5.1. Ecart par rapport à la loi de RAOULT .....	13
I.5.2. Méthode de contribution de groupes.....	13
I.6. EQUILIBRES LIQUIDE – VAPEUR.....	17
I.6.1. Illustration graphique.....	17
I.6.2. Bases thermodynamiques de l'équilibre liquide – vapeur .....	20
I.6.3. Azéotropie.....	22

## CHAPITRE II

### PROPRIETES THERMODYNAMIQ DES MELANGES DES FLUIDES FRIGORIGENES

II.1.CALCUL DES PROPRIETES RESIDUELLES .....	25
II.2.CALCUL DES PROPRIETES D'ETAT A PARTIR DES PROPRIETES .....	29
RESIDUELLES	
II.3. EVALUATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES.....	33
MELANGES	

II.3.1.EXTENSIONS DE LA LOI DES ETATS CORRESPONDANTS .....	34
II.3.2.EVALUATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A PARTIR.....	34
DES EQUATIONS D'ETATS	
II.3.2.1. L'équation d'état du gaz parfait et le facteur de compressibilité .....	35
II.3.2.2. Equations d'état cubiques ou équations d'état du type VAN DER WAALS.....	35
II.3.2.3. Equations d'état non cubiques.....	41
II.4. APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT AUX MELANGES .....	43
II.4.1. Règles de mélanges appliquées aux équations d'état cubiques .....	44
II.4 .2. Règles de mélanges appliquées aux équations d'état non cubiques .....	46

### CHAPITRE III

#### MODELISATION ET ORGANIGRAMME

III.1. METHODE DE CALCUL .....	49
III.1.1. RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS D'ETAT .....	49
III.1.2. CALCUL DES PROPRIETES RESIDUELLES .....	50
III.1.3. CALCUL DES COEFFICIENTS DE FUGACITE .....	55
1.3.1. Calcul du coefficient de fugacité d'un constituant pur	
1.3.2. Calcul du coefficient de fugacité d'un constituant i en mélange	
III.1.4. CALCUL DES PROPRIETES AUX POINTS DE SATURATION .....	58
III.1.5. CALCUL ET ADDITION DES PROPRIETES A L'ETAT DE GAZ PARFAIT.....	62
III.1.6. CALCUL DES PROPRIETES DE LA VAPEUR SURCHAUFFEE ET DU LIQUIDE SOUS REFROIDI.....	66
III.2. ALGORITYHME DE CALCUL .....	67
III.3. ORGANNIGRAMMES .....	72

### CHAPITRE IV

#### RESULTATS ET DISCUSDSION

IV.1. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R407C (R32/R125/R134a) CH2F2/CHF2CF3/CH2FCF3 : (23/25/52) .....	82
---	----

IV.2. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R410A (R32/ R125) CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> : (50/50/)	93
IV.3. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R404A (R125/R143a/R134a) CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> / CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub> : (44/52/4)	102
IV.4. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R507 (R125/R143a) CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> : (50/50/)	112
CONCLUSION GENERALE	124
<b>ANNEXE I : PROGRAMME DE CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES DE FLUIDES FRIGORIGENES (LANGAGE DE PROGRAMMATION FORTRAN)</b>	126
<b>ANNEXE II : SOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION CUBIQUE</b>	153
<b>ANNEXE III : PARAMETRES DES RELATIONS UTILIUSEES DANS LA MODELISATION DES MELANGES DE FLUIDES FRIGORIGENES</b>	159
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	162

## **INTRODUCTION GENERALE**

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

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 les propriétés de ces mélanges réfrigérants.

Notre objectif dans ce travail, est l'élaboration d'un outil de calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes les plus utilisés dans le domaine du froid.

Les paramètres à déterminer sont ceux des domaines liquide et vapeur du mélange, puisque ces deux domaines présentent le plus d'intérêts 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.

Plusieurs mélanges réfrigérants sont concernés par la modélisation parmi eux : Le R-407C, (mélange zéotrope du R125, R32et R134a), le R-410A (mélange azéotrope du R125, et

R32), le R-404A (mélange zéotrope du R125, R143a et R134a) et le R507 (mélange azéotrope du R125 et R143a).

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, nous savons que, pour calculer les grandeurs thermodynamiques d'un mélange réfrigérant quelconque, il faut disposer d'un minimum d'équations de base qui constituent le modèle mathématique du mélange. En général, 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.

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

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

Afin de cerner les différents aspects du problème, nous avons divisé le travail faisant l'objet de ce mémoire en quatre chapitres :

Le premier chapitre du mémoire fait le point sur les propriétés des mélanges de fluides frigorigènes et leurs classifications ainsi qu'un rappel sur la caractérisation des mélanges,

et une revue de certaines définitions concernant l'équilibre liquide-vapeur, l'azéotropie et les conditions d'équilibre.

Le deuxième chapitre comporte les détails de calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges des fluides frigorigènes. Dans ce chapitre, nous avons exposé les modèles qui permettent d'exprimer le comportement volumétrique des mélanges réfrigérants.

Le troisième chapitre constitue un exposé des différentes relations utilisées effectivement dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des mélanges 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 derniers pour chaque mélange étudié.

Une conclusion et des recommandations clôturent ce travail.

## CHAPITRE I

### CARACTERISATION DES MELANGES ET EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

Il existe deux approches pour le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges à une pression, une température et une composition données. La première approche consiste à considérer le mélange comme s'il s'agissait d'une substance pure ayant son propre ensemble de variables. Dans la seconde approche, on considère les variables du mélange comme la somme des contributions des constituants aux conditions où ceux-ci existent dans le mélange, Autrement dit, en utilisant la notion de grandeurs partielles. C'est dans ce deuxième cas que nous nous placerons dans ce travail.

Ainsi, nous allons exposer, dans ce chapitre, un certain nombre de définitions et de relations permettant de caractériser les principales fonctions thermodynamiques d'un mélange, ensuite nous décrivons le comportement des mélanges, par un rappel sur l'équilibre liquide - vapeur, avant de développer le calcul des propriétés thermodynamiques qui seront déterminées par sommation des expressions à l'état de gaz parfait et à l'état résiduel.

#### **I.1. CLASSIFICATION DES MELANGES REFRIGERANTS.**

Les différentes familles de mélanges réfrigérants utilisables sont :

- Les mélanges azéotropes
- Les mélanges quasi- azéotropes et zéotropes.

##### **I.1.1. LES MELANGES AZEOTROPES (série 500) <sup>[1]</sup>**

Un azéotrope est un mélange de fluides qui, à l'équilibre, ont la même composition dans la phase vapeur et la phase liquide. Un mélange azéotrope se comporte comme un corps pur. Celui qui a été très utilisé est le CFC R502.

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).

### **I.1.2. LES MELANGES QUASI-AZEOTROPES ET ZEOTROPES (série 400)**

Les mélanges quasi - azéotropes sont des mélanges zéotropes avec des glissements de température et de composition très faibles. Aucune quantification de ces glissements n'a été établie pour définir le terme quasi-azéotrope. Donc, un quasi-azéotrope devrait permettre un service similaire à celui des azéotropes.

Contrairement aux azéotropes, tous les zéotropes (y compris les quasi-azéotropes) ont une pression de vapeur comprise dans la gamme de celle de leurs constituants.

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.).

Ces mélanges se voient attribuer un numéro au fur et à mesure de leur découverte.

En effet, les numérotations sont chronologiques dans l'ordre d'acceptation du fluide frigorigène par l'ASHREE : R401A ; R402A ; R403A ; R404A ; R407C ; R408A ; R409A ; R410A ; etc.

En cas de mélanges de corps purs identiques mais dans des proportions différentes, on associe alors une lettre majuscule en fin de numérotation (A, B ou C).Exemple :

R407A : 32/125/134a	(20%/40%/40%)	(Composition massique)
R407B : 32/125/134a	(10%/70%/20%)	(//)
R407C : 32/125/134a	(23%/25%/52%)	(//)

**I.2. LES MELANGES REFRIGERANTS LES PLUS UTILISES**

Dans le tableau I.1 sont regroupés, pour les mélanges réfrigérants les plus couramment utilisés (dans des installations neuves), la température d'ébullition  $T_b$ , la température et la pression critiques  $T_c$  et  $P_c$ , ainsi que les valeurs de l'ODP et du GWP.

**Tableau I.1** : Mélanges de fluides frigorigènes <sup>[33,34,35]</sup>

Mélange	Formule	Masse molaire g/mol	$T_b$ °C	$T_c$ °C	$P_c$ MPa	ODP	GWP 100ans
<b>R-404A</b>	R-125/143a/134a (44/52/4)	97.6	-46.6	72.1	3.74	0	3260
<b>R-407A</b>	R-32/125/134a (20/40/40)	90.11	-45.2	81.9	4.49	0	1770
<b>R-407B</b>	R-32/125/134a (10/70/20)	102.94	-46.8	74.4	4.08	0	2290
<b>R-407C</b>	R-32/125/134a (23/25/52)	86.20	-43.8	87.3	4.63	0	1530
<b>R-407D</b>	R-32/125/134a (15/15/70)	90.96	-39.4	91.6	4.48	0	1360
<b>R-407E</b>	R-32/125/134a (25/15/60)	83.78	-42.8	88.8	4.73	0	1360
<b>R-410A</b>	R-32/125 (50/50)	72.58	-51.6	72.15	4.95	0	1730
<b>R-507</b>	R-125/143a (50/50)	98.86	-47.1	70.9	3.79	0	3300

**I.3. DEFINITION ET CARACTERISATION DES MELANGES**

Un mélange est défini par la nature de ses constituants et la quantité (nombre de moles  $N_i$ ) de chacun d'entre eux. On en déduit le nombre de moles total  $N_t$  et la composition exprimée en fraction molaire. Cette composition est généralement notée :  $z_i$ ; mais lorsque nous désirons discerner l'état physique d'une phase homogène, nous réserverons le symbole  $x_i$  à la phase liquide, et le symbole  $y_i$  à la phase vapeur.

$$N_t = \sum N_i \quad (1.1)$$

$$z_i = N_i / N_t \quad (1.2)$$

$z_i$  : représente la fraction molaire du composé  $i$  dans le mélange.

### I.3.1. Grandeurs molaires partielles

Les grandeurs molaires partielles, constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange. Elles dépendent de la nature du constituant et de la réponse du milieu à l'addition de ce constituant (donc de la température  $T$ , de la pression  $P$  et de la composition du mélange).

Soit la grandeur extensive  $M=M(T, P, N_i)$ , la différentielle de  $M$  s'écrit :

$$dM = \frac{\partial M}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial M}{\partial P} \cdot dP + \sum_i \left( \frac{\partial M}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \cdot dN_i \quad (1.3)$$

$\bar{m}_i = \left( \frac{\partial M}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j}$  : est appelée grandeur molaire partielle de  $M$  par rapport au constituant

$i$  dans le mélange.

Pour le volume, la grandeur molaire partielle correspondante sera donnée par :

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (1.4)$$

On peut donc appliquer à toute grandeur extensive  $M$  (énergie interne, enthalpie, entropie, enthalpie libre, énergie libre) le théorème d'Euler et écrire :

$$M = \sum_i N_i \bar{m}_i \quad (1.5)$$

Il existe entre les grandeurs molaires partielles les mêmes relations qu'entre les propriétés thermodynamiques dont elles sont dérivées (voir chapitre II : Tableau II-1, II-2). Ainsi :

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + P\bar{v}_i \quad (1.6)$$

$$\bar{a}_i = \bar{u}_i - T\bar{s}_i \quad (1.7)$$

$$\bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad (1.8)$$

### I.3.2. Le potentiel chimique et la fugacité

#### 1.3.2.1. Le potentiel chimique :

Le potentiel chimique est la contribution d'un constituant à l'enthalpie libre du mélange. Il est communément appelé : enthalpie libre molaire partielle et représente le potentiel qui régit les échanges entre phases.

$$m_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad : \text{Potentiel chimique du constituant } i \quad (1.15)$$

#### 1.2.2.3. La fugacité :

La fugacité est définie pour les constituants du mélange de la même manière que pour les corps purs. Ainsi, Lewis en 1923 a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire, la fugacité (initialement désignée par : < escaping tendency >), dont les variations isothermes sont définies pour un constituant  $i$  pur par la relation<sup>[2]</sup> :

$$dg_T = dm_i = R \cdot T \cdot d \ln f_i \quad (1.24)$$

Relation similaire à celle du gaz parfait :

$$dg^{id} = R \cdot T \cdot d \ln P \quad (1.25)$$

C'est-à-dire que la fugacité représente la pression effective du gaz réel.

L'expression de l'enthalpie résiduelle devient :

$$g_{rés}(T, P) = R \cdot T \cdot \ln \frac{f}{P} \quad (1.26)$$

ou 
$$g_{rés}(T, P) = R \cdot T \cdot \ln j \quad (1.27)$$

avec :  $j = \frac{f}{P}$  ( $j \rightarrow 1$  si  $P \rightarrow 0$ ) est le coefficient de fugacité calculé à partir des

relations suivantes :

$$R \cdot T \cdot \ln j = \int_0^P \left( v - \frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot dP \quad (1.28)$$

ou :

$$RTLnj = \int_0^v \left( -P + \frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot dv - RTLn \frac{P \cdot v}{R \cdot T} + P \cdot v - R \cdot T \quad (1.29)$$

Pour déterminer la fugacité d'un constituant  $i$  en mélange, nous considérons l'expression (1.24) et la relation :

$$\left( \frac{\partial m_i}{\partial P} \right)_{T, N_i, N_j} = \bar{v}_i \quad (1.30)$$

Si on considère que les lois du gaz parfait s'appliquent au fluide réel quand la masse volumique tend vers zéro, nous écrirons :

$$\lim(f_i)_{P \rightarrow 0} = P \cdot y_i$$

Le calcul de la fugacité d'un constituant  $i$  en mélange est donc fondé, à travers ces relations, sur la connaissance des volumes molaires partiels :

$$R \cdot T \cdot Ln \frac{f_i}{P \cdot y_i} = \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (1.31)$$

où

$$R.T.Lnj_i = \int_{\infty}^v \left[ - \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, N_j} + \frac{R.T}{V} \right] dV - R.T.LnZ \quad (1.32)$$

$y_i$  : est la fraction molaire du constituant  $i$  en phase vapeur

$\frac{f_i}{P \cdot y_i} = j_i$  est appelé : coefficient de fugacité du constituant  $i$  en mélange.

Un terme correctif est introduit dans le calcul du coefficient de fugacité en phase liquide, appelé «correction de poynting» (voir § I.6.2) lorsque la relation PVT, ne reproduit pas les propriétés de la phase liquide.

### I.3.3. Les grandeurs d'excès.

On appelle grandeur d'excès  $M^E$ , la différence entre la valeur d'une propriété thermodynamique  $M$  pour une solution réelle et la valeur  $M^{id}$  que cette propriété aurait si la solution était idéale dans les mêmes conditions de pression, de température et de composition :

$$M^E = M - M^{id} \quad (1.33)$$

Ainsi se trouvent définis le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'entropie d'excès, l'enthalpie libre d'excès :

$$V^E = V - V^{id}, \quad H^E = H - H^{id}, \quad S^E = S - S^{id}, \quad G^E = G - G^{id} \quad (1.34)$$

Entre ces grandeurs extensives existent les mêmes relations qu'entre les propriétés thermodynamiques dont elles sont dérivées :

$$G^E = H^E - TS^E \quad (1.35)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (1.36)$$

$$H^E = U^E + PV^E \quad (1.37)$$

#### I.3.4. L'activité et le coefficient d'activité.

Le quotient des fugacités en mélange et dans l'état de référence est appelé «activité» :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (1.38)$$

$f_i$  : fugacité du constituant  $i$  dans le mélange à température  $T$  et à pression  $P$ .

$f_i^0$  : fugacité du constituant  $i$  à l'état de référence.

L'état de référence est celui du corps pur à la pression et à la température du mélange et dans le même état physique que la mélange.

L'activité est liée au potentiel chimique par :

$$m_i = m_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (1.39)$$

De cette définition, il s'ensuit que l'activité dépend essentiellement de l'état de référence, de même que le coefficient d'activité  $g_i$  défini par :

$$g_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{x_i \cdot f_i^0} \quad (1.40)$$

Avec :

$x_i$  : Fraction molaire du constituant  $i$  dans la solution.

Les coefficients d'activité, les potentiels chimiques et l'enthalpie libre d'excès sont liés par les relations suivantes :

$$m_i = m_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \ln g_i \quad (1.41)$$

$$R \cdot T \cdot \ln g_i = m_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_i} \quad (1.42)$$

$$G^E = \sum_i N_i \cdot R \cdot T \cdot \ln g_i \quad (1.43)$$

Ainsi, on peut exprimer les coefficients d'activité à partir d'un modèle d'enthalpie libre et réciproquement.

### I.3.5. Grandeurs de mélange

Une grandeur de mélange  $M^M$  est égale à la différence entre une propriété thermodynamique  $M$  représentant le mélange considéré et la somme des propriétés thermodynamiques identiques  $M_i$  des constituants purs pris à la température et à la pression du mélange, dans le même état physique et dans les proportions du mélange

$$M^M = M - \sum_i N_i \cdot v_i^0 \quad (1.44)$$

$v_i^0$  : représente le volume molaire du constituant  $i$  à l'état de référence.

#### I.4. LE MELANGE IDEAL

Par définition, une solution est dite idéale si la fugacité de chaque composant en solution

$f_i^{id}$  est égale au produit de la fraction molaire  $x_i$  par la fugacité  $f_i^0$  dans l'état de référence [15]:

$$f_i^{id} = x_i \cdot f_i^0 \Leftrightarrow a_i^{id} = x_i \quad (1.45)$$

D'après sa définition, l'activité est égale à la fraction molaire  $x_i$ .

Dans une solution idéale, il n'y a ni variation du volume, ni variation d'énergie interne ou d'enthalpie. Donc les volumes molaires idéaux partiels  $\overline{v}_i^{id}$  sont égaux aux volumes molaires  $v_i^0$  des constituants  $i$  purs.

Une solution idéale obéit respectivement aux lois de RAOULT et de DALTON.

a) **Loi de DALTON** : Elle relie la concentration d'un composant présent dans un mélange idéal de gaz ou de vapeur à sa pression partielle :

$$P_i = P \cdot y_i \quad (1.46)$$

b) **Loi de RAOULT** : Elle relie la pression partielle d'un composant dans la phase vapeur à sa concentration dans la phase liquide. Donc elle permet de faire le lien entre les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur :

$$P_i = P \cdot x_i \quad (1.47)$$

L'activité d'une solution idéale ne dépend ni de la température, ni de la pression, mais seulement de la composition. On en déduit que le coefficient d'activité  $g_i^{id}$  est égal à 1 pour toute valeur de la fraction molaire ; alors que, dans un mélange non idéal, cette propriété n'est vraie que pour le corps dont la fraction molaire est voisine de 1.

#### I.5. MELANGE REEL

En réalité, le mélange idéal n'est qu'un modèle et la grande majorité des mélanges s'écartent de ce modèle. Pour rendre compte de cette déviation à l'idéalité, un coefficient d'activité  $g$  a

été introduit ( $g$  exprime l'écart par rapport à idéalité ; il dépend de la température, de la concentration et de la nature du constituant).

Les mélanges zéotropes sont les mélanges réels les plus proches du mélange idéal.

### I.5.1. Ecart par rapport à loi de RAOULT

La plus part des liquides sont non idéaux, ils n'obéissent pas à la loi de RAOULT, dans ce cas, l'équation (1.47) doit être modifiée par un facteur de correction appelé coefficient d'activité de la phase liquide :

$$P_i = P \cdot x_i \cdot g_i \quad (1.48)$$

L'état de référence pour le coefficient d'activité de la phase liquide est couramment choisi égal à l'unité ( $g = 1$ ) pour un composant  $i$  pur.

Le coefficient d'activité de la phase liquide dépend fortement de la composition du mélange.

### I.5.2. Méthode de contribution de groupes.

#### I.5.2.a. Généralités

Le coefficient d'activité est une mesure de la non idéalité dans un mélange liquide Il est indispensable pour tout calcul d'équilibre de phase (comme c'est le cas du présent travail).

Généralement ce coefficient d'activité est calculé à partir d'une expression de l'énergie libre d'excès  $G^E$  en terme de la composition,

$$R \cdot T \cdot \ln g_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{N_j, j \neq i}$$

(1.49)

Avec :

$R$  : constante des gaz parfaits,  $T$  la température du système et  $n$  le nombre de moles du constituant  $i$ .

Différents modèles existent pour le calcul du coefficient d'activité allant des plus anciens, tels que ceux de MARGULES et de Van Laar, aux plus récents comme ceux de :

- Wilson
- NRTL: (Non Random Two Liquids)
- UNIQUAC: (Universal Quasichemical Activity Coefficient)
- ASOG: (Analytical Solution of Groups).
- UNIFAC: (UNIQUAC Functional Activity Coefficient)

Actuellement, les méthodes de contribution de groupes sont les plus développées pour calculer les coefficients d'activité. Dans ces méthodes, l'idée de base est que les milliers de composés existants sont formés de groupes fonctionnels beaucoup plus petits ; par conséquent, si on suppose qu'une propriété physique du fluide est la somme des contributions apportées par les différents groupes fonctionnels de la molécule, on obtient une technique qui nous permet d'établir des corrélations afin de calculer les propriétés d'un grand nombre de fluides en fonction d'un certain nombre de paramètres qui caractérisent les contributions de chaque groupes.

Une méthode de contribution de groupes est généralement approximative parce que la contribution de groupe dans une molécule n'est pas nécessairement la même dans une autre molécule.

#### **I.5.2.b. Le modèle UNIFAC**

Le modèle UNIFAC est basé sur le concept de contribution de groupes. Il a été présenté par FREDNSHUND, JONES et PRAUSNITZ<sup>[31]</sup>.

Essentiellement, c'est une extension du modèle UNIQUAC où les systèmes sont assimilés à des mélanges de groupements fonctionnels au lieu de molécules. Il permet le calcul des coefficients d'activité des mélanges pour lesquels on ne dispose pas de données expérimentales.

**Calcul du coefficient d'activité par le modèle UNIFAC**

Cette méthode suppose que le coefficient d'activité est la somme de deux contributions :

- une partie combinatoire due essentiellement aux différences de la taille et de la forme des molécules dans le mélange et,
- une partie résiduelle, due essentiellement aux énergies d'interactions.

L'équation globale donnant le coefficient d'activité pour un constituant  $i$  dans le mélange est

$$\text{donnée par :} \quad \text{Ln}g_i = \text{Ln}g_i^c + \text{Ln}g_i^r \quad (1.50)$$

Les deux contributions peuvent être définies comme suit :

- La partie combinatoire : elle permet de prendre en compte la non idéalité des solutions engendrée par les différences de taille et de forme des molécules. Les molécules sont décomposées en groupement chimiques caractérisés par deux paramètres adimensionnels relatifs au volume ( $R_k$ ) et à la surface ( $Q_k$ ). Ils sont obtenus à partir du volume de Van Der Waals,  $V_{wk}$  en  $[cm^3/mole]$  et de la surface de groupe  $A_{wk}$  en  $[cm^2/mole]$  respectivement

$$\text{dérivés par Bondi [19] et définis comme suit :} \quad R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (1.51)$$

$$Q_{wk} = \frac{A_{wk}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (1.52)$$

Le terme combinatoire est directement calculé selon l'expression suivante<sup>[2]</sup> :

$$\text{Ln}g_i^c = \text{Ln} \frac{f_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \cdot q_i \cdot \text{Ln} \frac{q_i}{f_i} + I_i - \frac{q_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot I_j \quad (1.53)$$

Avec :

$$I_i = \left( \frac{Z}{2} \right) \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (1.54)$$

Où,  $Z$  est le nombre de coordination pris égal à 10.

$$r_i = \sum_i v_k^i \cdot R_k \quad q_i = \sum_i v_k^i \cdot Q_k \quad (1.55)$$

$$f_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad q_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (1.56)$$

$v_k^i$  : est un nombre entier égal au nombre de groupe de type  $k$  dans la molécule  $i$  ;  $f_i$  et  $q_i$  sont les fractions de surface et du volume moléculaire du constituant  $i$ , respectivement.

• La partie résiduelle : elle prend en charge les interactions entre les différents groupes du système selon l'expression suivante :

$$Ln g_i^r = \sum_k v_k^i \cdot (Ln \Gamma_k - Ln \Gamma_k^i) \quad (1.57)$$

$\Gamma_k$  : est le coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  dans le mélange

$\Gamma_k^i$  : est le coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  dans le mélange de référence ne contenant que des molécules  $i$ .

Les deux coefficients sont calculés à partir des équations suivantes :

$$Ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[ 1 - Ln \left( \sum_m q_m \cdot y_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{q_m \cdot y_{km}}{\sum_n q_n \cdot y_{nm}} \right) \right] \quad (1.58)$$

Avec :

$$q_m = \frac{x_m \cdot Q_m}{\sum_n x_n \cdot Q_n} \quad (1.59)$$

$$x_m = \frac{\sum_j x_j \cdot v_m^j}{\sum_n \sum_j x_j \cdot v_m^j} \quad (1.60)$$

$$y_{mn} = \exp \left( \frac{-a_{mn}}{T} \right) \quad (1.61)$$

$q_m$  : fraction d'aire du groupe m.

$x_m$  : fraction molaire du groupe m dans le mélange.

$a_{mn}$  : paramètres d'interaction en [k] ( $a_{mn} \neq a_{nm}$ ).

$$Ln\Gamma_k^i = Q_k \cdot \left[ 1 - Ln \left( \sum_m q_m^i \cdot y_{mk} \right) - \sum_m \frac{q_m^i \cdot y_{km}}{\sum_n q_n^i \cdot y_{nm}} \right]$$

(1.62)

Avec :

$$q_m^i = \frac{x_m^i \cdot Q_m}{\sum_n x_n^i \cdot Q_n} \quad (1.63)$$

$$x_m^i = \frac{v_m^i}{\sum_n v_n^i} \quad (1.64)$$

Où :  $i$  et  $j$  désignent le nombre des constituants et de groupes dans le mélange,  
m et n désignent tous les groupes.

Tous les paramètres de cette méthode sont fournis dans une base de données.

## I.6. EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR

### I.6.1. Illustration graphique

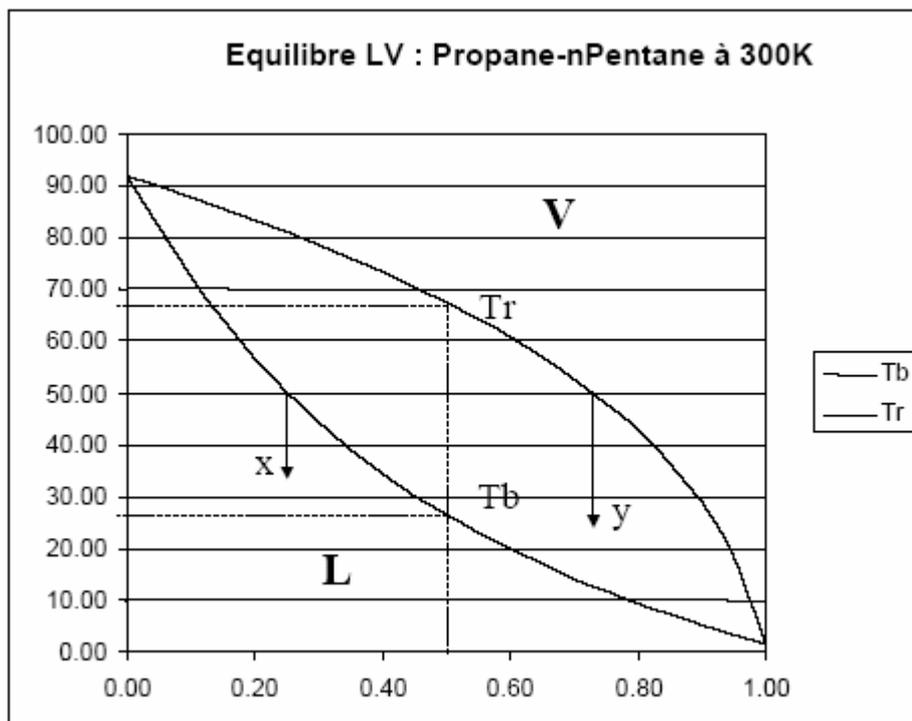
Tous les états d'équilibres du système PVT peuvent être représentés dans un espace tridimensionnel par les trois variables : P, T et la composition (z dans le mélange global, x en phase liquide et y en phase vapeur).

Dans cet espace, les états des paires de phases, coexistant à l'équilibre, définissent des surfaces.

En coupant ces surfaces par des plans, de pression ou de température constante, on obtient des diagrammes isothermes (T, z) et des diagrammes isobares (P, z) (Voir figures I.1 et I.2).

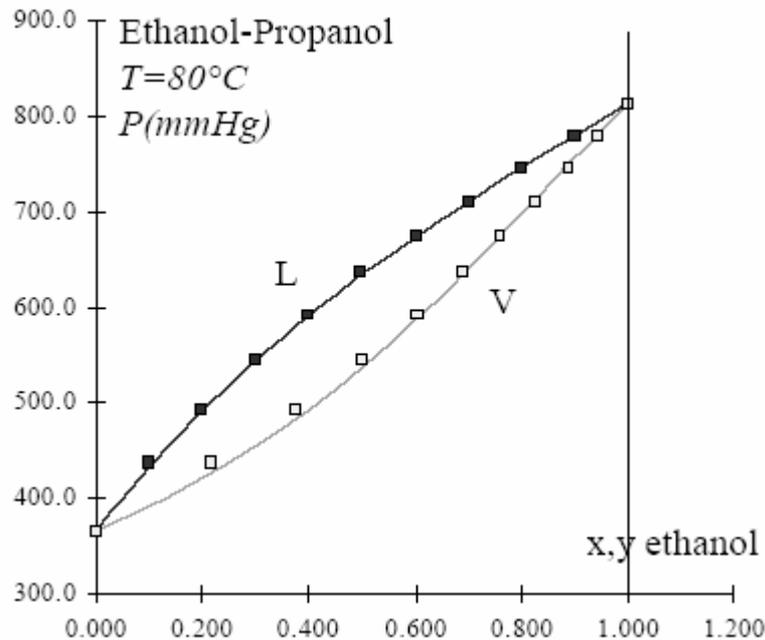
## \* Mélanges binaires

## - Diagramme équilibre liquide - vapeur isobare.



**Figure I.1** : Diagramme de phase liquide - vapeur isobare du système propane - n-pentane <sup>[23]</sup>

L'ensemble des points de bulle constitue la courbe de bulle et l'ensemble des points de rosée celle de rosée. Au dessous de la courbe de bulles, on trouve le domaine représentant la phase liquide homogène dite sous-refroidie ; au dessus de la courbe de rosée s'étend la zone de la phase vapeur surchauffée. A l'intérieur de la lentille, le système est en état de vaporisation partielle.

**Diagramme équilibre liquide - vapeur isotherme****Figure I.2 :** Diagramme de phase liquide - vapeur isotherme du système éthanol propanol<sup>[23]</sup>

La présentation du diagramme équilibre liquide- vapeur isotherme d'un mélange binaire est semblable à celle du diagramme isobare à la différence que sur le diagramme isotherme, on retrouve la lentille équilibre, mais les positions des domaines liquide et vapeur, des courbes de bulle et de rosée sont inversées par rapport à celles observées sur un diagramme isobare.

**\*Mélange ternaire**

La composition d'un mélange ternaire peut être représentée à l'aide d'un diagramme ternaire. Les sommets représentent les constituants du mélange ; les trois côtés, les binaires formés par deux des trois constituants et l'intérieur du triangle, les mélanges ternaires proprement dits. Perpendiculairement au plan du triangle, on a porté la température, délimitent ainsi un prisme sur les faces duquel, à pression donnée s'inscrivent les trois lentilles équilibre des binaires. A

l'intérieur du prisme, on peut porter l'évolution des températures de bulle ou de rosée du mélange ternaire définissent ainsi les surfaces correspondantes.

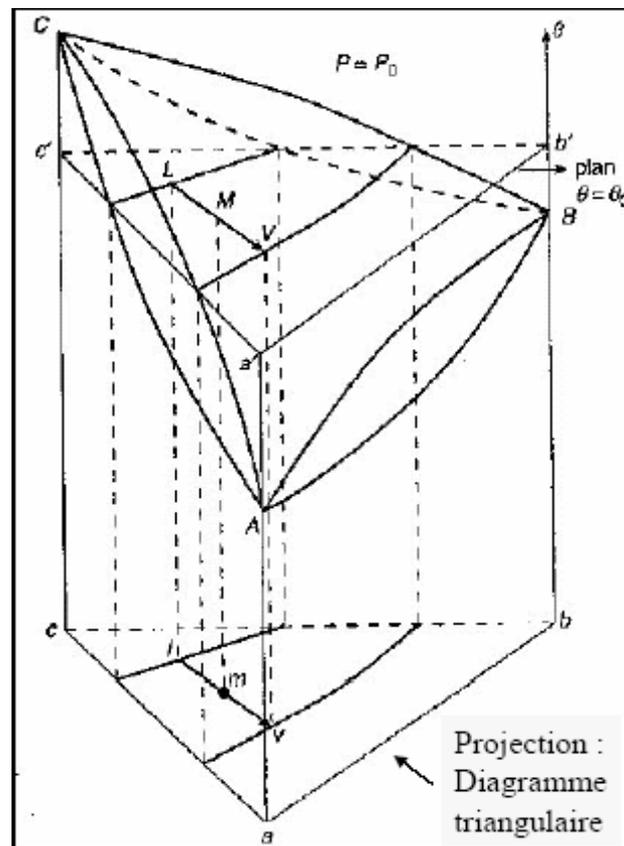


Figure I.3 : Diagramme équilibre liquide- vapeur d'un mélange ternaire <sup>[23]</sup>

### I.6.2. Bases thermodynamiques de l'équilibre liquide - vapeur

Les conditions d'équilibre liquide – vapeur, pour un mélange de  $n$  composés, qu'il soit idéal ou non, sont :

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

Ceci conduit au système suivant :

$$T^L = T^V \quad (1.65)$$

$$P^L = P^V \quad (1.66)$$

$$m_i^L = m_i^V \quad (1.67)$$

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

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.68)$$

Avec :  $f_i^L$  la fugacité du composé  $i$  en phase liquide

$f_i^V$  la fugacité du composé  $i$  en phase vapeur

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

$$f_i^V = j_i^V \cdot y_i \cdot P \quad (1.69)$$

Où  $j_i^V$  est le coefficient de fugacité de la phase vapeur (fonction de la température de la pression et de la composition  $y$ ).

$$y = \text{vecteur composition } (y_1, y_2, \dots, y_n)$$

La même équation est établie pour la phase liquide :

$$f_i^L = j_i^L \cdot x_i \cdot P \quad (1.70)$$

A partir de ces deux dernières relations, nous aboutissons au système, de  $n$  relations, suivant :

$$j_i^V \cdot y_i = j_i^L \cdot x_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.71)$$

Les écarts à l'idéalité sont généralement plus marqués en phase liquide (en raison de sa densité) qu'en phase vapeur, mais nous considérons le cas général où les écarts, aux lois des gaz parfaits et ceux par rapport à l'idéalité en phase liquide et en phase vapeur, ne sont pas négligés.

Il est, dans ce cas, préférable d'utiliser pour la phase liquide le coefficient d'activité  $\gamma_i$  lié à la fugacité par la relation :

$$f_i^L = g_i \cdot x_i \cdot f_i^{0L} \quad (1.72)$$

Où  $f_i^{0L}$  est la fugacité du composé  $i$  du liquide dans un état de référence

Le système d'équations (1.68) devient :

$$g_i \cdot x_i \cdot f_i^{0L} = j_i^v \cdot y_i \cdot P \quad (1.73)$$

La définition de l'état de référence est arbitraire et permet de lier la fugacité et le coefficient d'activité. La fugacité  $f_i^{0L}$  du liquide est liée à la pression de vapeur saturante  $P_i^s$  par :

$$f_i^{0L} = P_i^s \cdot j_i^s \cdot \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P V_i^L \cdot dP\right) \quad (1.74)$$

Où le facteur en exponentiel est la correction de POYNTING <sup>[5]</sup> ;

$P_i^s$  : est la pression de vapeur saturante du liquide pur à la température du système. Cette pression peut être calculée par plusieurs relations empiriques ;

$j_i^s$  : est le coefficient de fugacité du corps pur à  $T$  et  $P_i^s$  ;

$v_i^L$  : est le volume molaire liquide ; il peut être calculé par différentes méthodes ou corrélations.

Le coefficient de fugacité, du corps pur à la température  $T$  et sous la pression  $P_i^s$  est égal à :

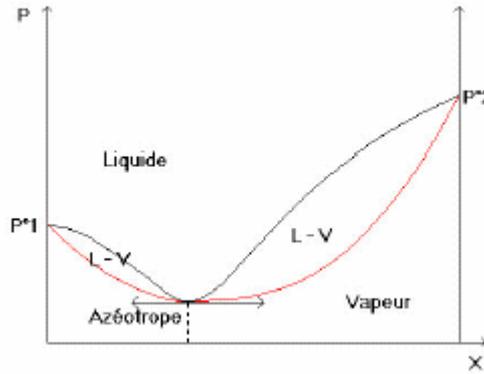
$$j_i^s = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^{P_i^s} \left(V_i^L - \frac{RT}{P}\right) \cdot dP\right) \quad (1.75)$$

L'équation (1.74) devient :

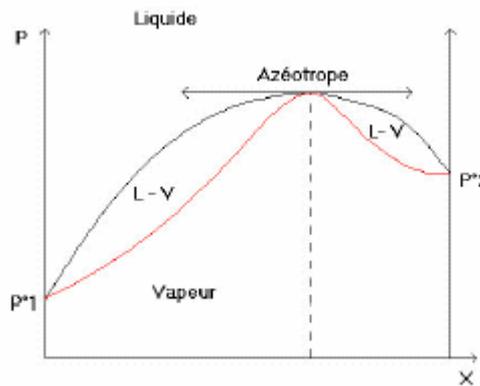
$$j_i^v \cdot y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^s \cdot g_i \cdot j_i^s \cdot \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P V_i^L \cdot dP\right) \quad (1.76)$$

### I.6.3. AZEOTROPIE

Les compositions de la phase vapeur et de la phase liquide sont identiques lorsque nous sommes en présence d'un azéotrope. La position de l'azéotrope correspond aussi à un extremum de la pression ou de la température.



**Figure I.4** : Azéotrope à minimum de pression (diagramme isotherme) <sup>[16]</sup>



**Figure I.5** : Azéotrope à maximum de pression (diagramme isotherme) <sup>[16]</sup>

Un azéotrope à maximum de pression (**Figure I.5**) correspond à des déviations à l'idéalité «positives» c'est-à-dire que l'enthalpie libre d'excès est positive et les coefficients d'activité

sont supérieurs à l'unité :

$$G^E > 0 \quad , \quad \text{et} \quad g_i > 1 \quad (1.77)$$

Un azéotrope à minimum de pression (**Figure I.4**) correspond à des déviations à l'idéalité «négatives», c'est-à-dire que l'enthalpie libre d'excès est négative et les coefficients d'activité

sont inférieurs à l'unité :

$$G^E < 0 \quad ; \quad \text{et} \quad g_i < 1 \quad (1.78)$$

L'état azéotropique d'un mélange a cette particularité qu'il ne possède qu'un seul degré de liberté, alors que l'équilibre biphasé, à deux composants, s'il est normal, en exige deux ; par conséquent, dans le cas d'un azéotrope qui existe effectivement, il suffit de spécifier l'une des

coordonnées  $T$ ,  $P$  ou  $z$  pour déterminer les deux autres. Les états azéotropes sont ainsi assimilables aux états saturés des composants purs.

Quantitativement, nous identifions l'azéotropie d'un mélange réfrigérant par un glissement (ou non) de température à une pression donnée, et qui correspondent respectivement à la non propulsion des courbes de saturation sur un diagramme isobare.

**CHAPITRE II****PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES  
MELANGES DE FLUIDES FRIGORIGENES**

Nous allons nous intéresser, dans ce chapitre, au calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges réfrigérants. Les différentes étapes de calcul seront décrites en détail avec une présentation des principales méthodes, relations et équations d'état utilisées.

Comme nous l'avons souligné, dans l'introduction générale, les principales propriétés auxquelles nous nous intéressons sont : la pression, le volume, la température, la composition des mélanges, l'énergie interne, l'enthalpie, et l'entropie.

**II.1. CALCUL DES PROPRIETES RESIDUELLES**

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<sup>[2]</sup>

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

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

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

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

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

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

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<sup>[2]</sup>

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

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

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

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

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<sup>[2]</sup>

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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  $\rho$  sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.4 :** Expressions des grandeurs résiduelles en fonction de  $Z$ <sup>[24]</sup>

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

$$\frac{g_{res}}{R.T} = \int_0^r (Z-1) \frac{dr}{r} + Z - 1 - LnZ \quad (2.25)$$

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

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

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

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

## II.2.CALCUL DES PROPRIETES D'ETAT A PARTIR DES PROPRIETES RESIDUELLES

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  $P$  du constituant  $i$  du mélange (binaire ou ternaire), l'enthalpie et l'entropie spécifique du gaz parfait, s'écrivent :

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

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

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  $P$ ) 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 :

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

$$s_{mél}^{id}(T, P, x_1, x_2) = \sum_i x_i \cdot s_i^{id}(T, P) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i = \sum_i x_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \frac{P}{P^0} - R \cdot \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln x_i \quad (2.35)$$

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

$$s_{mél}^{id}(T, P, y_1, y_2) = \sum_i y_i \cdot s_i^{id}(T, P) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \ln y_i = \sum_i y_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \ln \frac{P}{P^0} - R \cdot \sum_i y_i \ln y_i \quad (2.37)$$

**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 :

$$h_{mél}^{id}(T, P, x_1, x_2, x_3) = \sum_i x_i \cdot h_i^{id}(T, P) = \sum_i x_i \cdot \left( h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) \quad (2.38)$$

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

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

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

**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 :

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

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

Pour un mélange ternaire :

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

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

\*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 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES

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 d'une propriété thermodynamique M :

$$M = N^L \cdot m^L + N^V \cdot m^V$$

$N^L$  : 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.EXTENSIONS DE LA LOI DES ETATS CORRESPONDANTS.**

Ces extensions sont utilisées le plus souvent dans le cadre de la méthode de Lee et Kesler<sup>[1]</sup>. 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 prédéfinis (voir § II.3.2.3.3).

### **II.3.2.EVALUATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A PARTIR DES EQUATIONS D'ETATS.**

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.

Ou, 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<sup>[14]</sup>.

### 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<sup>[6]</sup> 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<sup>[25]</sup> 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<sup>[14]</sup> 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 :

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

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

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

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

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

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 <sup>[26]</sup> 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 :

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

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

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

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

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

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<sup>[14]</sup> 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  $\xi$  et  $\beta$  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<sup>[9,10]</sup> 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 :

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

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

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

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

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

$\Omega_b$  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<sup>[14,17]</sup> 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 
$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153 \cdot w - 0.17131848 \cdot w^2 + 0.0196554 \cdot w^3 \quad (2.111)$$

Les valeurs de  $m_1$  pour les composants des mélanges choisis pour cette étude sont données en Annexe 3.

### Expression générale des équations cubiques

La majorité de ces équations peuvent s'exprimer sous la forme établie par Schmidt et Wenzel en 1980<sup>[6]</sup> 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<sup>[16]</sup>

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<sup>[14]</sup>

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)<sup>[2,36]</sup>

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<sup>[37]</sup> 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)<sup>[11]</sup>

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<sup>[2]</sup>.

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.4. APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT AUX MELANGES

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 conventionnelle

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2.125)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n z_i \cdot b_i \quad (2.126)$$

$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{ij})$  : 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 mélange de PANAGIOTOPOULOS-REID<sup>[13]</sup>

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

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i z_j \left[ (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) + \frac{b_m}{v \cdot R \cdot T} (x_i I_{ij} + x_j I_{ji}) \right] \quad (2.127)$$

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

$$b_m = \sum_{i=1}^n z_i \cdot b_i \quad (2.128)$$

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

#### II.4.1.3. Règle de mélange MHV1<sup>[16,2]</sup>

$$a_m = b_m \left[ \sum_i z_i \cdot \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT}{q_1} \sum_i z_i \cdot \ln \left( \frac{b_i}{b_m} \right) + \frac{G^E}{q_1} \right] \quad (2.129)$$

$$b_m = \sum_i b_i \cdot z_i \quad (2.130)$$

Avec :  $q_1 = -0.593$  pour SRK<sup>[16]</sup> et  $q_1 = -0.53$  pour PR<sup>[16]</sup>

$G^E$  : 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.4.1.4. Règle de mélange de WONG-SANDLER<sup>[16]</sup>

$$b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad (2.131)$$

$$\frac{a_m}{RT} = \frac{D \cdot Q}{(1-D)} \quad (2.132)$$

Avec :

$$Q = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \left[ b_m - \left( \frac{a_m}{R \cdot T} \right) \right]_{ij} \quad (2.133)$$

$$\left[ b_m - \left( \frac{a_m}{R \cdot T} \right) \right]_{ij} = \left[ b_i - \frac{a_i}{R \cdot T} + b_j - \frac{a_j}{R \cdot T} \right] \cdot \frac{(1 - k_{ij})}{2} \quad (2.134)$$

$$D = \left[ \sum_i z_i \cdot \frac{a_i}{b_i \cdot R \cdot T} \right] + \left[ \frac{A^E}{R \cdot T \cdot S} \right] = \frac{1}{RT} \sum_i \left( S \cdot R \cdot T \cdot z_i \cdot \ln(y_i) + z_i \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (2.135)$$

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

En général,  $\sigma$  est donné par<sup>[16]</sup> :

$$s = \frac{r_1 - r_2}{\ln\left(\frac{1-r}{1-r_2}\right)} \quad (2.136)$$

$A^E$  : 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<sup>[14]</sup>

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

$$B_{0m} = \sum_{i=1}^n z_i \cdot B_{0i} \quad (2.137)$$

$$A_{0m} = \left[ \sum_{i=1}^n z_i \cdot (A_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (2.138)$$

$$C_{0m} = \left[ \sum_i z_i \cdot (C_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (2.139)$$

$$a_m = \left[ \sum_i z_i \cdot (a_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.140)$$

$$b_m = \left[ \sum_i z_i \cdot (b_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.141)$$

$$c_m = \left[ \sum_i z_i \cdot (c_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.142)$$

$$a_m = \left[ \sum_i z_i \cdot (a_i)^{1/3} \right]^3 \quad (2.143)$$

$$g_m = \left[ \sum_i^n z_i \cdot (g_i)^{0.5} \right]^2 \quad (2.144)$$

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

#### II.4.2.2.1. Règle de mélange de Lee- Kesler<sup>[14]</sup> :

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 :

$$T_{cm} = \frac{1}{v_{cm}} \sum_i \sum_j z_i z_j \left( \frac{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}}{2} \right)^3 \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \quad (2.145)$$

$$P_{cm} = Z_{cm} \cdot \frac{R \cdot T_{cm}}{v_{cm}} \quad (2.146)$$

$$w_m = \sum_i z_i w_i \quad (2.147)$$

Avec :

$$v_{c,i} = Z_{c,i} \cdot \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.148)$$

$$Z_{c,i} = 0.2905 - 0.085 \cdot w_i \quad \text{et} \quad Z_{c,m} = 0.2905 - 0.085 \cdot w_m \quad (2.149)$$

$$v_{cm} = \sum_i \sum_j z_i z_j \left( \frac{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (2.150)$$

#### II.4.2.2.2. Règle de mélange de Plocker et Coll<sup>[14]</sup>

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

$$T_{cm} = \frac{1}{v_{cm}^{1/4}} \sum_i^n \sum_j^n z_i z_j \left[ \frac{1}{8} (v_{c,i}^{1/3} \cdot v_{c,j}^{1/3})^3 \right]^{1/4} (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0.5} k_{ij} \quad (2.151)$$

$$v_{cm} = \frac{1}{8} \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j (v_{ci}^{1/3} \cdot v_{cj}^{1/3})^3 \quad (2.152)$$

$$W_m = \sum_i^n z_i \cdot W_i \quad (2.153)$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} RT_{cm}}{v_{cm}} = (0.2905 - 0.085W) \frac{RT_{cm}}{v_{cm}} \quad (2.154)$$

## **CHAPITRE III**

### **MODELISATION ET ORGANIGRAMME**

Ce chapitre présente les différentes relations que nous avons utilisées dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes binaires et ternaires choisis, ainsi que les étapes de calcul.

Les modèles de calcul des propriétés thermodynamiques exposés ont été appliqués pour les mélanges de fluides frigorigènes suivants :

1. R407C (R32/R125/R134a)
2. R410A (R32/R125)
3. R404A (R125/R143a/R134a)
4. R507 (R125/R143a)

Nous avons utilisé les mêmes étapes de calcul pour tous les fluides.

#### **III.1. METHODE 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.

##### **III.1.1. RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS D'ETAT.**

La résolution des équations d'état est effectuée par les méthodes numériques 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 PROPRIETES RESIDUELLES

#### III.1.2.1. Calcul des propriétés résiduelles à partir des équations cubiques de Soave-Redlich-Kwong, de Peng-Robinson et de Peng-Robinson-Stryjek-Vera :

\*Equations de Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson (chapitre II : relations 2.69, 2.76) : Ce sont les équations d'état cubiques les plus utilisées.

Nous les avons appliquées à tous les mélanges par l'introduction des règles de mélange MHV1 (Relation 2.129) en remplaçant les paramètres  $a$  et  $b$  par  $a_m$  et  $b_m$ .

\*Equation de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (chapitre II : relation 2.105) et de Peng-Robinson

Nous les avons appliquées à tous les mélanges par l'utilisation des règles de mélange de Wong-Sandler (Relations 2.131, 2.132) en remplaçant les paramètres  $a$  et  $b$  par  $a_m$  et  $b_m$ .

L'expression générale des équations cubiques (chapitre II : relation 2.113) déjà citées 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 du tableau II.2, on obtient :

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

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

\*  $e \neq s$

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

En admettant que :  $b = \frac{b \cdot r}{R \cdot T}$

$$\text{On obtient : } \frac{g_{rés}(T, P)}{RT} = Z - 1 - \text{Ln}(Z - b) - \frac{q}{s - e} \text{Ln} \left( \frac{Z + sb}{Z + eb} \right) \quad (3.1)$$

$$\frac{h_{rés}(T, P)}{RT} = Z - 1 + T \frac{dq}{dT} \frac{1}{s - e} \text{Ln} \left( \frac{Z + sb}{Z + eb} \right) \quad (3.2)$$

$$\frac{s_{rés}(T, P)}{R} = \text{Ln}(Z - b) + \left( T \frac{dq}{dT} + q \right) \frac{1}{s - e} \text{Ln} \left( \frac{Z + sb}{Z + eb} \right) \quad (3.3)$$

### III.1.2.2. Calcul des propriétés résiduelles et des coefficients de fugacité à partir de l'équation cubique de Patel-Teja.

Elle diffère des autres équations d'état par l'introduction d'un troisième paramètre critique noté  $c$ .

L'expression générale de l'équation de Patel-Teja (voir chapitre II : relation 2.96) est :

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

L'équation de Patel-Teja peut être utilisée pour les mélanges binaires et ternaires si nous remplaçons les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  par les coordonnées pseudo-critiques  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $c_m$  comme suit (voir relations 2.125/2.126):

$$\begin{aligned} a_m &= \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot a_{ij} \\ b_m &= \sum_i z_i \cdot b_i \\ c_m &= \sum_i z_i \cdot c_i \\ a_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \end{aligned}$$

En remplaçant l'expression de  $Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}$  dans l'équation cubique, on aboutit à :

$$Z^3 + (C - 1) \cdot Z^2 + (-2B \cdot C - B^2 - B - C + A) \cdot Z + (B^2 \cdot C + B \cdot C - A \cdot B) = 0$$

Avec :

$$A = \frac{a \cdot P}{(R \cdot T)^2} \quad (3.4)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.5)$$

$$C = \frac{c \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.6)$$

Les propriétés résiduelles dérivées des relations de Maxwell, sont calculées par les formules suivantes :

$$H_{rés} = R \cdot T \cdot (Z - 1) - \left( T \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \cdot a \right) \left[ \frac{1}{2 \cdot N} \operatorname{Ln} \left( \frac{Z + M}{Z + Q} \right) \right] \quad (3.7)$$

$$S_{rés} = -R \cdot \operatorname{Ln} \left( \frac{P}{Z - B} \right) - \frac{\partial a}{\partial T} \cdot \left[ \frac{1}{2 \cdot N} \operatorname{Ln} \frac{Z + M}{Z + Q} \right] \quad (3.8)$$

Avec :

$$N = \left[ b \cdot c + \left( \frac{b + c}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

$$M = \left( \frac{b+c}{2} - N \right) \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (3.10)$$

$$Q = \left( \frac{b+c}{2} + N \right) \cdot \frac{P}{RT} \quad (3.11)$$

Et, pour les constituants du mélange,  $\frac{\partial a_i}{\partial T}$  doit être calculé en utilisant l'expression

suivante :

$$\frac{\partial a_i}{\partial T} = \Omega_a \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \left( -F \cdot a^{1/2} \cdot T_r^{1/2} \right) \quad (3.12)$$

$\frac{\partial a_m}{\partial T}$  pour les constituants du mélange est déterminé par addition de  $\frac{\partial a_i}{\partial T}$ , et  $\frac{\partial a_{ij}}{\partial T}$

Le terme  $\frac{\partial a_{ij}}{\partial T}$  est donné par :

$$\frac{\partial a_{ij}}{\partial T} = \frac{\left( \sqrt{\frac{\Omega_{ai} R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}} \right) \left( \sqrt{\frac{\Omega_{aj} R^2 T_{cj}^2}{P_{cj}}} \right) F_i \left( 1 + F_j \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{cj}}} \right) \right)}{2T_{ci} \sqrt{\sqrt{\frac{T}{T_{ci}}}}} - \frac{\left( \sqrt{\frac{\Omega_{ai} R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}} \right) \left( \sqrt{\frac{\Omega_{aj} R^2 T_{cj}^2}{P_{cj}}} \right) F_j \left( 1 + F_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right)}{2T_{cj} \sqrt{\sqrt{\frac{T}{T_{cj}}}}} \quad (3.13)$$

### III.1.2.3. Calcul des propriétés résiduelles à partir de l'équation de Benedict-Webb-Rubin utilisée dans la méthode de Lee-Kesler.

Nous avons appliqué la méthode de Lee-Kesler à tous les mélanges sélectionnés pour ce travail (voir chapitre II : Relation 2.117 à 2.124).

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

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

Pour le calcul des paramètres pseudo critiques, nous avons utilisé **les règles de Lee-Kesler** (voir Relations 2.145 à 2.150) :

Les propriétés résiduelles sont calculées par les formules suivantes :

$$\frac{h_{res}}{R \cdot T_c} = P_r \cdot v_r - T_r + T_r^2 \cdot \left( A1 - \frac{3 \cdot c_4}{T_r} (A2 + A3) \right) \quad (3.14)$$

$$\frac{s_{res}}{R} = \ln(Z) \cdot T_r \cdot A1 - \frac{2 \cdot c_4}{T_r} (A2 + A3) + A4 \quad (3.15)$$

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 :

$$\frac{h_{res}}{R \cdot T_{cm}} = \frac{(h_{rés})^{(0)}}{R \cdot T_{cm}} + w \cdot \Delta \left( \frac{h_{rés}}{R \cdot T_{cm}} \right) \quad (3.16)$$

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

Avec :

$$\Delta \left( \frac{h_{res}}{R \cdot T_{cm}} \right) = \frac{1}{w^{(r)}} \left( \frac{h_{rés}^{(r)}}{R \cdot T_{cm}} - \frac{h_{rés}^{(0)}}{R \cdot T_{cm}} \right) \quad (3.17)$$

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

### III.1.3. CALCUL DES COEFFICIENTS DE FUGACITE

L'expression du coefficient de fugacité diffère d'une équation d'état à une autre, car, elle est déduite de l'équation (chapitre I : relation 01.29) pour un corps pur et de l'équation (chapitre I : 1.32) dans le cas d'un mélange qui sont combinées chacune à l'expression d'une équation d'état. Il est calculé à partir des équations choisies pour ce travail.

#### 1. Calcul du coefficient de fugacité d'un constituant pur :

Il peut être calculé en combinant l'équation de :

\*Soave-Redlich-Kwong (chapitre II : relation 2.69) et l'équation donnant le coefficient de fugacité (voir chapitre I : relation 1.29) :

$$\ln j_i = Z - 1 + \ln \left( \frac{P \cdot (v - b)}{R \cdot T} \right) + \frac{a}{b \cdot R \cdot T} \cdot \ln \left( \frac{v}{v + b} \right) \quad (3.18)$$

\*Peng-Robinson (chapitre II : relation 2.76) et l'équation donnant le coefficient de fugacité (voir chapitre I : relation 1.29) :

$$\ln j_i = Z - 1 + \ln \left( \frac{P \cdot (v - b)}{R \cdot T} \right) + \frac{a}{b \cdot R \cdot T} \cdot \frac{1}{s - e} \cdot \ln \left( \frac{v + (1 + \sqrt{2}) \cdot b}{v + (1 - \sqrt{2}) \cdot b} \right) \quad (3.19)$$

La même expression (3.19) sera obtenue si on utilise l'équation de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (chapitre II : relation 2.105).

\*Patel-Teje (chapitre II : relation 2.96) et l'équation donnant le coefficient de fugacité (voir chapitre I : relation 1.29) :

$$\ln j_i = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{a}{2 \cdot R \cdot T \cdot N} \cdot \ln \left( \frac{Z + M}{Z + Q} \right) \quad (3.20)$$

\*Lee-Kesker (chapitre II : relation 2.117 à 2.118) et l'équation donnant le coefficient de fugacité (voir chapitre I : relation 1.29) :

$$\ln j_i = Z - 1 - \ln(Z) + \left( \frac{B}{v} \right) + \left( \frac{C}{2 \cdot v^2} \right) + \left( \frac{D}{5 \cdot v^5} \right) \quad (3.21)$$

Avec :

$$\text{Ln}j_i = (j_i)^{(0)} + w_i \cdot \left( \frac{(\text{Ln}j_i)^{(r)} - (\text{Ln}j_i)^{(0)}}{w_r} \right)$$

## 2. Calcul du coefficient de fugacité d'un constituant i en mélange :

Le calcul du coefficient de fugacité d'un constituant i en mélange peut être déduit à partir de l'équation donnant l'expression du coefficient de fugacité d'un composé i en mélange (voir chapitre I : relation 1.32) combinée aux équations d'état choisies appliquées à un mélange par l'introduction des règles de mélanges choisies. Ainsi, pour les équations de :

\*Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson (chapitre II : relation 2.69/2.76) + la règle de mélange MHV1 (2.129, 2.130), le coefficient de fugacité est :

$$\begin{aligned} \text{Ln}j_i = & \text{Ln} \left( \frac{v}{v-b} \right) - \text{Ln}Z + \frac{bB_i}{v-b} + \frac{A_i^a B_i}{bRT} \frac{1}{s-e} \text{Ln} \left( \frac{v+e \cdot b}{v+s \cdot b} \right) + \\ & + \frac{aB_i}{bRT} \frac{1}{e-s} \left( \frac{s}{v+s \cdot b} - \frac{e}{v+e \cdot b} \right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Avec :

$$B_i = \frac{\partial nb}{\partial n_i} = b_i$$

$$A_i = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2}{\partial n_i} a = \frac{a}{b} \cdot b_i + b \cdot \left( \frac{a_i}{b_i} + \frac{R \cdot T}{q_1} \cdot \text{Ln}g_i - \frac{R \cdot T}{q_1} \cdot \left( \text{Ln} \left( \frac{b_i}{b} \right) + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \right)$$

\*Peng-Robinson-Stryjek-Vera (chapitre II : relation 2.105) et de Peng-Robinson pour lesquelles nous avons appliqué la règle de mélange de Wong-Sandler (Relations 2.131, 2.132), le coefficient de fugacité est donné par la relation (3.22) avec les paramètres :

$$B_i = \frac{1}{1-D} Q_i - \frac{nQ}{(1-D)^2} (1-D_i)$$

$$A_i = RT(DB_i + bD_i)$$

Les paramètres D et Q (voir chapitre II : relations 133, 134, 135)

$$D_i = \frac{\partial nD}{\partial n_i} = \frac{1}{RT} \left( S \cdot R \cdot T \cdot \text{Ln}(g_i) + \frac{a_i}{b_i} \right)$$

$$Q_i = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 D}{\partial n_i} = 2 \sum_i x_i \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$$

$$S = \frac{(r_1 - r_2)}{\text{Ln} \left( \frac{1 - r_1}{1 - r_2} \right)}$$

\*Patel-Teje (chapitre II : relation 2.96) + la règle de mélange conventionnelle (Relations 2.125,2.126), le coefficient de fugacité est <sup>[9]</sup> :

$$\text{Ln} \left( \frac{f_i y_i}{P} \right) = \text{Ln} \left( \frac{v}{v - b_m} \right) + \frac{b_m + b'}{(v - b')} + \frac{a'}{RT} D1 + \frac{a_m}{RT} \cdot \left[ \begin{aligned} & \frac{v}{QD} (b_m^2 + c_m^2 + 6 \cdot b_m c_m + b' b_m + 3b' c_m + 3b_m c' + c_m c') + \\ & + \frac{1}{QD} (b' c_m^2 + b_m^2 c' - b_m b' c_m - b_m c_m c') + \\ & + \frac{D1}{Q} (b_m b' + 3b_m c' - b_m^2 + 3b' c_m + c_m c' - c_m^2 - 6b_m c_m) - \text{Ln}(Z) \end{aligned} \right] - \text{Ln}(Z)$$

(3.23)

Où :

$$Q = -(b_m^2 + 6b_m c_m + c_m^2)$$

$$D = v^2 + v(b_m + c_m) - b_m c_m$$

$$D1 = \frac{1}{\sqrt{-Q}} \text{Ln} \left( \frac{2v + b_m + c_m - \sqrt{-Q}}{2v + b_m + c_m + \sqrt{-Q}} \right)$$

$$a' = -2 \sum_j \sum_k y_j y_k \sqrt{a_j a_k} (1 - k_{jk}) - 3 \sum_j \sum_k y_j^2 y_k \sqrt{a_j a_k} (k_{jk} - k_{kj}) + \\ + 2 \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (k_{ij} - k_{ji}) + \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + 1 - k_{ji} + (k_{ij} - k_{ji}) y_i]$$

$$b' = (b_i - b_m)$$

$$c' = (c_i - c_m)$$

\*Lee-Kesker (chapitre II : relation 2.117/2.118) pour laquelle nous avons appliqué la règle de mélange de Lee-Kesler (voir relation 2.145/2.150), le coefficient de fugacité est exprimé par<sup>[2]</sup> :

$$\ln(j_i) = \ln(j_m) + \frac{h_{res}}{RT_{cm}} \frac{1}{T_R} \left( \frac{T_{ci}}{T_{cm}} - 1 \right) - (Z-1) \left( \frac{P_{ci}}{P_{cm}} - 1 \right) - \frac{(\ln j_m)^r - (\ln j_m)^0}{W} (w_i - w_r) \quad (3.24)$$

Où :  $\ln(j_m) = \int_0^{P_r} (Z-1) \frac{dP_r}{P_r}$  représente le coefficient de fugacité du mélange.

### III.1.4. CALCUL DES PROPRIETES AUX POINTS DE SATURATION.

#### III.1.4. 1. Calcul de la pression de saturation.

Parmi les différentes corrélations empiriques qui existent dans la littérature pour le calcul de la pression de saturation du constituant  $i$  du mélange, nous avons choisi celle de PITZER<sup>[2]</sup> :

$$\ln P_i^s = \int_i^0 (T_{ri}) + w_i \int_i^1 (T_{ri}) \quad i = (1, 2, \dots, n) \quad (3.25)$$

Les fonctions  $\int_i^0$  et  $\int_i^1$  sont exprimées analytiquement par :

$$\int_i^0 (T_{ri}) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_{ri}} - 1.28862 \ln T_{ri} + 0.169347 T_{ri}^6$$

$$\int_i^1 (T_{ri}) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_{ri} + 0.43577 T_{ri}^6 \quad \text{Avec :} \quad T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}$$

#### III.1.4. 2. Calcul du volume molaire à saturation

Il existe plusieurs méthodes pour le calcul du volume molaire liquide. Dans le cas de notre étude, nous avons choisi d'utiliser les équations d'état précédemment citées appliquées aux corps purs.

### III.1.4. 3. Calcul de l'équilibre liquide – vapeur.

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

Nous avons deux algorithmes de calcul de l'équilibre liquide - vapeur suivant que le mélange évolue à température constante ou à pression constante.

Ainsi nous pouvons effectuer un calcul de point de bulle ou un calcul de point de rosée : nous fixons la composition en phase liquide  $x$  (vapeur  $y$ ) puis nous calculons la composition en phase vapeur  $y$  (liquide  $x$ ) en incrémentant la pression à chaque itération.

Les différentes possibilités sont résumées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Type de calcul d'équilibre liquide-vapeur

Données	Résultats	Algorithme
$T, x_i$	$P, y_i$	Point de bulle isotherme
$P, x_i$	$T, y_i$	Point de bulle isobare
$T, y_i$	$P, x_i$	Point de rosée isotherme
$P, y_i$	$T, x_i$	Point de rosée isobare
$P, T$	$x_i, y_i$	Flash

La démarche de calcul de l'équilibre liquide-vapeur est décrite dans ce qui suit à travers un algorithme.

#### Algorithme de calcul d'équilibre isotherme liquide – vapeur.

##### Calcul de la pression de bulle

- Introduire les données nécessaires pour le calcul telles que : la température  $T$ , la fraction molaire de la phase liquide  $x$ , les propriétés du mélange ( $T_c, P_c, v_c, w, \dots$ ) et les paramètres du modèle UNIFAC.

- La température  $T$  étant connue, la pression de saturation, le coefficient de fugacité à saturation et le coefficient d'activité peuvent être calculés par application de l'équation de PITZER (relation 3.25) d'une part, d'une équation d'état appliquée aux constituants purs et du modèle de l'UNIFAC (chapitre I : §I.5.2.b), d'autre part.
- La correction de Poynting sera calculée par la relation (chapitre I : relation 1.74) et le volume molaire du corps pur  $i$  à saturation étant estimé par l'équation d'état utilisée dans le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges.
- Le calcul itératif sera initialisé en assimilant la phase vapeur à un mélange de gaz parfait ( $j_i^v=1$ ) et en faisant une première hypothèse de pression  $P=1$  bar par exemple,

Ou, appliquer la relation suivante :

$$P = \sum_i P_i^s \cdot x_i \cdot g_i^L \quad (3.26)$$

On dispose alors de tous les éléments pour calculer les fractions molaires de la phase vapeur et la somme  $\sum_i y_i$ .

avec :  $i=1,2$  si le mélange est binaire.

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

Si la condition d'équilibre  $\sum_i y_i = 1$  n'est pas respectée, le cycle itératif sera poursuivi

après normation des fractions molaires selon :  $y_i = \frac{y_i}{\sum_i y_i}$  (3.27)

et en faisant une nouvelle hypothèse de pression :

$$P_n = \left( \sum_i y_i \right)_{n-1} \cdot P_{n-1} \quad (3.28)$$

où  $n$  désigne l'itération en cours.

- Disposant des données nécessaires, les coefficients de fugacité en phase vapeur peuvent être calculés (voir § III.1.3).

Chaque étape d'itération appliquera ensuite les relations précédentes (3.27), (3.28), calcul du coefficient de fugacité  $j_i^v$  jusqu'à ce que la condition  $\sum_i y_i = 1$  soit respectée c'est-à-dire jusqu'à convergence.

### Calcul de la pression de rosée

- Introduire les données nécessaires pour le calcul telles que : la température  $T$ , la fraction molaire de la phase vapeur  $y$ , les propriétés du mélange ( $T_c, P_c, v_c, w, \dots$ ) et les paramètres du modèle UNIFAC qui sont extraits d'une banque de données.
- La température  $T$  étant connue, la pression de saturation, et le coefficient de fugacité à saturation peuvent être calculés par application de l'équation de PITZER (relation 3.25) d'une part, et d'une équation d'état appliquée aux constituants purs, d'autre part.
- Le calcul itératif sera initialisé sur la base de l'idéalité de la phase liquide et en assimilant la phase vapeur à un mélange de gaz parfaits ( $j_i^v = 1$ ) :

$$\frac{1}{P} = \sum_i \frac{y_i}{P_i^s}, x_i = \frac{y_i \cdot P}{P_i^s} \quad (3.29)$$

- La correction de Poynting sera calculée par la relation (chapitre I : relation 1.74) et le volume molaire du corps pur  $i$  à saturation étant estimé par l'équation d'état utilisée dans le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges.
- Les coefficients d'activité seront obtenus à l'aide du modèle UNIFAC (chapitre I : §I.5.2.b) dont les paramètres sont extraits d'une banque de données.

On dispose alors de tous les éléments pour calculer les fractions molaires de la phase liquide et la somme  $\sum_i x_i$ .

avec :  $i=1,2$  si le mélange est binaire.

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

Si la condition d'équilibre  $\sum_i x_i = 1$  n'est pas respectée, alors, pour chaque hypothèse de pression, les valeurs des compositions en phase liquide sont obtenues par normation

$$\text{des } x_i : \quad x_i = \frac{x_i}{\sum_i x_i} \quad (3.30)$$

Un cycle itératif intermédiaire sans changement de pression permet de stabiliser ces compositions.

- Après stabilisation des compositions, la pression est ajustée par application de la relation :

$$P_n = \frac{P_{n-1}}{\sum_i x_i} \quad (3.31)$$

où n désigne l'itération en cours.

- Les itérations seront ensuite enchaînées, appliquant à chacune d'entre elles les relations (3.30), (3.31) et le calcul des coefficients de fugacité en phase vapeur  $j_i^v$  (voir § III.1.3) jusqu'à ce que la condition  $\sum_i x_i = 1$  soit respectée c'est-à-dire jusqu'à convergence.

### III.1.5. Calcul et addition des propriétés à l'état de gaz parfait

Le calcul des propriétés thermodynamiques à l'état du gaz parfait (§II.2.1) requiert la connaissance des capacités thermiques à pression constante ou à volume constant selon que nous calculons les propriétés résiduelles à température et pression données ou à température et volume donnés. Ainsi, nous utiliserons les relations suivantes<sup>[2,36]</sup> :

$$h_{mél}^{id}(T, P) = \sum_i z_i \cdot \left( h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T) \cdot dT \right) \quad (3.32)$$

$$h_{mél}^{id}(T, v) = \sum_i z_i \cdot \left( h_i^0(T_{ref}, v^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T) \cdot dT \right) \quad (3.33)$$

$$s_{m\grave{e}l}^{id}(T, P) = \sum_i z_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T)}{T} \cdot dT - R \cdot \ln \frac{P}{P^0} - R \cdot \ln z_i \right) \quad (3.34)$$

$$s_{m\grave{e}l}^{id}(T, v) = \sum_i z_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, v^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T)}{T} \cdot dT - R \cdot \ln \frac{v}{v^0} - R \cdot \ln z_i \right) \quad (3.35)$$

Avec :

$i = 1 \text{ à } 2$  si le mélange est binaire

$i = 1 \text{ à } 3$  si le mélange est ternaire

Un mélange binaire est constitué de deux composés 1 et 2 (de trois composés 1, 2 et 3 si le mélange est ternaire) dont chacun possède son propre état de référence à une température commune dite de référence  $T_{ref}$ .

A l'état de référence du constituant 1, ce dernier existe sous forme de liquide saturé,  $P_{1,ref} = P_{1,sat}(T_{ref})$ , et son enthalpie et son entropie sont définies égales respectivement à :  $200 \frac{kJ}{kg}$  et  $1 \frac{kJ}{kg \cdot K}$ . De même, le constituant 2 existe à l'état de liquide saturé,  $P_{2,ref} = P_{2,sat}(T_{ref})$  et son enthalpie et son entropie sont définies égales :  $200 \frac{kJ}{kg}$  et  $1 \frac{kJ}{kg \cdot K}$  (de même pour le constituant 3 si le mélange est ternaire).

Ce choix est indispensable pour faciliter les comparaisons des résultats obtenus par le calcul avec ceux disponibles dans la littérature ou donnés par les programmes de calcul thermodynamique existants (comme CoolPack ou Solkane).

La capacité thermique à pression constante  $c_p^0$  est donnée sous une forme polynomiale en fonction de la température<sup>[21]</sup> :

$$c_{P,i}^{id} = c_{P,1} + c_{P,2} \cdot T + c_{P,3} \cdot T^2 + c_{P,4} \cdot T^3 + \dots c_{P,n} \cdot T^n, \quad (n \text{ allant de } 3 \text{ à } 6) \quad (3.36)$$

Dans la présente étude, nous avons utilisé la relation élaborée par PRSV pour le calcul des capacités thermiques à pression constante donnée par<sup>[17]</sup> :

$$c_p^{id}(\text{Mélange}) = \sum_i^n z_i \cdot c_{P,i}^{id} \quad (3.37)$$

$$c_{P,i}^{id} = 4.184(A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3 + E_i \cdot T^4 + F_i \cdot T^5) \quad (3.38)$$

Où :  $c_p^{id}$  et  $c_{P,i}^{id}$  sont en  $J/mole \cdot K$  et T en (K).

$z_i$  : est la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

$c_{P,i}^{id}$  : est la capacité du constituant  $i$  du mélange.

A, B, C, D, E, F : des constantes propre à chaque constituant  $i$  du mélange. (Voir annexe 3)

Finalement, les propriétés thermodynamiques du mélange réel à l'état liquide sont obtenues par addition des propriétés à l'état de mélange idéal aux propriétés résiduelles suivant les relations (2.42,2.43) dans le cas d'un mélange binaire et selon les relations (2.46,2.47) si le mélange est ternaire.

Les propriétés thermodynamiques du mélange réel à l'état vapeur sont obtenues par addition des propriétés à l'état de mélange idéal aux propriétés résiduelles suivant les relations (2.44, 2.45.) dans le cas d'un mélange binaire et selon les relations (2.48, 2.49) si le mélange est ternaire.

Les relations définitives exprimant l'enthalpie et l'entropie des mélanges binaires et ternaires sont données par :

\* Mélange binaire :

$$h_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2) = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot h_i^{id}(T, P^0) = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \left( h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) + h_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2) \quad (3.39)$$

$$s_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2) = \sum_i x_i \cdot s_i^{id}(T, P^0) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i = \sum_i x_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln x_i + s_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2)$$

(3.40)

$$h_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2) = \sum_{i=1}^2 y_i \cdot h_i^{id}(T, P^0) = \sum_{i=1}^2 y_i \cdot \left( h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) + h_{mél}^{liq,rés}(T, P, y_1, y_2) \quad (3.41)$$

$$s_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2) = \sum_i y_i \cdot s_i^{id}(T, P^0) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \text{Lny}_i = \sum_i y_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \text{Ln} \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_{i=1}^2 y_i \cdot \text{Lnx}_i + s_{mél}^{liq,rés}(T, P, y_1, y_2) \quad (3.42)$$

\*Mélange ternaire :

$$h_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2, x_3) = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot h_i^{id}(T, P^0) = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \left( h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) + h_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2, x_3) \quad (3.43)$$

$$s_{mél}^{liq}(T, P, x_1, x_2, x_3) = \sum_i x_i \cdot s_i^{id}(T, P^0) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \text{Lnx}_i = \sum_i x_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i x_i \cdot \text{Ln} \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \text{Lnx}_i + s_{mél}^{liq,rés}(T, P, x_1, x_2, x_3) \quad (3.44)$$

$$h_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2, y_3) = \sum_{i=1}^3 y_i \cdot h_i^{id}(T, P^0) = \sum_{i=1}^3 y_i \cdot \left( h_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T c_{P,i}^0(T, P^0) dT \right) + h_{mél}^{liq,rés}(T, P, y_1, y_2, y_3) \quad (3.45)$$

$$s_{mél}^{vap}(T, P, y_1, y_2, y_3) = \sum_i y_i \cdot s_i^{id}(T, P^0) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \text{Lny}_i = \sum_i y_i \cdot \left( s_i^0(T_{ref}, P^0) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{P,i}^0(T, P^0)}{T} dT \right) - R \cdot \sum_i y_i \cdot \text{Ln} \frac{P_{ref}}{P^0} - R \cdot \sum_{i=1}^2 y_i \cdot \text{Lnx}_i + s_{mél}^{liq,rés}(T, P, y_1, y_2, y_3) \quad (3.46)$$

### **III.1.6.CALCUL DES PROPRIETES DE LA VAPEUR SURCHAUFFEE ET DU LIQUIDE SOUS REFROIDI**

Les propriétés thermodynamiques de la vapeur surchauffée et du liquide sous pression sont calculées à l'aide des équations d'état déjà citées et qui reproduisent dans leur totalité les propriétés volumétriques et thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes.





## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons discuter dans ce chapitre les résultats obtenus par l'application des modèles mathématiques permettant de reproduire le comportement volumétrique ainsi que les propriétés thermodynamiques de quelques mélanges de fluides frigorigènes parmi les plus utilisés, à l'heure actuelle, dans le domaine du froid.

Le (**tableau IV.1**) ci-dessous montre les mélanges de fluides choisis, les températures de rosée correspondantes respectivement à la pression normale (1 bar) et la pression de service maximale ainsi que les domaines d'application de ces mélanges.

**Tableau IV.1** : Températures de rosée, correspondantes à la pression de 1bar et la pression de service et les domaines d'application des mélanges étudiés

Mélange réfrigérant	En remplacement de :	t (1bar) en °C	t(26 bar)en °C	Application
R407C	R22/R502	-44.3	62	L, M, H
R410A	R22/R13	-52.7	43	L, M, H
R404A	R502/R22	-46.5	55	L, M
R507	R502/R22	-46.5	54	L, M

L : Surgélation  $t_0 < -20^\circ\text{C}$

H : conditionnement d'air et pompe à chaleur  $-5^\circ\text{C} < t_0 < 10^\circ\text{C}$

M : Réfrigération normale  $-20^\circ\text{C} < t_0 < -5^\circ\text{C}$

La modélisation des propriétés thermodynamiques est limitée entre le point triple et le point critique.

Dans ce travail, nous avons effectué une comparaison entre les résultats obtenus par la modélisation mathématique pour chaque mélange de fluides frigorigènes et les valeurs données par le logiciel CoolPack (version 1.46) lui-même basé sur des données expérimentales.

CoolPack 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'avoir une base de données, les propriétés de transport et les propriétés thermodynamiques correspondantes à chaque fluide frigorigène (pur ou en mélange).

Le logiciel CoolPack reste à ce jour, l'un des logiciels les plus performants dans le domaine du froid. C'est pourquoi nous l'avons utilisé comme élément de référence dans notre travail.

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.

Pour l'état du liquide sous pression nous avons trouvé des difficultés à obtenir les valeurs exactes du : volume, de l'enthalpie et de l'entropie du liquide sous refroidi sous forme de tables. Dans le calcul des cycles frigorifiques, La majorité des logiciels utilisent pour l'état du liquide sous pression les propriétés du liquide saturé. C'est le cas du logiciel CoolPack (version 1.46) et du logiciel Solkane (version 3.0).

Enfin, pour chaque mélange de fluides nous avons essayé de déterminer l'équation ou la méthode la plus fiable pour reproduire ses propriétés thermodynamiques.

#### **IV.1. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R407C (R32/R125/R134a)**

##### **CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub> : (23/25/52)**

Le R-407C est un mélange zéotropique de trois fluides frigorigènes, le R32, le R125 et le R134a avec un glissement de température d'environ 7K qui rend le choix des échangeurs de chaleur très important. . Il est reconnu comme un fluide de remplacement de R22 à long terme pour certaines applications (tableau V.1). Sa capacité volumétrique correspond à celle du R22 pour le conditionnement d'air.

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 azéotropique avec ses constituants. Mais cet inconvénient est difficilement perceptible dans le cas des machines de refroidissement d'eau travaillant avec les échangeurs de chaleur plats et à ailettes. 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.

### **1. Propriétés volumétriques (Volume massique)**

#### **a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (P, v)**

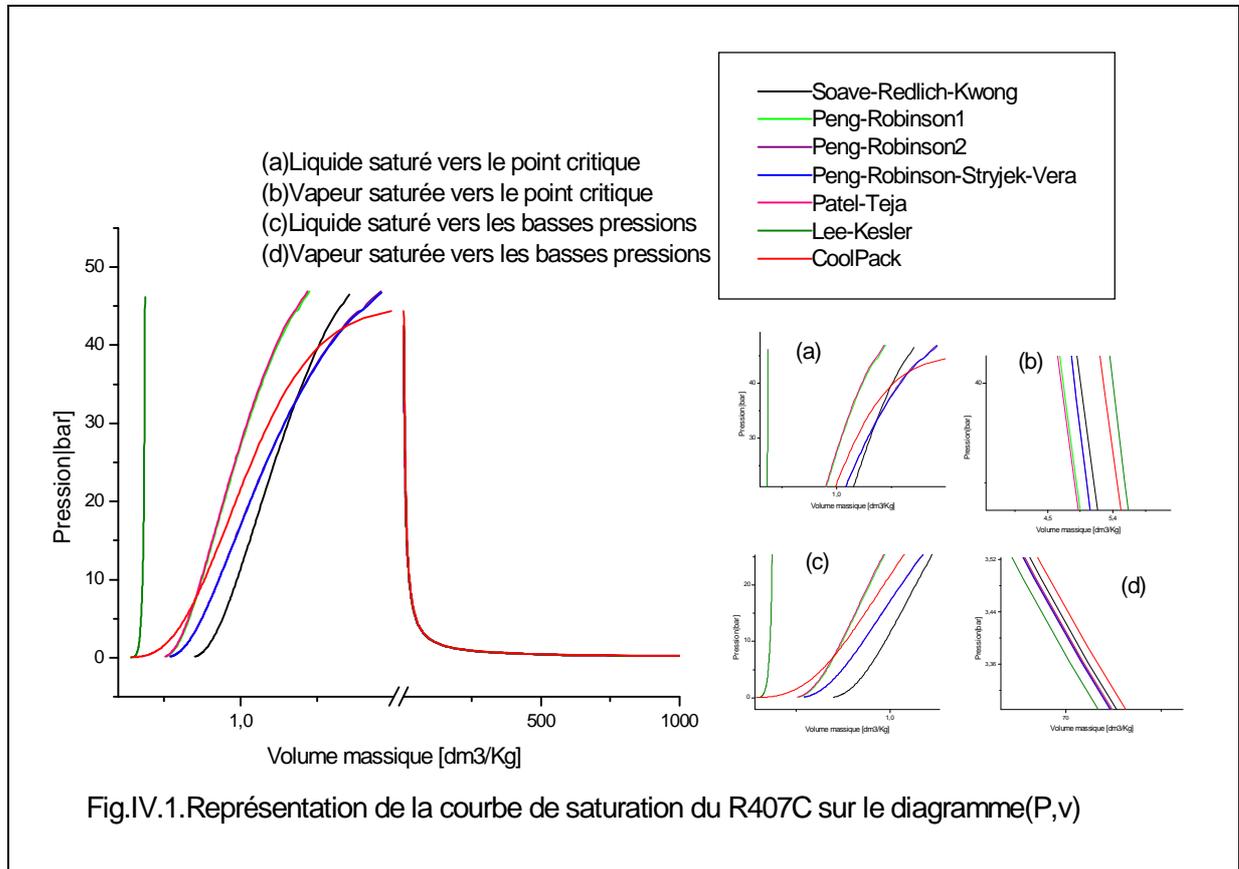
La représentation des courbes sur le diagramme (P, v) est obtenue à partir de :

- la résolution des équations cubiques de Soave-Redlich-Kwong (SRK+MHV1), de Peng-Robinson1 (PR+MHV1), de Peng-Robinson2 (PR+Wong6Sandler), de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV+Wong-Sandler) et celle de Patel-Teja (PT+ règles de mélanges classiques) pour les domaines vapeur saturée et liquide saturé.
- l'utilisation de la méthode de Lee-Kesler (LK) pour les domaines vapeur saturée et liquide saturé.
- les valeurs données par les tables thermodynamiques de CoolPack.

Le diagramme de la figure IV.1 montre l'importance de l'écart entre les courbes du volume massique du liquide saturé obtenues à l'aide de l'équation de LK et celle tracée à l'aide du logiciel CoolPack sur tout l'intervalle de pression. D'ailleurs cette remarque est valable pour tous les autres mélanges de fluides frigorigènes choisis pour cette étude.

A 40 bars, la courbe tracée à partir de l'équation de SRK présente un point commun avec la courbe du logiciel CoolPack. A l'exception de ce point, l'écart entre les valeurs obtenues

par SRK et celles du logiciel CoolPack atteint une valeur inacceptable sur tout le domaine de pression. Les courbes tracées à partir des équations de PR1 et de PT se confondent à la courbe du logiciel CoolPack au point de 5 bars et celles tracées à l'aide des équations de PRSV et de PR2 s'identifient à celle du logiciel CoolPack au point de 45 bars environ.



Pour la vapeur saturée, l'équation de LK donne les résultats les plus proches de ceux du logiciel CoolPack vers la région du point critique (figure IV.1.b), viennent ensuite ceux de la méthode de SRK, de l'équation de PRSV, de l'équation de PR2, de l'équation de PR1 et enfin de l'équation de PT. Les courbes de la vapeur saturée tracées à l'aide de ces trois dernières équations sont confondues.

Vers les basses pressions, les valeurs données par la méthode de LK présentent un écart important par rapport à celles du logiciel CoolPack (figure IV.1.b).

### b. Etat de la vapeur surchauffée

Nous allons analyser les résultats pour l'état de la vapeur surchauffée à partir de quelques valeurs correspondants à trois températures de saturation. Pour chaque température nous avons calculé les volumes massiques pour trois états de surchauffe (pour  $\Delta t=10, 50$  et  $100\text{K}$ ) et nous les avons comparés aux valeurs données par le logiciel CoolPack.

**Tableau IV.2** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Volume massique de la vapeur surchauffée [ $\text{dm}^3/\text{kg}$ ] : R407C						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	0.85	+10	278.866	278.612	278.538	278.531	278.631	277.412	269.6
		+50	327.064	326.792	326.729	326.725	326.805	326.325	316.5
		+100	386.737	386.458	386.405	386.403	386.465	386.350	374.6
0	4.52	+10	56.450	56.181	56.110	56.107	56.190	55.756	55.4
		+50	66.176	65.899	65.841	65.839	65.904	65.793	65.2
		+100	77.871	77.594	77.546	77.546	77.594	77.629	76.9
+40	15.171	+10	17.377	17.108	17.058	17.056	17.108	17.108	16.3
		+50	21.010	20.741	20.704	20.703	20.737	20.796	20.0
		+100	25.073	24.809	24.782	24.783	24.802	24.886	24.2

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : écart entre la température de surchauffe et la température de saturation

Les valeurs du tableau IV.2 montrent que, la vapeur surchauffée est assez bien représentée par toutes les équations à  $t_s=-40^\circ\text{C}$  : l'écart est inférieur à 5% pour  $\Delta t=10, 50$  et  $100\text{K}$ . Cette représentation s'améliore pour les pressions supérieures : l'écart moyen atteint 1% vers 5 bars et 3% à 15.171 bars.

**c. Etat du liquide sous pression**

Nous avons rassemblé dans le tableau IV.3 quelques valeurs du volume sous pression, calculées par rapport à une température de saturation égale à 40°C.

Nous avons choisi cette température pour la simple raison qu'elle représente la température de condensation dans un cycle de réfrigération normal où il se produit en général, un sous refroidissement du liquide.

**Tableau IV.3** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C

Ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta tsr$ [°C]	ts/r [°C]	Volume massique du liquide sous pression [ $dm^3/kg$ ] : R407C						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	17.25	-40	0	1.00	.88	.94	.94	.88	.67	.....
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =5.60bar		0.99	0.88	0.94	0.94	0.88	0.67	0.81
		-50	-10	.97	.86	.91	.91	.85	.67	.....
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =3.99bar		0.97	0.86	0.91	0.91	0.86	0.67	0.80

ts : température de saturation

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

ts/r : température de sous refroidissement

$\Delta tsr$  : Valeur du sous refroidissement

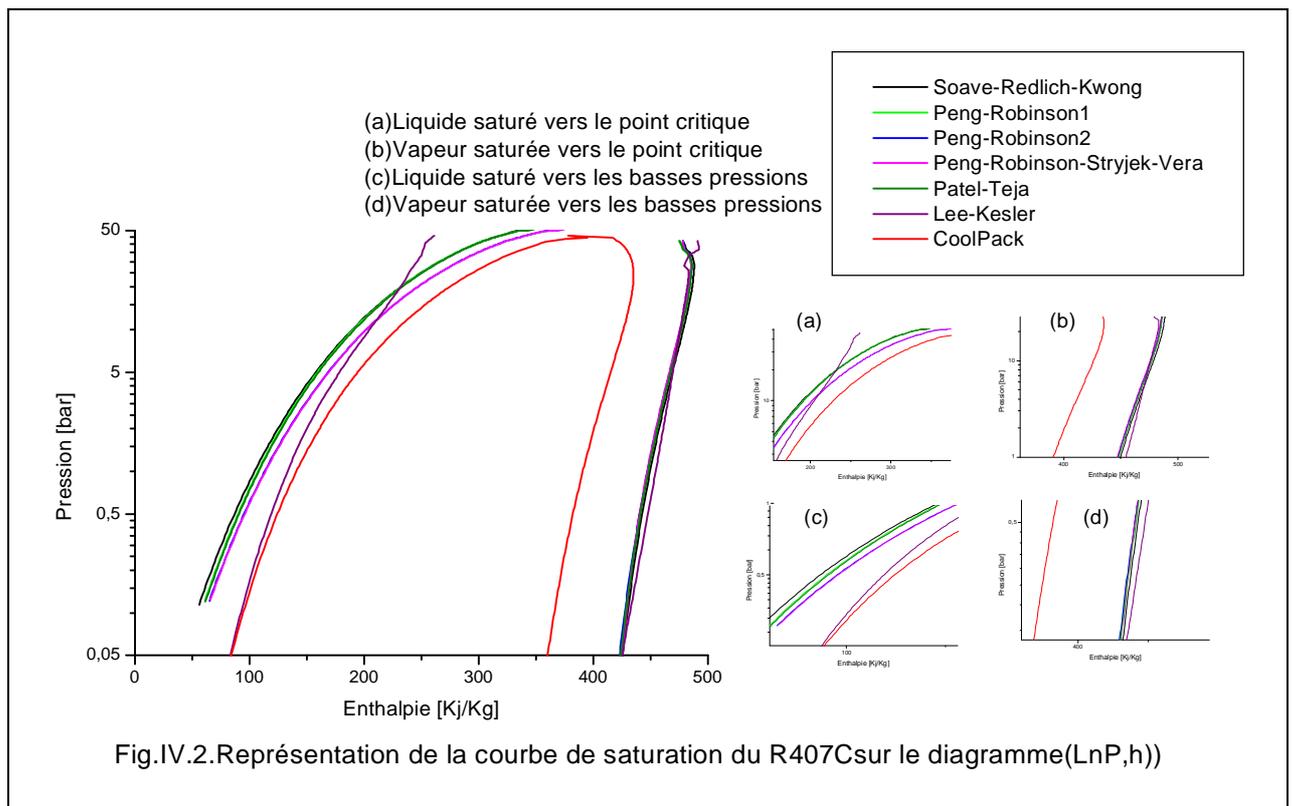
Nous pouvons constater à partir du tableau IV.3. que les valeurs du volume du liquide calculées aux températures de sous refroidissement égales respectivement à, 0 et -10 °C, relatives à une température de saturation de 40°C (ie : calculées à la pression de saturation correspondant à une température de saturation de 40°C) sont identiques aux valeurs du volume du liquide saturé calculées aux mêmes températures et pressions de saturation qui leurs correspondent. Ceci explique l'utilisation des propriétés à saturation pour le calcul des cycles frigorifiques (voir introduction de ce chapitre). A partir de ces constatations, on peut comparer les résultats obtenus pour le liquide sous pression à une température de sous refroidissement considérée avec les résultats du logiciel CoolPack obtenus à l'état du

liquide saturé correspondant à la température de sous refroidissement. D'après le tableau IV.3, c'est le modèle de PR1 et celui de PT qui donnent les meilleurs résultats, bien que l'écart par rapport aux valeurs données par le logiciel CoolPack, dépasse 8%.

## 2. Propriétés thermodynamiques

### 2.1. Enthalpie massique

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



La figure IV.2 montre que la fiabilité de la méthode de LK à reproduire le comportement volumétrique du liquide saturé du mélange réfrigérant R407C, ne s'est pas reproduite pour la représentation de l'enthalpie massique en fonction des pressions de saturation, excepté vers les basses pressions où l'écart est dans les limites acceptables (figure IV.2.c).

Viennent ensuite les équations de PRSV et de PR2, qui s'éloignent de la courbe tracée à l'aide du logiciel de CoolPack d'une valeur qui dépasse 5%, suivies par les équations de

SRK, PR1 et de PT. Cet écart diminue vers le point critique mais reste néanmoins important.

Si on regarde maintenant la branche de la vapeur saturée, il est facile de constater la divergence importante des courbes tracées à partir de toutes les méthodes utilisées par rapport à celle tracée à l'aide du logiciel CoolPack. L'écart que fait la courbe tracée à partir de la méthode de LK augmente vers les basses pressions (figure IV.2.d).

### b. Etat de la vapeur surchauffée

Nous avons calculé comme pour le volume, les enthalpies massiques de la vapeur surchauffée à trois températures de saturation et trois valeurs de surchauffe et nous les avons comparé aux valeurs données par le logiciel CoolPack.

**Tableau IV.4** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Enthalpie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg] : R407C						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	0.85	+10	454.285	451.959	451.791	451.948	452.750	459.198	396.2
		+50	482.260	479.941	479.752	479.935	480.714	486.470	427.4
		+100	521.103	518.800	518.585	518.800	519.548	524.123	470.2
0	4.52	+10	475.407	473.030	472.671	472.988	473.820	476.384	422.0
		+50	507.526	505.126	504.788	505.115	505.893	508.588	457.3
		+100	551.627	549.216	548.909	549.247	549.955	552.146	505.3
+40	15.171	+10	493.053	490.419	490.078	490.392	491.193	489.615	442.4
		+50	531.519	528.814	528.590	528.918	529.561	529.102	484.2
		+100	582.675	579.922	579.873	580.214	580.641	580.485	539.0

Ts : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  Valeur de surchauffe

Pour la vapeur surchauffée, la représentation de l'enthalpie de la phase vapeur est médiocre pour toutes les équations cubiques ainsi que pour la méthode de LK qui présentent un écart de 14 % environ vers les basses pressions. Cet écart diminue vers les pressions élevées pour atteindre 7% environ.

### c. Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'enthalpie massique obtenues aux températures de sous refroidissement (0°C et -10°C) et à la pression de saturation correspondant à 40°C, ne diffèrent que par la partie décimale des valeurs obtenues à l'état de saturation relatif à ces mêmes températures. Cette remarque n'est pas valable pour la méthode de LK dont l'écart par rapport aux valeurs calculées par le logiciel CoolPack atteint 16% environ pour les deux températures de sous refroidissement.

**Tableau IV.5** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C

Ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Enthalpie massique du liquide sous pression [kJ/kg] : R407C						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	17.25	-40	0	196.47	196.58	208.31	208.32	197.27	167.27	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =5.60bar		196.385	196.49	208.25	208.26	197.18	166.41	200.
		-50	-10	180.24	180.86	191.52	191.52	181.54	156.46	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =3.99bar		180.01	180.63	191.32	191.33	181.31	155.55	185.76

ts : température de saturation

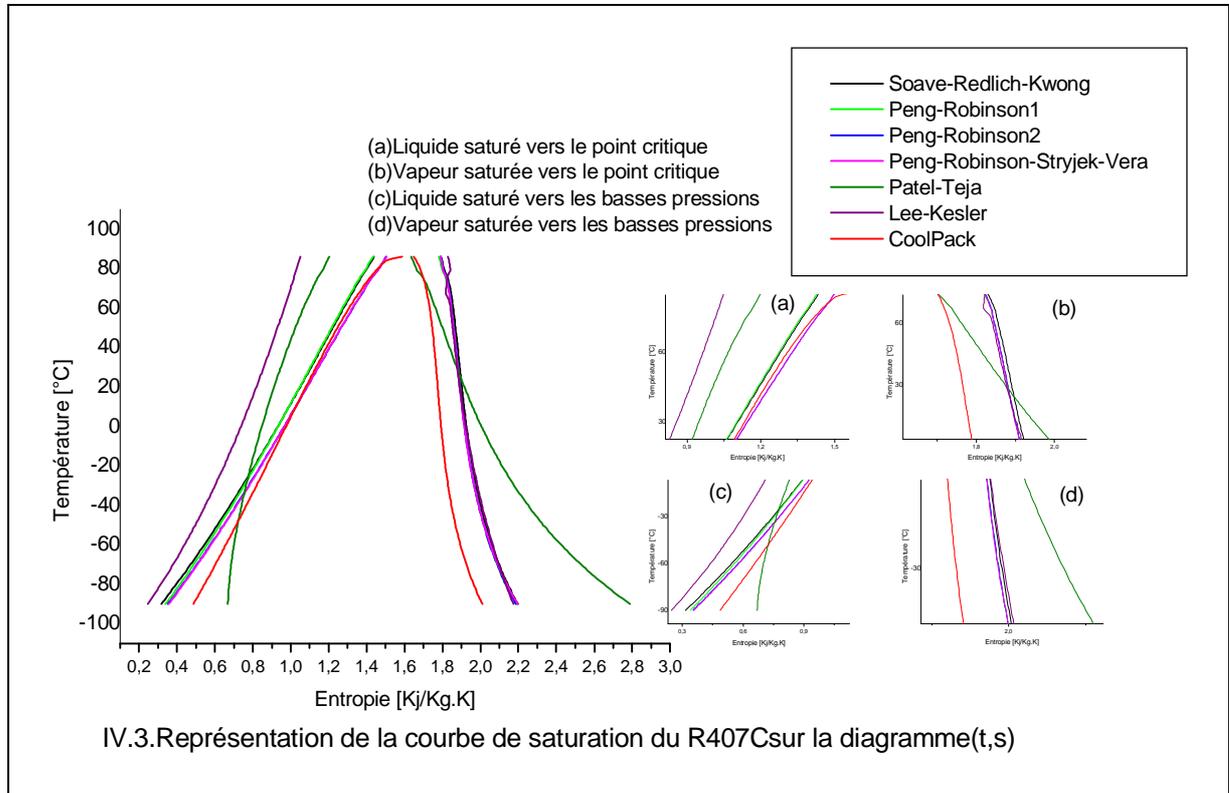
ts/r : température de sous refroidissement

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

$\Delta t_{sr}$  Valeur du sous refroidissement

## 2.2. Entropie massique

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



Le diagramme principal de la figure IV.3, montre l'importance de l'écart entre les courbes du liquide saturé obtenues à l'aide de la méthode de LK et celle tracée à partir du logiciel CoolPack sur tout l'intervalle de température. Cet écart est presque constant avec la température sauf vers le point critique où il commence à prendre de l'ampleur (figure IV.3.a).

La courbe tracée à partir de l'équation de PT présente un point commun avec celle du logiciel CoolPack à  $-45^{\circ}\text{C}$ , mais aux températures supérieures et inférieures à  $-45^{\circ}\text{C}$ , les valeurs calculées par l'équation d'état de PT s'éloignent de celles du logiciel CoolPack de façon médiocre. Les équations de PRSV, PR2, SRK et PR1 présentent respectivement, un écart inférieur à 5% par rapport aux valeurs données par le logiciel CoolPack vers le point critique (figure IV.3.a).

Vers les basses pressions, ce sont les valeurs calculées à l'aide de l'équation de PRSV et de l'équation de PR2 qui s'approchent le plus de celles obtenues par le logiciel CoolPack.

Pour la branche de la vapeur saturée, les valeurs calculées à partir de l'équation de PT commencent à converger vers celles du logiciel CoolPack en allant vers les températures élevées (figure IV.3.b).

Les valeurs issues de toutes les autres méthodes s'éloignent de celles données par le logiciel CoolPack d'un pas quasi constant et de ce fait, elles reproduisent mal l'entropie de la vapeur saturée sur tout l'intervalle de température.

### b. Etat de la vapeur surchauffée

**Tableau IV.6** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Entropie massique de la vapeur surchauffée [ $kJ/kg \cdot k$ ] : R407C						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	0.85	+10	2.028	2.018	2.018	2.018	2.278	2.036	1.88
		+50	2.135	2.125	2.124	2.125	2.385	2.139	1.99
		+100	2.261	2.251	2.250	2.251	2.511	2.262	2.13
0	4.52	+10	1.954	1.944	1.943	1.944	2.033	1.951	1.82
		+50	2.060	2.049	2.049	2.050	2.138	2.058	1.94
		+100	2.186	2.176	2.175	2.176	2.265	2.183	2.08
+40	15171	+10	1.910	1.900	1.899	1.900	1.866	1.896	1.79
		+50	2.022	2.012	2.011	2.012	1.978	2.012	1.91
		+100	2.154	2.143	2.143	2.144	2.110	2.144	2.05

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  Valeur de surchauffe

La vapeur surchauffée est mal représentée par le modèle de PT comme on peut le voir sur tableau IV.6, sauf à 40°C où les résultats s'avèrent bons par rapport aux autres modèles.

Les valeurs obtenues par les autres voies de calcul présentent des écarts qui restent dans les limites acceptables (écart moyen inférieur ou égal à 5%).

### c. Etat du liquide sous pression

Le tableau IV.7, montre que les valeurs de l'entropie du liquide calculées aux températures de sous refroidissement et à la pression de saturation correspondant à la température de 40°C sont identiques aux valeurs de l'entropie calculées aux températures de sous refroidissement, mais cette fois, aux pressions de saturation qui leurs correspondent.

En comparant les valeurs du liquide sous refroidi calculées par les différentes méthodes et celles issues du logiciel CoolPack, on peut voir d'après le tableau IV.7, que les équations de PRSV et de PR2 donnent les meilleurs résultats. Pour la méthode de LK et PT la représentation de l'entropie est médiocre.

**Tableau IV.7** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C

Ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta tsr$ [°C]	ts/r [°C]	Entropie massique du liquide sous pression [ $kJ/kg \cdot k$ ] : R407C						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	17.25	-40	0	.93	.93	.96	.96	.80	.74	
		Ts=0°C, $P_{bulle}=5.60bar$		0.93	0.93	0.96	0.96	0.85	0.73	1
		-50	-10	.87	.87	.90	.90	.74	.69	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}=3.99bar$		0.87	0.87	0.90	0.90	0.82	0.69	0.947

ts : température de saturation

ts/r : température de sous refroidissement

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

$\Delta tsr$  : Valeur du sous refroidissement

## **IV.2. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R410A (R32/R125)**

### **CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> : (50/50)**

Le R410A est préféré internationalement comme un fluide de remplacement du R22 à long terme.

Il est aussi un alternatif du R13B1 qui est utilisé pour les basses températures.

Ce fluide est un mélange de du R32 et du R125. Il est appelé quasi-azéotropique, vu le glissement de température qui ne dépasse pas 0.17K. Le R410A est utilisé pour les hautes pressions.

A l'aspiration, la pression est de 8bars pour une température de 2°C et de 31bars au refoulement du compresseur pour une température de saturation de 50°C.

Avec ce fluide, les constructeurs peuvent utiliser des compresseurs de petite taille, compatibles avec des matériels extrêmement compacts que sont les split systèmes.

Le R410A est thermiquement et chimiquement stable ; Il est compatible avec les métaux de construction des machines frigorifiques suivants : L'acier, le cuivre, le laiton et l'aluminium.

Les alliages du zinc, magnésium, plomb et aluminium ne doivent pas dépasser 2% en masse molaire de magnésium.

Nous avons utilisé pour la reproduction des propriétés volumétriques et thermodynamique du mélange de réfrigérants R410A, les équations d'état de SRK, de PR en appliquant la règle de mélange MHV1, de PRSV et de PR en appliquant la règle de mélange de Wong-Sandler, de Patel-Teja en appliquant la règle de mélange classique et la méthode de Lee-Kesler en appliquant le règle de mélange de Lee-Kesler. Les résultats sont exposés à travers les diagrammes (P, v), (LnP, h) et (t, s).

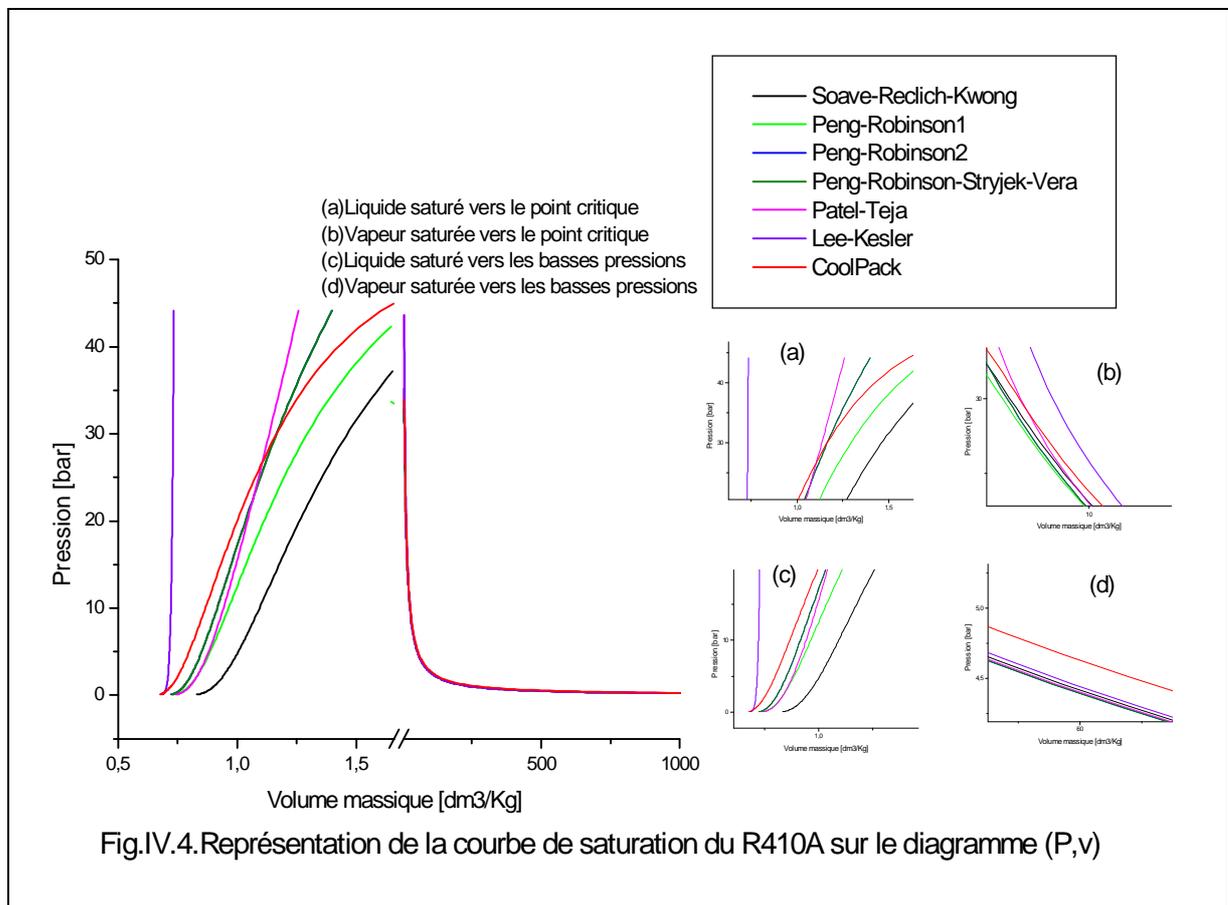
### **1. Propriétés volumétriques (Volume massique)**

#### **a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (P, v)**

La figure (IV.4) montre clairement les écarts entre les valeurs du volume du liquide saturé obtenues par les différentes méthodes et celles du logiciel CoolPack.

Nous pouvons remarquer que la courbe du liquide saturée tracée à l'aide de l'équation de SRK s'écarte beaucoup de toutes les autres courbes, suivie de la courbe tracée à l'aide de l'équation de PR1 qui présente aussi un écart plus important relativement aux données du logiciel CoolPack.

Les courbes tracées à partir de PRSV, de PR2 et de PT coïncident avec celle de CoolPack aux pressions de 27 bars à 32 bars pour les équations de PRSV et PR2 et à la pression de 27 bars environ en ce qui concerne l'équation de PT.



Pour ce qui est des résultats obtenus du côté de la vapeur saturée, seule l'équation de PT est en accord avec les données du logiciel CoolPack à 25 bars environ, mais l'écart par rapport à ce dernier est loin des valeurs acceptables vers les basses pressions pour toutes les équations.

### b. Etat de la vapeur surchauffée

Le tableau (IV.8) montre clairement les écarts entre les valeurs du volume de la vapeur surchauffée calculées par les différentes équations, et celles données par le logiciel CoolPack pour les pressions de rosée inférieures à 1.8 bars (à  $t_s = -40^\circ\text{C}$ , l'écart est supérieur à 8%). La représentation de la vapeur surchauffée est bonne pour les pressions supérieures sauf pour la méthode de LK où l'écart dépasse 5% vers la pression de 23.98 bars.

**Tableau IV.8** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Volume massique de la vapeur surchauffée [ $\text{dm}^3/\text{kg}$ ] : R410A						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.803	+10	160.809	160.471	160.492	160.484	160.553	160.904	148.1
		+50	190.348	189.985	189.999	189.994	190.048	190.754	175.1
		+100	226.461	226.091	226.098	226.096	226.138	226.878	208.1
0	7.986	+10	36.486	36.134	36.156	36.153	36.308	37.023	35.4
		+50	44.051	43.691	43.705	43.704	43.768	44.511	42.5
		+100	52.766	52.409	52.416	52.417	52.454	53.091	50.7
+40	23.98	+10	11.140	10.806	10.862	10.861	10.970	12.087	11.9
		+50	14.790	14.458	14.486	14.487	14.630	15.218	14.2
		+100	18.362	18.035	18.054	18.056	18.092	18.560	17.5

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

### c. Etat du liquide sous pression

Les valeurs du volume du liquide sous refroidi, calculées par les méthodes de PR1, PRSV, PR2 et PT sont légèrement inférieures aux valeurs calculées aux états de saturation, correspondant aux températures de sous refroidissement, par les mêmes méthodes.

En comparant les volumes du liquide sous refroidi calculés par les différents modèles avec ceux du logiciel CoolPack, on remarque que toutes les méthodes reproduisent mal le volume du liquide sous pression puisque l'écart dépasse 5% et atteint dans le cas de l'équation de SRK plus de 24%.

**Tableau IV.9** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Volume massique du liquide sous pression [ $dm^3/kg$ ] : R410A						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	24.087	-40	0	1.05	.92	.88	.88	.91	.72	
		Ts=0°C, $P_{bulle}=8.023\text{bar}$		1.05	0.93	0.89	0.89	0.92	0.72	0.84
		-50	-10	1.01	.89	.85	.85	.89	.72	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}=5.78\text{bar}$		1.01	0.89	0.86	0.86	0.89	0.72	0.81

ts : température de saturation

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

ts/r : température de sous refroidissement

$\Delta t_{sr}$  : Valeur de sous refroidissement

## 2. Propriétés thermodynamiques

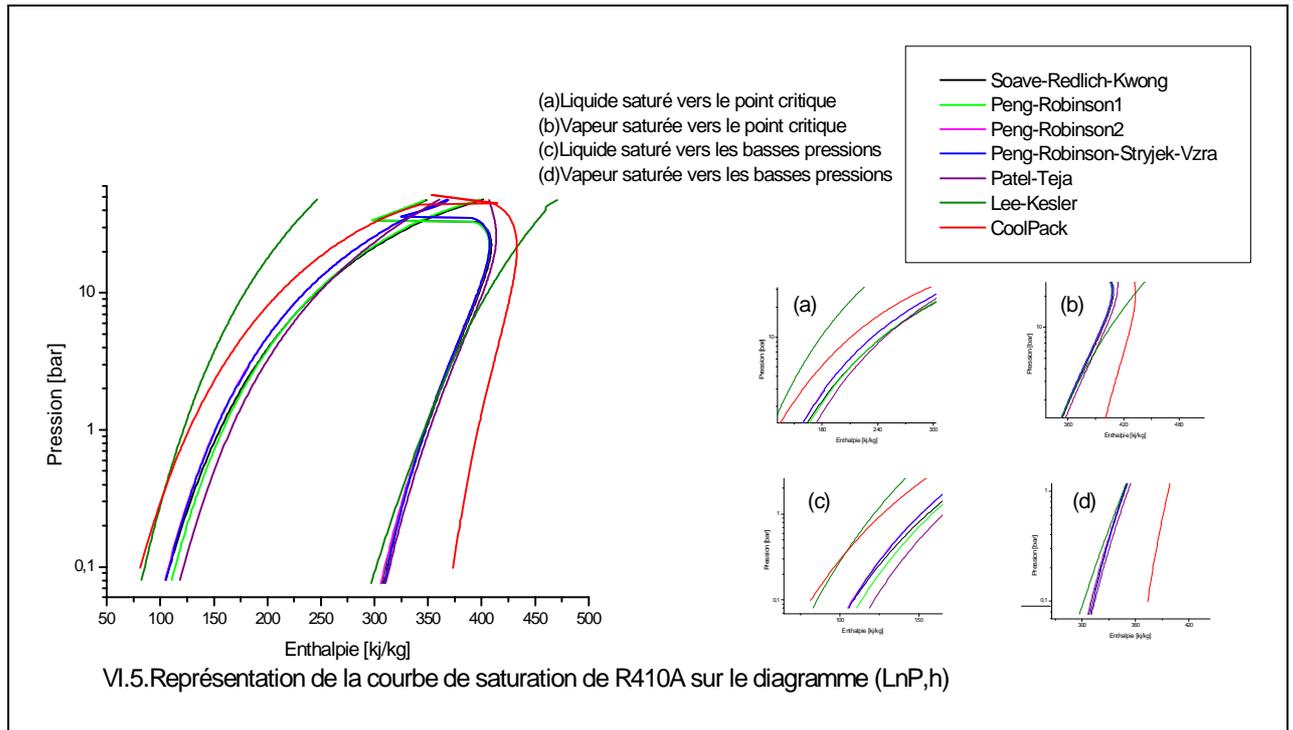
### 2.1. Enthalpie massique

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

La figure IV.5 montre que les équations de PRSV, PR2, SRK, PR1 et PT reproduisent mal la courbe de saturation de R410A pour le coté liquide excepté la méthode de LK qui

reproduit correctement la courbe de l'enthalpie du liquide saturé sur un intervalle allant vers les basses pressions.

Cet accord avec le logiciel CoolPack, devient moindre vers les pressions élevées (voir figure IV.5.a) et (voir figure IV.5.c).



Pour la vapeur saturée, comme on peut le constater sur la figure IV.5, toutes les équations reproduisent de manière incorrecte la courbe de saturation pour le côté vapeur sauf la courbe tracée à l'aide du modèle de LK qui coïncide avec celle du logiciel CoolPack sur l'intervalle qui s'étend de 0.5 à 10 bars (voir figure IV.5.b) et (voir figure IV.5.d).

### b. Etat de la vapeur surchauffée

On peut remarquer à partir du tableau IV.10, que les valeurs de l'enthalpie de la vapeur surchauffée calculées à l'aide des différentes équations et méthodes sont très voisines mais

reproduisent de façon médiocre l'enthalpie de la vapeur surchauffée en comparaison avec les valeurs données par le logiciel CoolPack..

**Tableau IV.10** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Enthalpie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg] : R410A						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.803	+10	368.239	367.121	367.102	367.132	371.581	367.740	411.6
		+50	410.738	409.571	409.520	409.583	414.018	410.488	442.3
		+100	468.728	467.509	467.422	467.526	471.942	468.377	484.5
0	7.986	+10	403.923	402.508	402.330	402.583	407.240	409.344	433.3
		+50	451.979	450.472	450.290	450.552	455.082	457.186	468.6
		+100	515.981	514.399	514.228	514.498	518.959	520.136	515.0
+40	23.98	+10	426.117	424.117	424.394	424.641	429.626	450.541	444.7
		+50	485.982	483.842	483.961	484.230	489.154	505.261	488.5
		+100	559.342	557.083	557.233	557.515	561.911	573.855	541.8

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

### c. Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'enthalpie du liquide sous refroidi calculées par les différentes méthodes sont presque égales aux valeurs calculées aux états de saturation, correspondant aux températures de sous refroidissement par les mêmes méthodes.

En les comparant avec les données du logiciel CoolPack, on constate que toutes les équations donnent de mauvais résultats (écart >12%).

**Tableau IV.11** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Enthalpie massique du liquide sous pression [kJ/kg] : R410A						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	24.087	-40	0	231.82	231.56	222.07	222.12	236.71	172.11	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =8.023bar		231.99	231.69	222.09	222.14	235.91	171.04	200.
		-50	-10	215.87	216.15	207.22	207.25	222.18	162.48	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =5.78bar		215.73	215.99	206.99	207.02	221.25	161.26	184.93

ts : température de saturation

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

ts/r : température de sous refroidissement

$\Delta t_{sr}$  : Valeur du sous refroidissement

## 2.2. Entropie massique

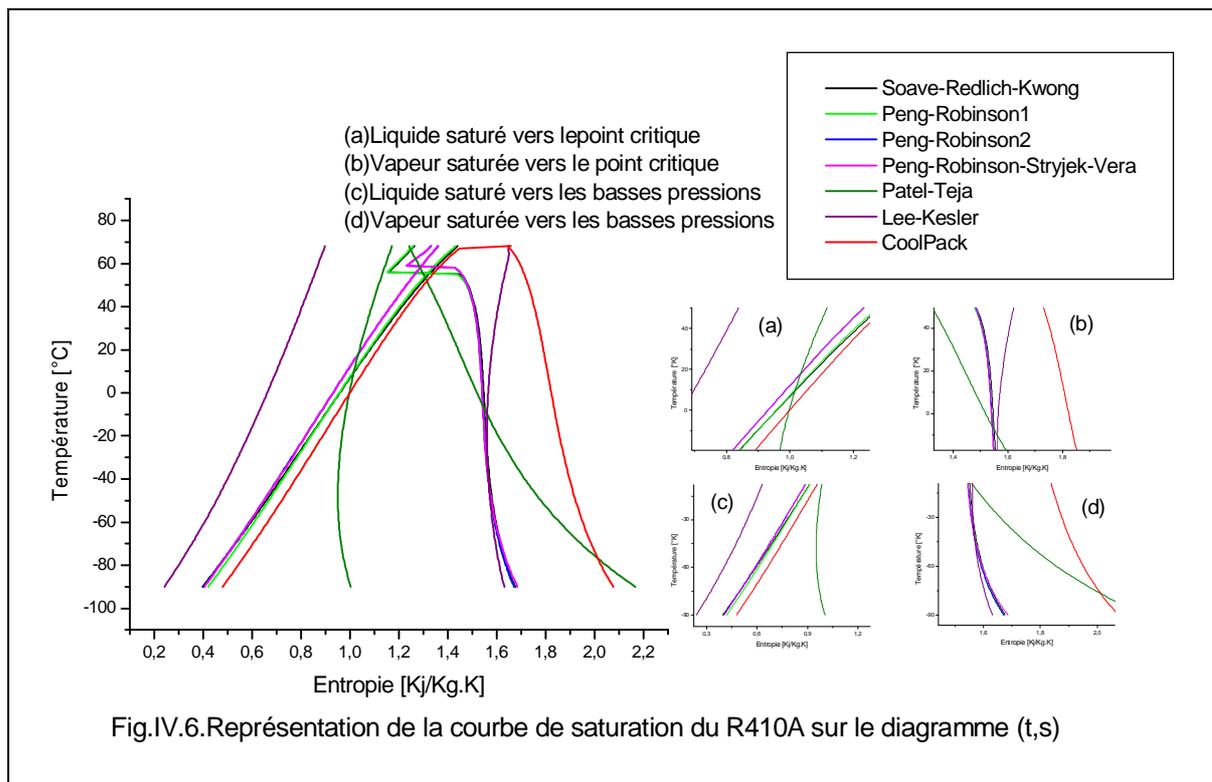
### a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (t, s)

En comparaison avec les valeurs du logiciel CoolPack, le coté de la vapeur saturée est très mal représenté par toutes les équations utilisées, sauf les courbe tracées à partir des équations de PT et de LK qui coïncident avec celle tracée à l'aide du logiciel CoolPack à la température de -80°C et 70°C respectivement.

Pour le liquide saturé, la figure IV.6 montre le grand écart entre les courbes du liquide saturé, obtenues à l'aide de la méthode de LK et le logiciel CoolPack sur tout l'intervalle de température.

La figure IV.6 montre aussi la fiabilité des équations d'état SRK et de PR1 à reproduire les valeurs de l'entropie du liquide saturé sur un intervalle de température qui s'étend de 50°C jusqu'au point critique.

La déviation est assez importante pour les entropies issues des équations de PRSV et de PR2.



### b. Etat de la vapeur surchauffée

Sur l'intervalle de température qui s'étend de -40 à +40°C, toutes les équations utilisées donnent des valeurs non acceptables de l'entropie de la vapeur surchauffée.

En effet, sur le tableau IV.12, on peut remarquer que les écarts entre les valeurs de l'entropie de la vapeur surchauffée et les valeurs données par le logiciel Cool Pack ne sont pas négligeables. Ils dépassent 16% pour la plus mauvaise équation qui peut donner les propriétés thermodynamiques du R410A.

**Tableau IV.12** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Entropie massique de la vapeur surchauffée [ $kJ/kg \cdot k$ ] : R410A						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.803	+10	1.613	1.608	1.608	1.608	1.757	1.609	1.92
		+50	1.775	1.769	1.769	1.769	1.919	1.772	2.05
		+100	1.963	1.957	1.957	1.957	2.107	1.960	2.18
0	7.986	+10	1.589	1.583	1.582	1.583	1.561	1.607	1.85
		+50	1.747	1.741	1.741	1.741	1.719	1.765	1.97
		+100	1.931	1.925	1.924	1.925	1.903	1.946	2.10
+40	23.98	+10	1.564	1.558	1.559	1.560	1.415	1.651	1.79
		+50	1.739	1.733	1.733	1.733	1.589	1.811	1.92
		+100	1.928	1.921	1.922	1.922	1.777	1.987	2.06

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

### c. Etat du liquide sous pression

On peut constater d'après le tableau IV.13 que les valeurs de l'entropie du liquide sous pression, calculées par les différentes méthodes, sont égales aux valeurs calculées par les mêmes méthodes pour les températures à l'état de saturation, correspondantes aux sous refroidissement du liquide, à l'exception de l'équation de PT puisque l'écart dépasse 15%.

En comparant ces résultats avec les données du logiciel de CoolPack obtenues aux états de saturation correspondants aux températures de sous refroidissement (sachant que ces

valeurs sont considérées égales à celles du liquide sous pression), nous pouvons conclure que les modèles de SRK, PR1, PRSV et PR2 donnent des résultats acceptables.

**Tableau IV.13** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Entropie massique du liquide sous pression [ $kJ/kg \cdot k$ ] : R410A						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	24.087	-40	0	.95	.95	.93	.93	.87	.66	
		Ts=0°C, $P_{bulle}=8.023\text{bar}$		0.96	0.95	0.93	0.93	0.99	0.66	1.
		-50	-10	.89	.89	.87	.87	.81	.62	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}=5.78\text{bar}$		0.90	0.90	0.87	0.87	0.98	0.62	0.94

ts : température de saturation

ts/r : température de sous refroidissement

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

$\Delta t_{sr}$  Valeur du sous refroidissement

### IV.3. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R404A (R125/R143a/R134a)

#### CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub> : (44/52/4)

Le R404A est un alternatif à long terme du réfrigérant R502. Il est utilisé dans les machines de réfrigération commerciales aussi bien que dans la climatisation. Son coefficient de performance est d'environ 5 à 8 % au dessus de celui du R502.

Le R404A est un mélange zéotropique du R125, du R143a et du R134a. Il est non inflammable et a une toxicité et une compatibilité avec les métaux comparable à celle du R502. Il est compatible avec toutes les matières utilisées dans la construction des machines de réfrigération.

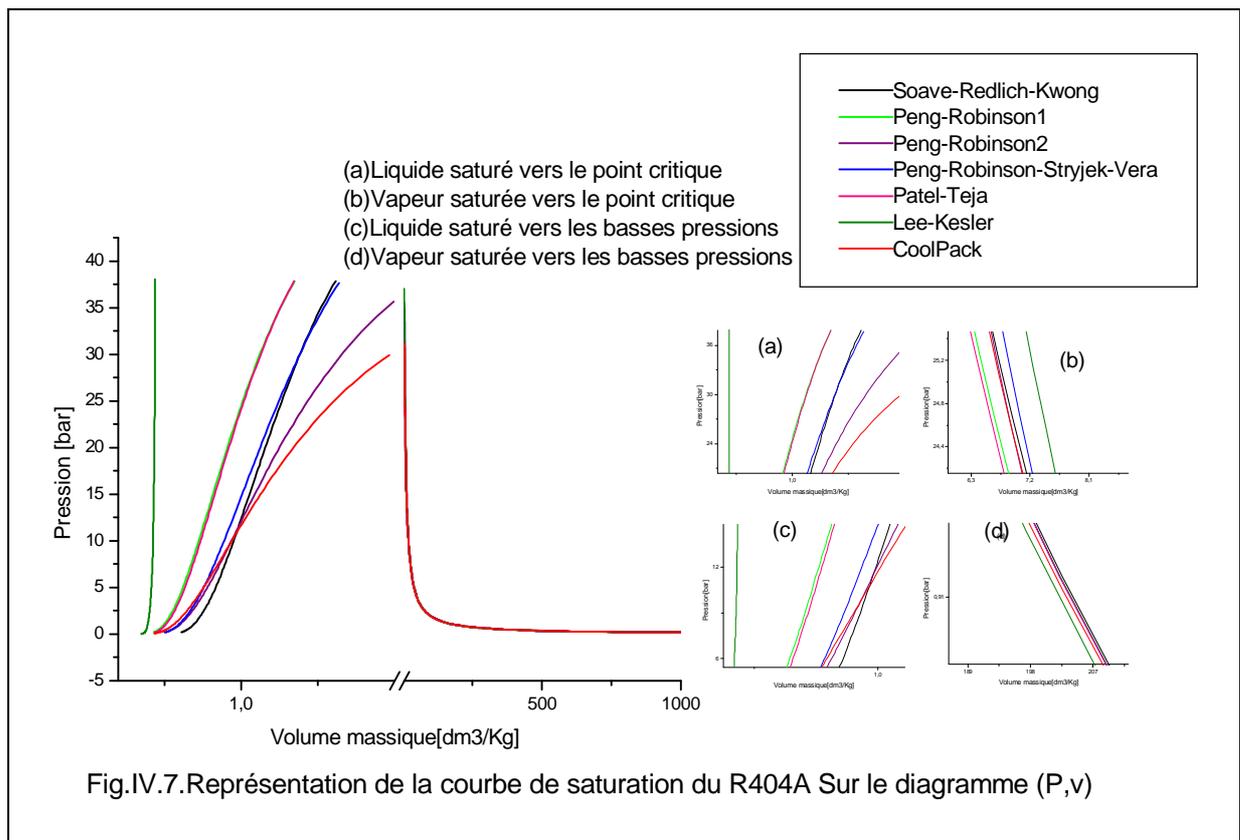
Les alliages de zinc, de magnésium et d'aluminium avec un taux de magnésium ne dépassant pas les 2% par masse molaire, ne doivent pas être utilisés.

Les équation d'état que nous avons appliquées, comme nous l'avons mentionné dans la partie modélisation, sont celles de de SRK, de PR en appliquant la règle de mélange MHV1, de

PRSV et de PR en appliquant la règle de mélange de Wong-Sandler, de Patel-Teja en appliquant la règle de mélange classique et la méthode de Lee-Kesler en appliquant le règle de mélange de Lee-Kesler.

## 1. Propriétés volumétriques (Volume massique)

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



Le diagramme principal (P, v) représenté sur la figure IV.7, montre que la représentation du liquide saturé est suffisamment bonne pour les équations d'état de PRSV et de PR2 sur un intervalle de pression allant jusqu'à 7.5 bars environ (figure IV.7.c). Elle devient médiocre sur le reste de la courbe du liquide saturé.

La reproduction du comportement volumétrique est moins bonne pour la courbe tracée à l'aide de l'équation de SRK, qui présente un écart négatif puis positif par rapport à celle

du logiciel CoolPack mais en interagissant avec celle-ci sur l'intervalle allant de 10 bars jusqu'à 12.5 bars environ (figure IV.7.c).

Les courbes tracées à partir des équations de PT et de PR1 présentent un écart inacceptable par rapport à la courbe tracée à partir du logiciel CoolPack. Cet écart augmente progressivement lorsque la pression augmente (figure IV.7.a).

Pour la vapeur saturante, les résultats issus des équations de : SRK, PR1, PRSV, PR2, PT et la méthode de LK comparés à ceux donnés par le logiciel CoolPack, montrent une fiabilité à reproduire le comportement volumétrique sur tout le domaine de pression. L'écart n'est significatif que pour la méthode de LK au voisinage de la région critique (voir figure IV.7.b).

#### . Etat de la vapeur surchauffée

**Tableau IV.14** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Volume massique de la vapeur surchauffée [ $dm^3/kg$ ] : R404A						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.33	+10	148.333	148.054	148.025	148.018	148.032	144.691	149.66
		+50	175.222	174.924	174.898	174.896	174.914	171.765	176.80
		+100	208.193	207.889	207.867	207.867	207.887	204.461	210.11
0	6.028	+10	34.679	34.387	34.434	34.373	34.369	33.641	35.12
		+50	41.508	41.209	41.214	41.201	41.203	40.596	42.05
		+100	49.478	49.181	49.179	49.177	49.182	48.527	50.15
+40	18.157	+10	11.170	10.887	10.984	10.961	10.860	11.010	10.99
		+50	14.292	14.011	14.133	14.061	14.003	13.977	14.13
		+100	17.511	17.235	17.294	17.283	17.236	17.122	17.38

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

La méthode de LK donne des résultats satisfaisants ne dépassant pas 0.03% d'écart pour les valeurs regroupées dans le tableau IV.14.

Toutes les autres méthodes donnent des valeurs acceptables, mais présentent un écart plus important qui atteint 1% pour un pas de surchauffe égal à 10°C et une température de saturation de -40°C.

Cet écart diminue encore pour les états de surchauffe correspondant aux températures de saturation plus élevées (<-40°C).

### c. Etat du liquide sous pression

**Tableau IV.15** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Volume massique du liquide sous pression [ $dm^3/kg$ ] : R404A						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	18.30	-40	0	1.01	.89	.98	.89	.89	.71	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =6.123bar		1.01	0.89	0.98	1.01	0.89	0.71	0.896
		-50	-10	.97	.85	.94	.96	.86	.70	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =4.41bar		0.97	0.86	0.94	0.96	0.86	0.70	0.86

ts : température de saturation

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

ts/r : température de sous refroidissement

$\Delta t_{sr}$  : Valeur du sous refroidissement

En examinant les résultats exposés dans le tableau IV.15, concernant le calcul du volume du liquide sous refroidi, nous pouvons conclure qu'ils sont semblables à ceux obtenus pour le R407C et le R410A. Le volume massique du liquide aux température respectivement de 0 et de -10°C, qui représentent les états de sous refroidissement par rapport à la

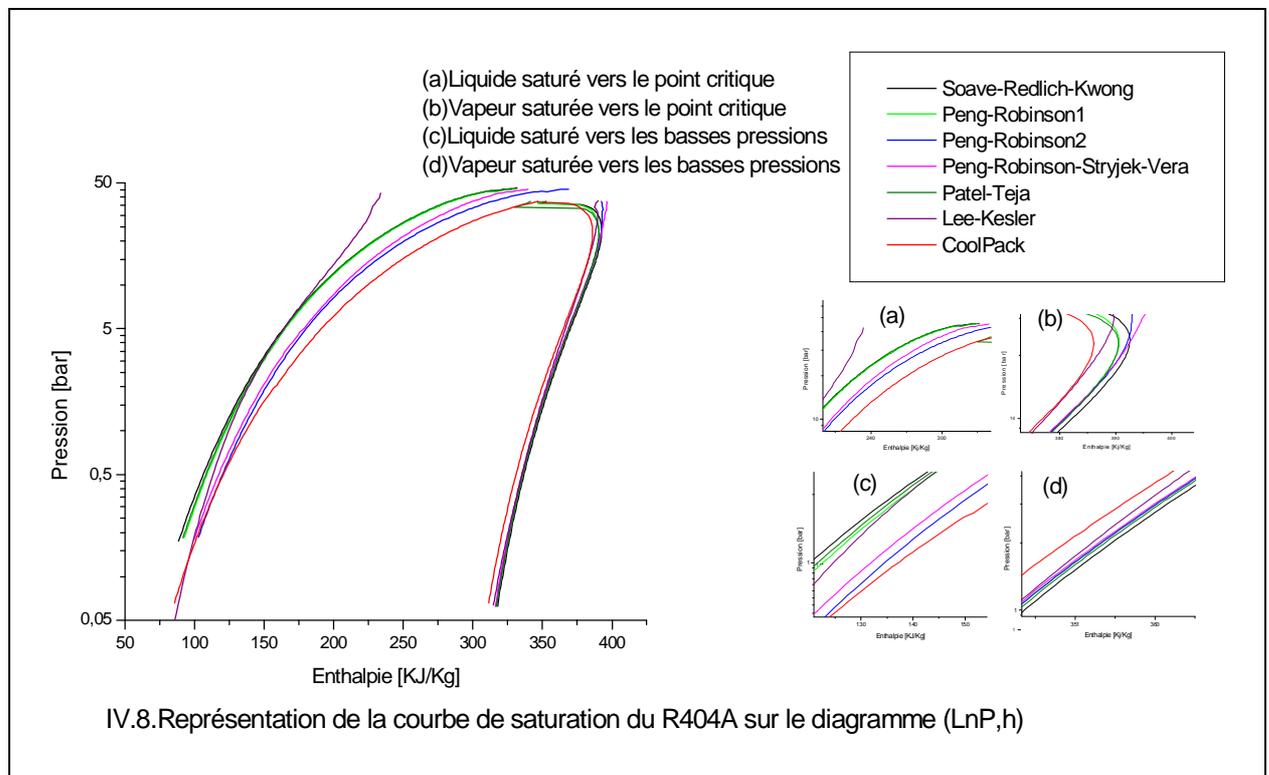
température de saturation de 40°C ( $P_s=18.30$  bars), prend les valeurs du volume aux états de saturation correspondant à ces températures.

En tenant compte de cette remarque, c'est le modèle de PT et le modèle de PR1 qui donnent les meilleurs résultats.

## 2. Propriétés thermodynamiques

### 2.1. Enthalpie massique

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



La figure IV.8 montre que pour le liquide saturé, les valeurs de l'enthalpie massique qui coïncident le mieux avec les valeurs fournies par le logiciel CoolPack et qui sont d'origine expérimentale, sont celles obtenues par l'utilisation de l'équation d'état de PR2 puis l'équation d'état de PRSV sur le domaine allant vers les basses pressions.

Quant aux équations de : LK, SRK, PR1 et PT, l'écart par rapport aux valeurs données par le logiciel CoolPack est relativement important sur tout l'intervalle de pression.

Pour les courbes de la vapeur saturée, toutes les équations utilisées présentent un écart inférieur à 5% par rapport aux données du logiciel CoolPack. Néanmoins, la méthode de LK donne les résultats les plus proches de ceux fournis par le logiciel CoolPack (figure IV.8.d).

### b. Etat de la vapeur surchauffée

**Tableau IV.16** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Enthalpie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg] : R404A						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.33	+10	356.995	355.833	355.541	355.829	356.229	355.519	351.51
		+50	389.590	388.410	388.126	388.413	388.805	388.458	384.13
		+100	434.393	433.199	432.926	433.211	433.589	433.330	428.95
0	6.028	+10	382.678	381.366	381.189	381.395	381.709	379.487	377.24
		+50	419.849	418.491	418.308	418.556	418.850	417.775	414.32
		+100	469.446	468.053	467.921	468.181	468.420	467.865	463.85
+40	18.157	+10	402.877	401.138	401.546	401.710	401.297	398.101	396.74
		+50	447.502	445.690	446.206	446.265	445.961	444.102	441.22
		+100	503.316	501.450	502.042	502.273	501.771	500.782	496.94

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

Les résultats rassemblés dans le tableau IV.16, montrent que toutes les équations permettent d'obtenir des valeurs de l'enthalpie de la vapeur surchauffée avec un écart inférieur à 2% par rapport aux valeurs du logiciel CoolPack, et la majorité des équations donnent les valeurs les plus proches des valeurs du logiciel CoolPack. .

### c. Etat du liquide sous pression

**Tableau IV.17** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel

CoolPack : R404A

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Enthalpie massique du liquide sous pression [kJ/kg] : R404A						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	18.30	-40	0	205.22	205.21	220.10	205.21	204.12	162.37	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =6.123bar		205.26	205.25	219.83	223.70	204.14	161.47	200.
		-50	-10	190.99	191.39	205.92	208.41	190.30	152.94	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =4.41bar		190.93	191.32	205.48	208.4	190.21	151.97	186.10

ts : température de saturation

ts/r : température de sous refroidissement

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

$\Delta t_{sr}$  Valeur du sous refroidissement

Les valeurs de l'enthalpie massique du liquide obtenues aux températures de sous refroidissement (0°C et -10°C) et à la pression de saturation correspondante à 40°C, ne diffèrent que très faiblement des valeurs obtenues à l'état de saturation relatif à ces mêmes températures. Cette remarque n'est pas valable pour l'équation PR2 dont l'écart par rapport aux valeurs obtenues à l'état de saturation atteint 8%.

En les comparant avec les données du logiciel CoolPack, on remarque que l'équation de SRK, l'équation de PR1 et l'équation de PT donnent des résultats acceptables.

## 2.2. Entropie massique

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

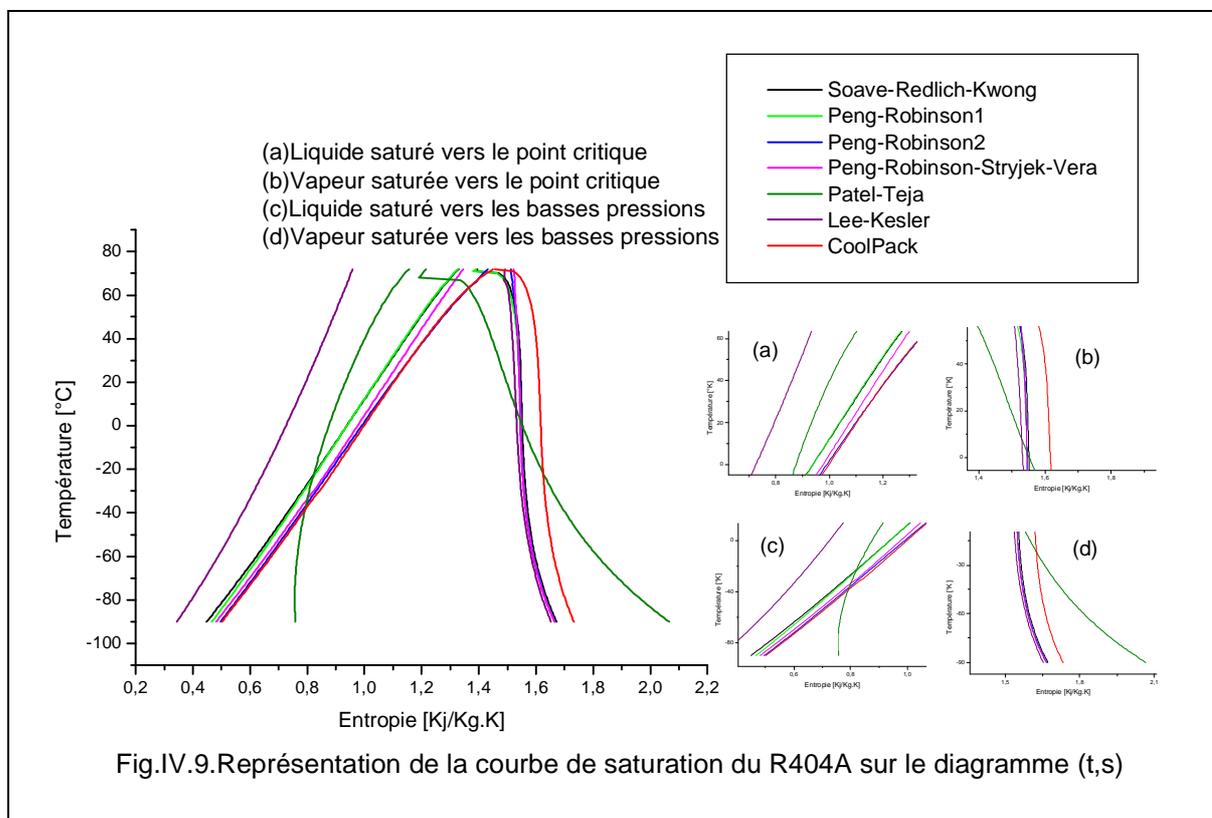
La figure IV.9 représente les courbes de saturation sur le diagramme (t, s) issues des mêmes équations d'état utilisées auparavant pour le diagramme (LnP, h).

Pour le liquide saturé, on peut voir sur la figure IV.9, que la courbe tracée à l'aide de l'équation de PR2 est confondue avec celle du logiciel CoolPack sur tout le domaine de température.

L'équation de PRSV permet, quant à elle, d'obtenir des valeurs très proches de celles obtenues à l'aide du logiciel CoolPack au dessous de 20°C (figure IV.9.c).

Les courbes issues des équations d'état de SRK et de PR1 marquent une divergence uniforme sur tout l'intervalle de température alors que la courbe tracée à partir de l'équation de PT, coïncide avec celle du logiciel CoolPack en un seul point où la température est de -40°C. De part et d'autre de ce point la courbe s'écarte positivement puis négativement.

Enfin, la méthode de LK représente très mal le comportement de l'entropie de la vapeur saturée sur tout le domaine de température.



Pour la vapeur saturée, comme on peut le constater sur la figure IV.9, toutes les équations, sauf l'équation de PT, donnent presque les mêmes valeurs de l'entropie massique sur tout l'intervalle de température. L'écart entre ces valeurs et celles données par le logiciel CoolPack, dépasse les limites acceptables (>5%).

Comme pour le cas du liquide saturé, l'équation de PT présente un point commun avec la courbe tracée à l'aide du logiciel CoolPack, situé à -20°C.

### b. Etat de la vapeur surchauffée

**Tableau IV.18** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Entropie massique de la vapeur surchauffée [ $kJ/kg \cdot k$ ] : R404A						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.33	+10	1.604	1.599	1.598	1.599	1.735	1.590	1.67
		+50	1.728	1.722	1.722	1.723	1.859	1.715	1.79
		+100	1.874	1.868	1.867	1.868	2.005	1.861	1.94
0	6.028	+10	1.584	1.579	1.578	1.579	1.585	1.567	1.65
		+50	1.707	1.701	1.701	1.702	1.707	1.693	1.77
		+100	1.850	1.844	1.843	1.844	1.850	1.837	1.91
+40	18.157	+10	1.577	1.571	1.573	1.573	1.483	1.556	1.64
		+50	1.708	1.701	1.703	1.703	1.613	1.690	1.77
		+100	1.852	1.845	1.846	1.847	1.757	1.836	1.91

$T_s$  : température de saturation

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

Les valeurs de l'entropie, pour la vapeur surchauffée, sont mal représentées par l'équation de PT pour toutes les températures. La méthode de LK donne des valeurs qui s'écartent négativement pour des températures de saturation élevées indépendamment de la valeur de surchauffe (voir valeurs correspondantes à 40°C).

Enfin, les équations de SRK, PR1, PRSV et de PR2 donnent des valeurs avec des écarts négligeables par rapport aux valeurs du logiciel de CoolPack aux températures supérieures à -40°C.

### c. Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'entropie, du liquide sous pression sont égales aux valeurs obtenues aux états de saturation, correspondants aux températures de sous refroidissement, calculées par la majorité des méthodes.

En les comparant avec les données du logiciel de CoolPack, on peut voir d'après le tableau IV.19, que les équations de PRSV et de PR2 donnent de bons résultats.

**Tableau IV.19** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Entropie massique du liquide sous pression [kJ/kg · K] : R404A						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	18.30	-40	0	.94	.94	.98	.94	.84	.72	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =6.123bar		0.94	0.94	0.98	0.99	0.87	0.72	1.
		-50	-10	.88	.89	.92	.93	.79	.69	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =4.41bar		0.89	0.89	0.93	0.93	0.85	0.69	0.94

ts : température de saturation

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

ts/r : température de sous refroidissement

$\Delta t_{sr}$  : Valeur du sous refroidissement

#### **IV.4. LE MELANGE DE FLUIDES FRIGORIGENES R507 (R125/R143a)**

##### **CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>: (50/50/)**

Le R507 est un mélange azéotrope du R125 et du R143a. Il est un alternatif à long terme du R502 et du R22 et il correspond bien dans ses propriétés opérationnelles au R502.

Le R507 peut aussi être utilisé comme un mélange réfrigérant de remplacement de R134a dans le domaine de la réfrigération normale. Ses principales applications sont : les armoires réfrigérées, les machines à glace, le transport frigorifique,... etc.

Le R507 est thermiquement et chimiquement stable. Sa compatibilité avec les métaux est comparable à celle du R134a.

Les alliages de zinc, de magnésium et d'aluminium avec plus de 2% en masse molaire de magnésium doivent être évités. Le R507 n'a aucun effet corrosif sur les métaux tels que l'acier, le cuivre et l'aluminium.

Nous avons utilisé pour la reproduction des propriétés volumétriques et thermodynamique du mélange de réfrigérants R507C, les équations d'état de SRK, de PR en appliquant la règle de mélange MHV1, de PRSV et de PR en appliquant la règle de mélange de Wong-Sandler, de Patel-Teja en appliquant la règle de mélange classique et la méthode de Lee-Kesler en appliquant la règle de mélange de Lee-Kesler.

Les résultats sont exposés à travers les diagrammes (P, v), (LnP, h) et (t, s).

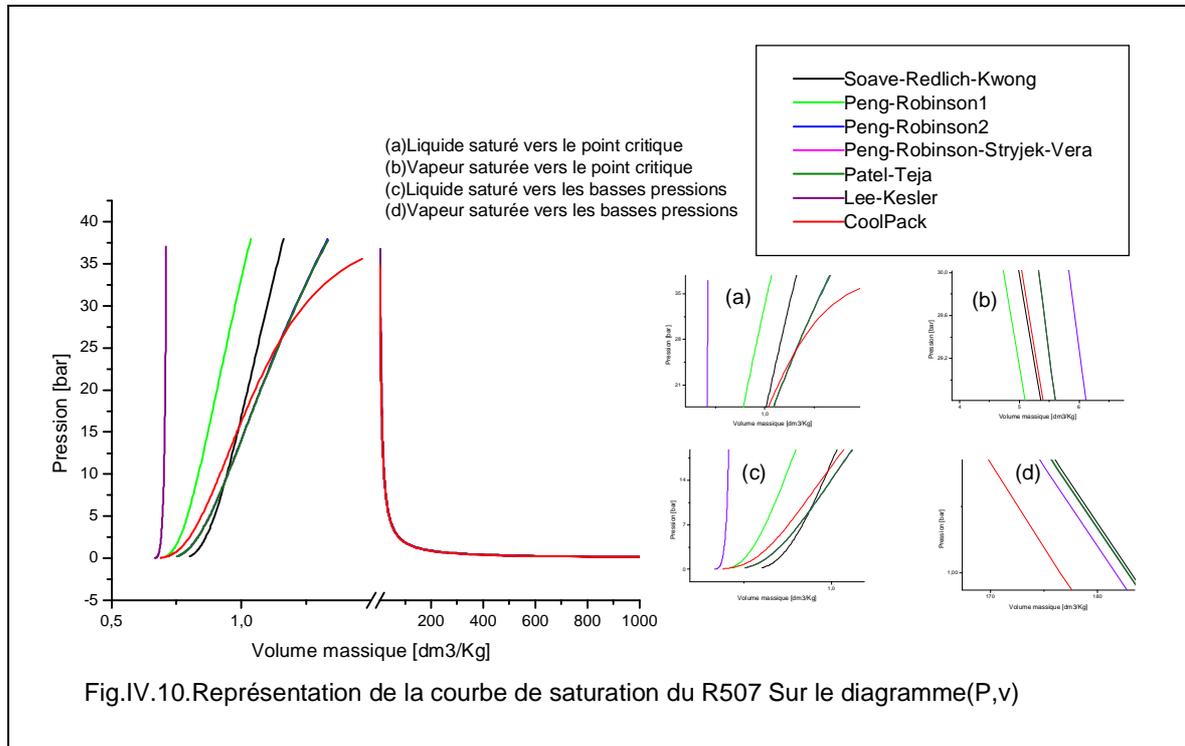
##### **1. Propriétés volumétriques (Volume massique)**

###### **a. Etat de saturation : Représentation en diagramme (P, v)**

La figure IV.10 montre que, pour la branche liquide de la courbe de saturation, il existe des écarts, par rapport aux données du logiciel CoolPack, perceptibles pour la courbe tracée à partir de l'équation de PR1 sur tout l'intervalle de pression.

A 15 bars la courbe tracée à l'aide de l'équation de SRK présente une compatibilité avec le logiciel de CoolPack mais à partir de cet intervalle vers le point critique ou vers les basses pressions, elle présente un écart important.

Entre 20 et 25 bars, les courbes tracées à l'aide des équations de : PRSV, PR2 et PT interagissent avec la courbe du logiciel CoolPack et s'écartent de cette dernière vers le point critique et les basses pressions.



Les courbes de la vapeur saturée, sont reproduites correctement par les équations de : SRK, de PR2, et de PRSV

Et enfin, aux basses pressions, l'écart est important par rapport aux valeurs données par le logiciel CoolPack et ceci pour toutes les méthodes (figure IV.10.d).

### b. Etat de la vapeur surchauffée

Le volume de la vapeur surchauffée est reproduit de façon presque parfaite par toutes les méthodes et équations utilisées.

La différence entre ces valeurs et celles du logiciel CoolPack est inférieure à 5% pour le

plus mauvais résultat parmi ceux du tableau IV.20 et diminue vers les températures de saturation élevées (voir valeurs correspondantes à 40°C).

**Tableau IV.20** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Volume massique de la vapeur surchauffée [ $dm^3/kg$ ] : R507						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.391	+10	136.250	135.976	135.921	135.917	134.648	135.276	140.15
		+50	161.102	160.809	160.765	160.763	159.270	160.736	166.74
		+100	191.538	191.239	191.205	191.204	189.431	191.435	198.5
0	6.282	+10	32.517	32.230	32.207	32.205	31.892	32.178	33.07
		+50	39.008	38.715	38.700	38.699	38.339	38.883	39.9
		+100	46.560	46.269	46.262	46.263	45.840	46.516	47.68
+40	18.795	+10	10.541	10.263	10.369	10.368	10.109	10.662	10.63
		+50	13.565	13.289	13.362	13.363	13.145	13.551	13.61
		+100	16.658	16.387	16.460	16.462	16.233	16.611	16.61

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

### c. Etat du liquide sous pression

Les valeurs obtenues par les différentes méthodes aux températures de sous refroidissement (à la température de saturation correspondante à 40°C), sont presque égales aux valeurs obtenues aux mêmes températures mais aux pressions de saturation qui leurs correspondent.

**Tableau IV.21** Comparaison entre quelques valeurs du volume massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta t_{sr}$ [°C]	ts/r [°C]	Volume massique du liquide sous pression [ $dm^3/kg$ ] : R507						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	18.79	-40	0	1.00	.88	1.04	1.04	.88	.70	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =6.28bar		1.00	0.88	1.03	1.03	0.88	0.70	0.865
		-50	-10	.97	.85	.98	.98	.85	.69	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =4.53bar		0.97	0.86	0.98	0.98	0.85	0.69	0.838

ts : température de saturation

ts/r : température de sous refroidissement

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

$\Delta t_{sr}$  : Valeur du sous refroidissement

Les résultats les plus proches de ceux du logiciel CoolPack sont obtenus à l'aide des équations de PT et de PR1.

## 2. Propriétés thermodynamiques

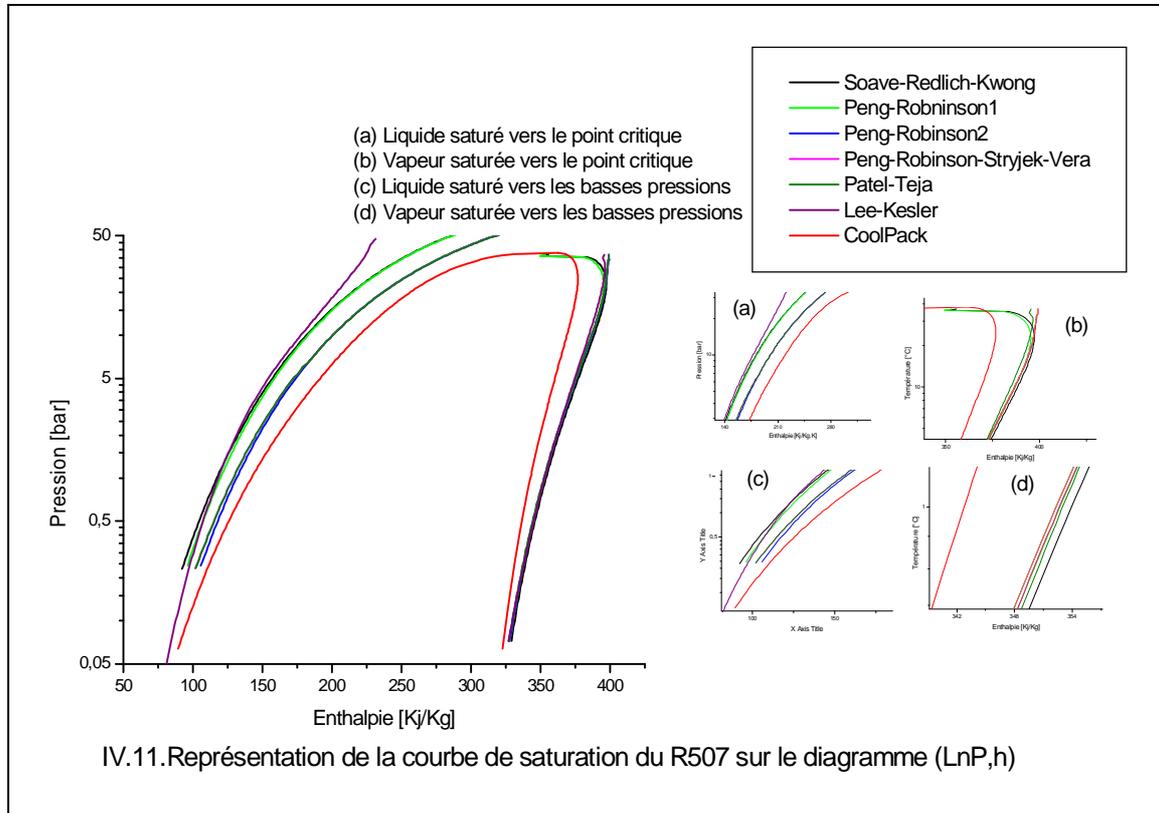
### 2.1. Enthalpie massique

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

Pour les résultats obtenus du côté du liquide saturé, nous pouvons remarquer que la fiabilité de toutes les équations utilisées à reproduire le comportement volumétrique du liquide saturé ne s'est pas reproduite pour la représentation de l'enthalpie massique en fonction des pressions de saturation surtout vers le point critique.

Cependant, les valeurs les plus proches de celles du logiciel CoolPack sont celles obtenues à l'aide des équations de PR2 et de PT pour les basses pressions.

Les autres équations présentent des déviations plus importantes surtout la courbe tracée à partir de la méthode de LK



Pour ce qui est du côté vapeur saturée, à part l'équation de PR1 qui présente un écart négligeable par rapport au logiciel CoolPack vers le point critique, tous les autres modèles présentent des déviations par rapport à la branche vapeur saturée du logiciel CoolPack.

Ces déviations sont plus marquées en allant vers le point critique.

### b. Etat de la vapeur surchauffée

Les résultats issus de toutes les équations utilisées et rassemblés dans le tableau IV.22, présentent tous des déviations par rapport aux données du logiciel CoolPack en allant vers les températures de saturation élevées.

En effet, toutes les méthodes et équations utilisées reproduisent de façon médiocre l'enthalpie de la vapeur surchauffée

**Tableau IV.22** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Enthalpie massique de la vapeur surchauffée [kJ/kg] : R507						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.391	+10	365.936	364.713	364.385	364.696	364.991	365.017	352.60
		+50	397.104	395.864	395.546	395.856	396.138	396.523	380.46
		+100	440.073	438.818	438.516	438.824	439.084	439.543	418.82
0	6.282	+10	389.836	388.485	388.195	388.471	388.631	387.385	374.62
		+50	425.578	424.179	423.938	424.219	424.357	424.184	405.14
		+100	473.285	471.852	471.700	471.985	472.046	472.323	448.68
+40	18.795	+10	408.047	406.287	406.680	406.942	406.032	404.740	387.01
		+50	451.320	449.488	449.878	450.155	449.461	449.107	428.16
		+100	505.205	503.319	504.089	504.375	503.390	503.672	477.67

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  : Valeur de surchauffe

### c. Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'enthalpie massique du liquide obtenues aux températures de sous refroidissement (0 et -10°C) et à la pression de saturation correspondant à 40°C, ne diffèrent que très faiblement des valeurs obtenues à l'état de saturation relatif à ces mêmes températures.

En admettant que les propriétés du liquide sous pression sont presque égales à celles calculées à l'état de saturation correspondant à la température de sous refroidissement, les valeurs obtenues à l'aide de l'équation de PT sont les valeurs les plus proches des valeurs données par le logiciel CoolPack.

**Tableau IV.23** Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta ts_r$ [°C]	ts/r [°C]	Enthalpie massique du liquide sous pression [kJ/kg] : R507						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	18.79	-40	0	206.5	206.54	226.98	227.0	204.52	161.2	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =6.28bar		206.5	206.55	227.04	227.1	204.52	160.4	200.
		-50	-10	192.4	192.83	211.60	211.6	190.80	151.7	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =4.53bar		192.4	192.79	211.67	211.6	190.75	150.8	187.73

ts : température de saturation

ts/r : température de sous refroidissement

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

$\Delta ts_r$  : Valeur du sous refroidissement

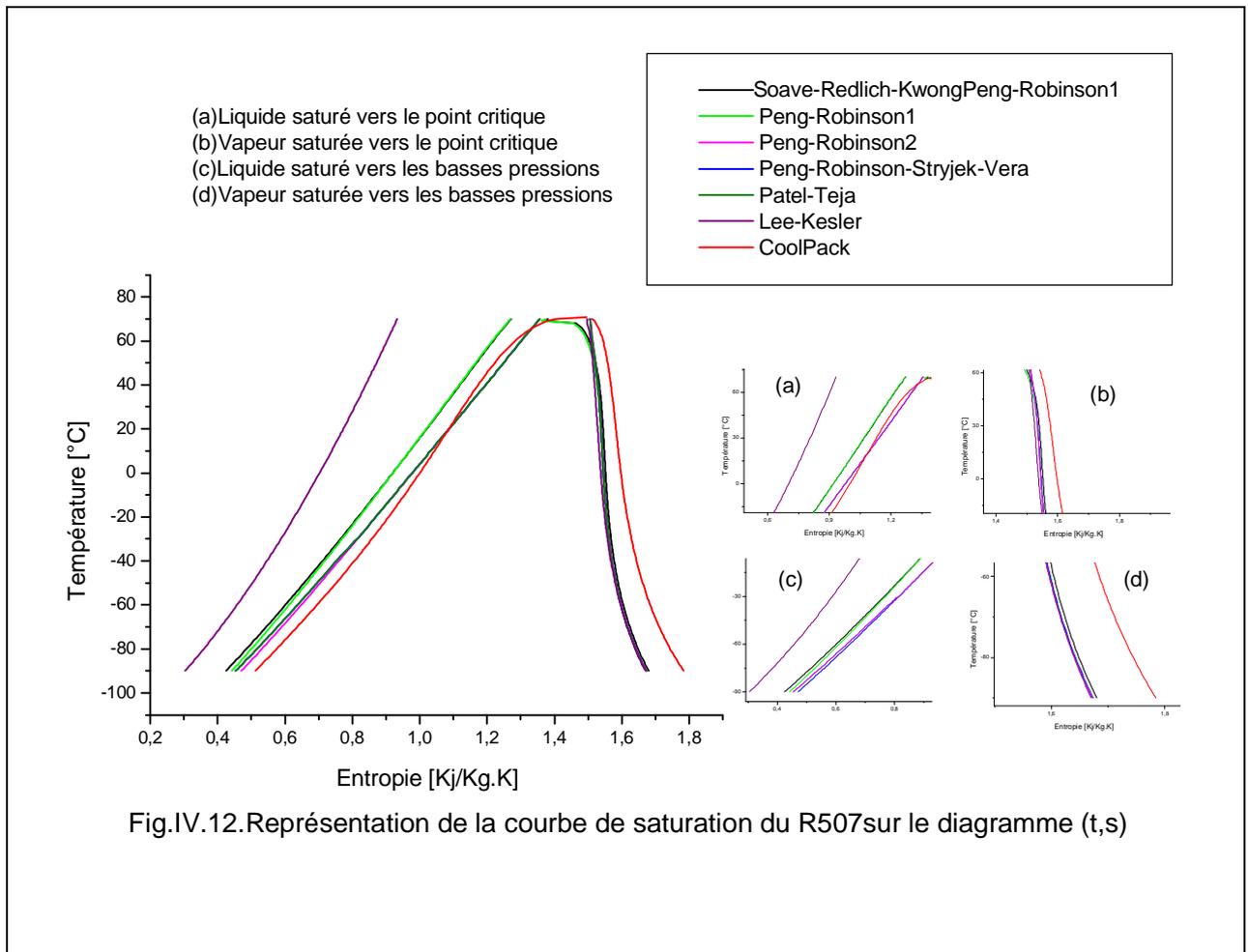
## 2.2. Entropie massique

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

La dernière figure IV.12, représente la variation de l'entropie du fluide saturé avec la température.

Pour les températures allant de 20°C jusqu'au point critique, les courbes du liquide saturé obtenues par le calcul à l'aide des équations de PT, de PRSV et de PR2, ne s'écartent que légèrement de celle tracée à partir du logiciel CoolPack (figureIV.12.a).

La courbe issue de la méthode de LK présente un écart très important sur tout l'intervalle de température, tandis que les courbes obtenues par les équations de SRK et de PR1 conservent le même écart par rapport aux données du logiciel CoolPack.



Enfin, pour la vapeur saturée, toutes les équations donnent des écarts non acceptables par rapport aux valeurs du logiciel CoolPack sur toute la courbe de saturation. Ces écarts sont d'autant plus grands vers les basses températures (figureIV.12.d).

**b. Etat de la vapeur surchauffée**

Sur l'intervalle de température qui s'étend de 40 à -40°C, toutes les équations utilisées donnent des valeurs acceptables de l'entropie de la vapeur surchauffée.

En effet, sur le tableau IV.24, on peut remarquer que les écarts entre les valeurs de l'entropie de la vapeur surchauffée et les valeurs données par le logiciel CoolPack, pour la majorité des méthodes, ne dépassent pas 5%.

**Tableau IV.24** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique de la vapeur surchauffée obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507

$t_s$ [°C]	$P_{rosée}$ [bar]	$\Delta t_{sur}$ [°C]	Entropie massique de la vapeur surchauffée [ $kJ/kg \cdot k$ ] : R507						
			SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
-40	1.391	+10	1.608	1.602	1.601	1.602	1.742	1.599	1.67
		+50	1.727	1.720	1.720	1.720	1.861	1.719	1.77
		+100	1.866	1.860	1.859	1.860	2.000	1.859	1.90
0	6.282	+10	1.583	1.577	1.576	1.577	1.591	1.570	1.62
		+50	1.701	1.695	1.694	1.695	1.709	1.692	1.73
		+100	1.838	1.832	1.831	1.832	1.846	1.830	1.86
+40	18.795	+10	1.569	1.563	1.564	1.565	1.485	1.556	1.60
		+50	1.696	1.689	1.690	1.691	1.612	1.686	1.72
		+100	1.835	1.828	1.830	1.831	1.751	1.826	1.85

$T_s$  : température de saturation

$P_{rosée}$  : pression au point de rosée

$\Delta t_{sur}$  Valeur de surchauffe

### c. Etat du liquide sous pression

Les valeurs de l'entropie du liquide sous pression rassemblées dans le tableau IV.25, sont identiques aux valeurs obtenues aux états de saturation relatifs aux températures de sous refroidissement, et ce sont les résultats obtenus à l'aide de l'équation de PRSV et les résultats issus de l'équation de PR1 qui représentent le mieux l'entropie du liquide sous pression en comparaison avec les données du logiciel CoolPack.

**Tableau IV.25** Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique du liquide sous pression obtenues par les différentes méthodes, et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507

ts [°C]	$P_{bulle}$ [bar]	$\Delta tsr$ [°C]	ts/r [°C]	Entropie massique du liquide sous pression [ $kJ/kg \cdot k$ ] : R507						
				SRK	PR1	PRSV	PR2	PT	LK	CoolPack
40	18.79	-40	0	.92	.92	.98	.98	.83	.70	
		Ts=0°C, $P_{bulle}$ =6.28bar		0.92	0.92	0.98	0.98	0.84	0.70	1.
		-50	-10	.87	.87	.92	.92	0.81	.67	
		Ts=-10°C, $P_{bulle}$ =4.53bar		0.87	0.87	0.92	0.92	0.81	0.66	0.95

ts : température de saturation

$P_{bulle}$  : pression au point de bulle

ts/r : température de sous refroidissement

$\Delta tsr$  : Valeur du sous refroidissement

### Conclusion :

Les propriétés thermodynamiques et volumétriques du R407C et R410A données par le logiciel CoolPack sont presque identiques à celles publiées par l'institut international du froid (IIF). 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 du logiciel CoolPack.

Les propriétés thermodynamiques de R407C et le R410A, publiées 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 de transport de chaleur.

Les tables et les diagrammes enthalpiques de cette collection ont été établis à partir des données du NIST (National institute of Standart and Technology) <sup>[17,18]</sup>.

La comparaison entre les différentes méthodes appliquées aux mélanges de fluides frigorigènes sélectionnés (R407C, R404A, P410A, R507) nous a permis de choisir, pour chaque mélange, les équations qui constitueront la base de son modèle mathématique et qui reproduisent convenablement son comportement volumétrique et thermodynamique.

Les tableaux ci-dessous, regroupent les équations ou (méthodes) choisies pour chaque mélange de fluides frigorigènes.

**Tableau IV.26** méthodes ou équations recommandées pour le calcul du volume

Mélange	Calcul du volume à l'état de :			
	Vapeur surchauffée	Vapeur saturée	Liquide saturé	Liquide sous refroidi
R407C	LK SRK PRSV PR2 PR1 PT	LK SRK PRDV PR2 PR1 PT	SRK (P=40 bars) PR1 (P=5 bars) PT (P=5 bars) PRSV (P=45 bars) PR2 (P=45 bars)	PT PR1
R410A	PT PR1 PR2 PRSV SRK LK	PT (P=25 bars)	PRSV (27bars ≤ P ≤ 32bars) PR2 (27bars ≤ P ≤ 32bars) PT (P=27 bars)	PRSV PT
R404A	SRK PR1 PT PRSV PR2 LK	SRK PR1 PRSV PR2 PT	PRSV (P ≤ 7.5bars) PR2 (P ≤ 7.5bars) SRK (10bars ≤ P ≤ 12.5bars)	PT PR1
R507	SRK PR1 PRSV PR2 LK PT	SRK PR2 PRSV	SRK (P=15 bars) PRSV (20bars ≤ P ≤ 25bars) PR2 (20bars ≤ P ≤ 25bars) PT (20bars ≤ P ≤ 25bars)	PR1 PT

**Tableau IV.27** méthodes ou équations recommandées pour le calcul de l'enthalpie

Mélange	Calcul de l'enthalpie à l'état de :			
	Vapeur surchauffée	Vapeur saturée	Liquide saturé	Liquide sous refroidi
R407C	//	//	LK (basses pressions) PRSV (région critique) PR2 (région critique) SRK (région critique) PR1 (région critique) PT (région critique)	PT PR1 SRK
R410A	//	LK (0.5bars ≤ P ≤ 10bars)	LK (basses pressions) PRSV (région critique) PR2 (région critique) SRK (région critique) PR1 (région critique) PT (région critique)	PRSV PR2
R404A	PRSV LK PR2 PR1 PT SRK	LK PRSV PR2 PT PR1 SRK	PR2 (basses pressions) PRSV (basses pressions)	PT PR1 SRK
R507	//	PR1 (vers Pc)	PR2 (basses pressions) PT (basses pressions)	PT SRK PR1

**Tableau IV.28** méthodes ou équations recommandées pour le calcul de l'entropie

Mélange	Calcul de l'entropie à l'état de :			
	Vapeur surchauffée	Vapeur saturée	Liquide saturé	Liquide sous refroidi
R407C	PR1 PRSV PR2 (-40°C ≤ t ≤ 0°C) PT (t=40°C)	PT (60°C ≤ t ≤ tc)	LK (basses pressions) PT (t=-45°C) PRSV (région critique) PR2 (région critique) SRK (région critique) PR1 (région critique)	PRSV PR2
R410A	//	PT (t=-80°C) LK (t=70°C)	SRK (50°C ≤ t ≤ tc) PR1 (50°C ≤ t ≤ tc)	SRK PR1
R404A	SRK PR1 (t=-40°C) PR2 PRSV	PT (t=-20°C)	PR2 PRSV (t<20°C) PT (t=-40°C)	PRSV PR2
R507	SRK PR1 PR2 PRSV LK	//	PT (20°C ≤ t ≤ tc) PRSV (20°C ≤ t ≤ tc) PR2 (20°C ≤ t ≤ tc)	PRSV PR2

## CONCLUSION GENERALE

Contrairement aux fluides frigorigènes jusque là largement utilisés, l'avènement des fluides de substitution, notamment les mélanges de fluides frigorigènes pose problème quand au choix des méthodes ou modèles mathématiques permettant de reproduire leur propriétés volumétriques et thermodynamiques.

Donc l'objectif de notre présent travail, est de rechercher les équations d'état et les méthodes disponibles qui permettent de reproduire le plus fidèlement possible les propriétés volumétriques et thermodynamiques des fluides quel que soit l'état auquel on s'intéresse (liquide saturé, vapeur saturée, liquide sous refroidi, vapeur surchauffée).

Les mélanges de fluides frigorigènes les plus utilisés à l'heure actuelle dans le domaine du froid auxquels nous nous sommes intéressé dans ce travail, sont la combinaison de deux voire trois fluides purs tels que, le R32, le R134a, le R125 et le R143a. Il s'agit des mélanges : R407C, R410A, R404A, R507.

La première étape par laquelle nous avons commencé, est une recherche bibliographique qui a permis de réunir les équations et méthodes utilisées pour ce type de calcul, telles que les équations cubiques de SRK, PR, PRSV, Patel-Teja et la méthode de Lee-Kesler en utilisant pour chacune des équation les règles de mélange dont le choix est arbitraire, telles que : les règles de mélange classiques, les règles de mélange de Wong-Sandler, les règles de mélange MHV1 et les règles de Lee-Kesler.

Le bon choix des modèles et méthodes permet d'accéder, après calcul, aux paramètres d'état du mélange (la pression P, le volume V, l'entropie S, l'enthalpie H) qui seront utilisés dans le calcul des cycles frigorifiques

Pour ce, nous avons élaboré un programme de calcul en FORTRAN, afin de faciliter l'application des méthodes choisies aux mélanges sélectionnés et d'effectuer les comparaisons des résultats obtenus à ceux existants à partir de logiciels ou d'origine

expérimentale. A l'aide de ce programme, nous avons calculé, pour chaque mélange de fluides faisant l'objet de ce travail, les propriétés volumétriques et thermodynamiques aux états de saturation, à l'état de vapeur surchauffée et de liquide sous refroidi, en utilisant plusieurs équations d'état dans le but de déterminer l'équation ou la méthode la plus fiable à reproduire les propriétés concernées par l'étude Et afin de donner un sens à notre travail, nous avons comparé ces propriétés à celles issues du logiciel CoolPack dont les données sont issues de l'expérience. Pour les états de saturation, nous avons effectué les comparaisons à partir des diagrammes  $(P, v)$ ,  $(\ln P, h)$ , et  $(t, s)$ .

Enfin nous avons résumé les résultats obtenus pour les mélanges de fluides choisis, dans trois tableaux qui correspondent aux états étudiés avec des recommandations pour chaque mélange, concernant les équations pouvant être utilisées avec succès selon le domaine de pression ou de température voulu.

Pour les mélanges de fluides frigorigènes faisant l'objet de l'étude, les résultats de calcul et les comparaisons effectués en utilisant le logiciel CoolPack comme référence, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

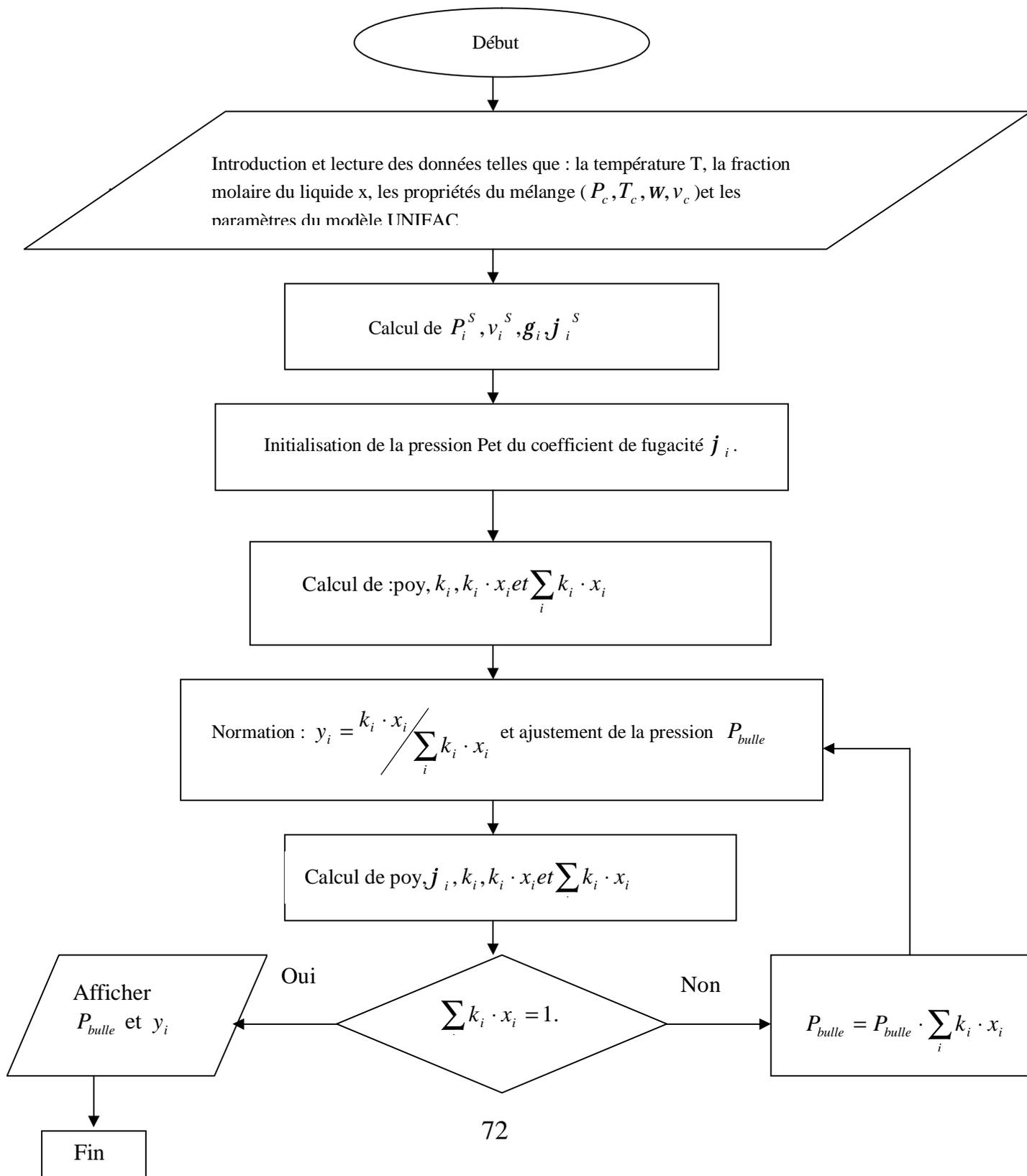
- Une équation ou méthode peut donner satisfaction sur seulement une tranche de l'intervalle de température ou de pression mais pas sur tout l'intervalle choisi.
- Une équation ou méthode donnée peut donner des résultats satisfaisants pour un domaine et pas pour les autres ; comme c'est le cas de toutes les équations utilisées en ce qui concerne le calcul du volume du liquide saturé de tous les mélanges de fluides choisis.
- La prédiction d'équilibres liquide-vapeur, nécessite des algorithmes aussi perfectionnés que ceux dont on dispose aujourd'hui surtout en matière des déviations de la phase liquide par rapport à l'idéalité.
- Le choix judicieux d'une règle de mélange pour les équations cubiques, permet de les utiliser avec succès pour les mélanges de fluides frigorigènes.



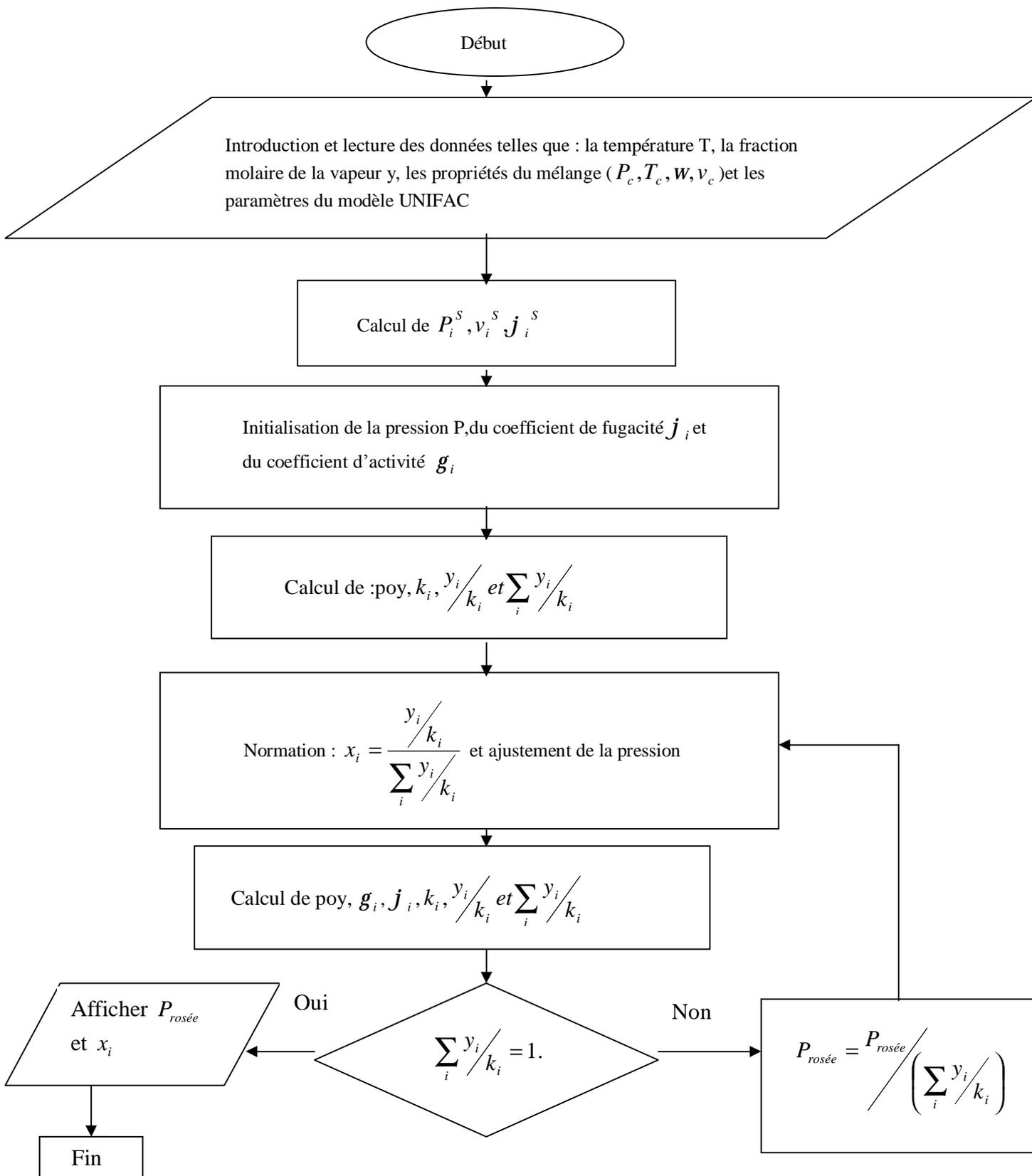
### III.3. ORGANNIGRAMMES

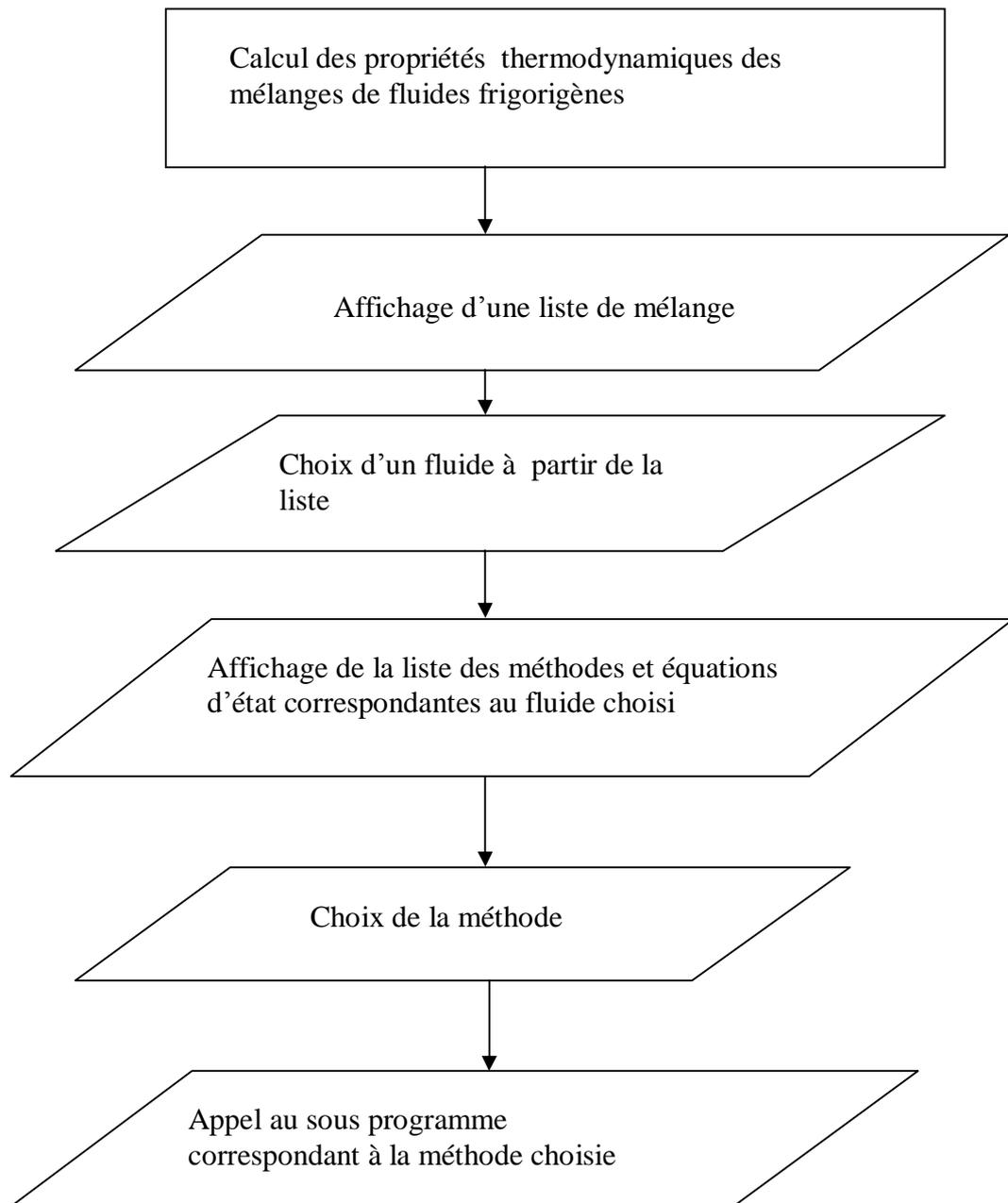
#### III.2.1. Organigramme de calcul des équilibres liquides- vapeur à température Constante

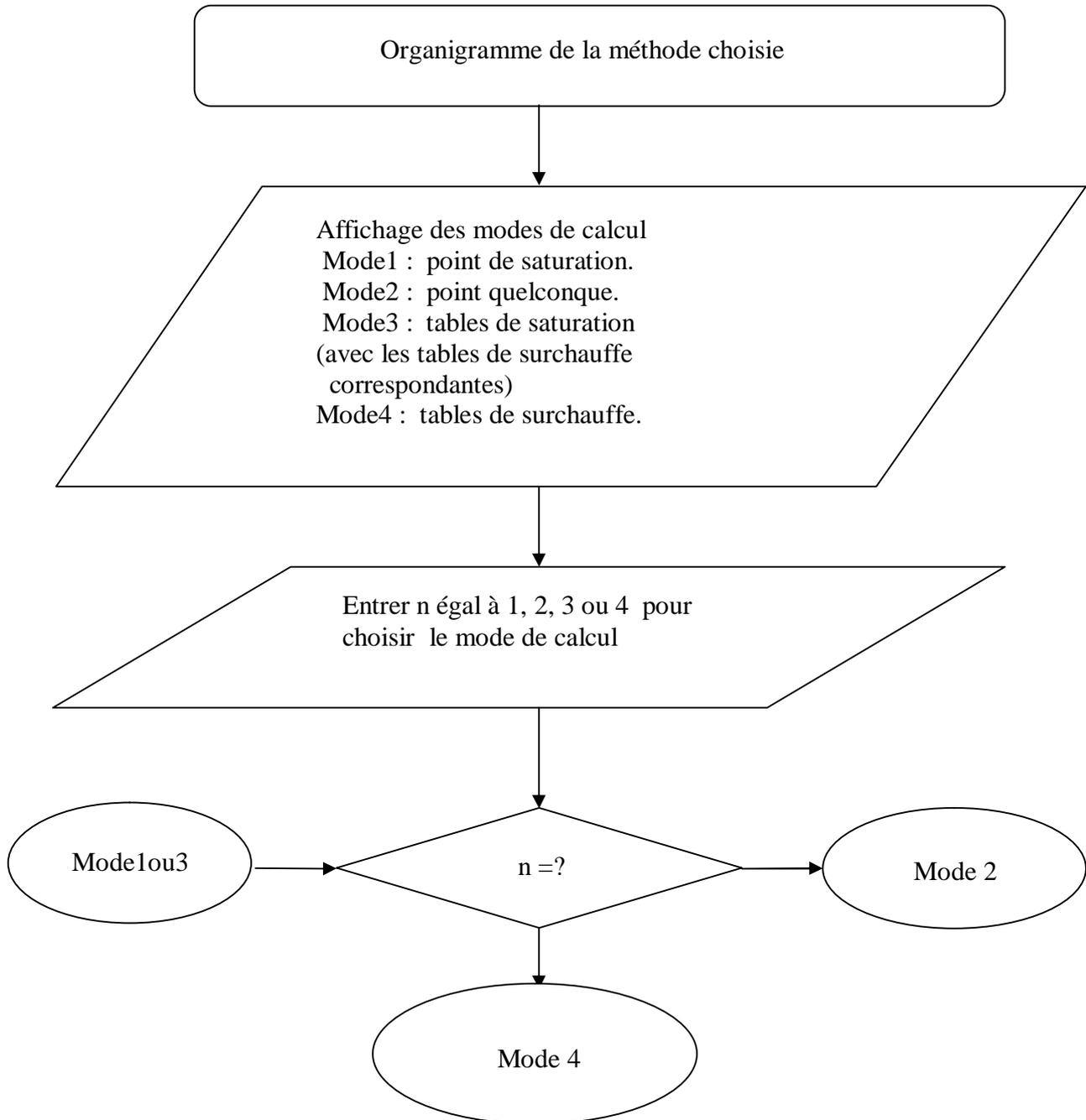
##### III.2.1.1. Calcul de la pression de bulle et de la fraction molaire de la vapeur :



**III.2.1.2. Calcul de la pression de rosée et de la fraction molaire du liquide :**

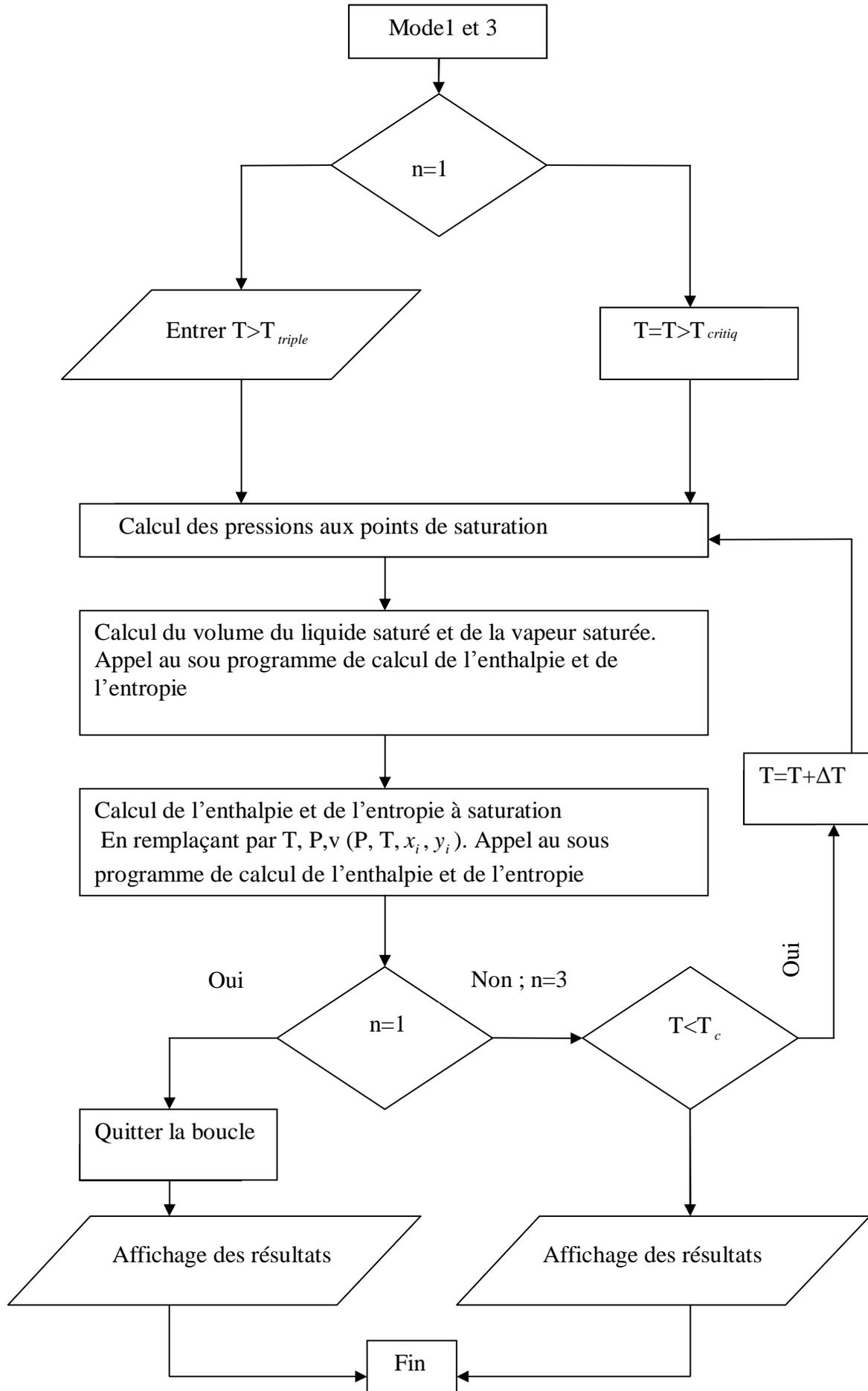


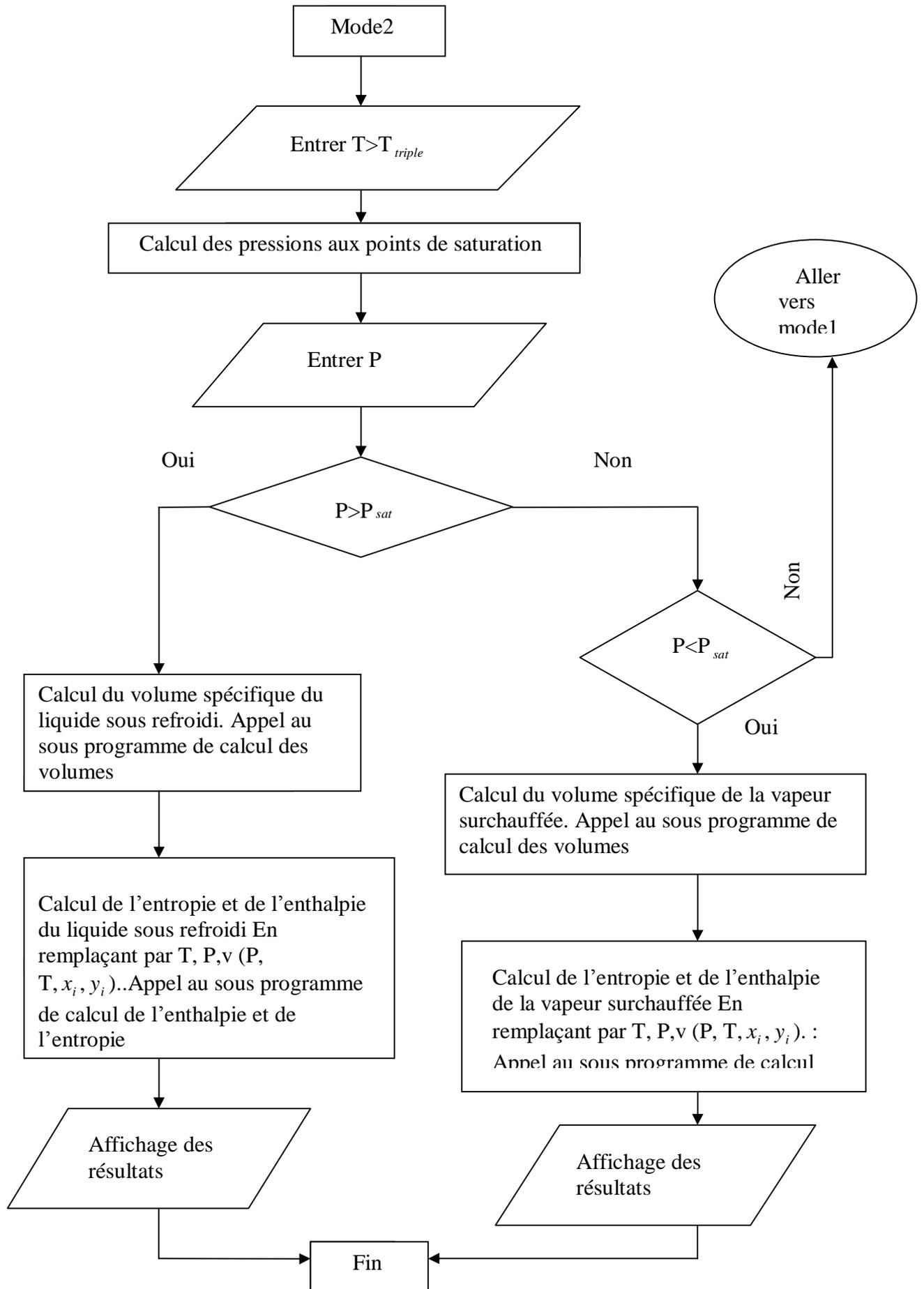
**III.2.2. Organigramme du programme principal**

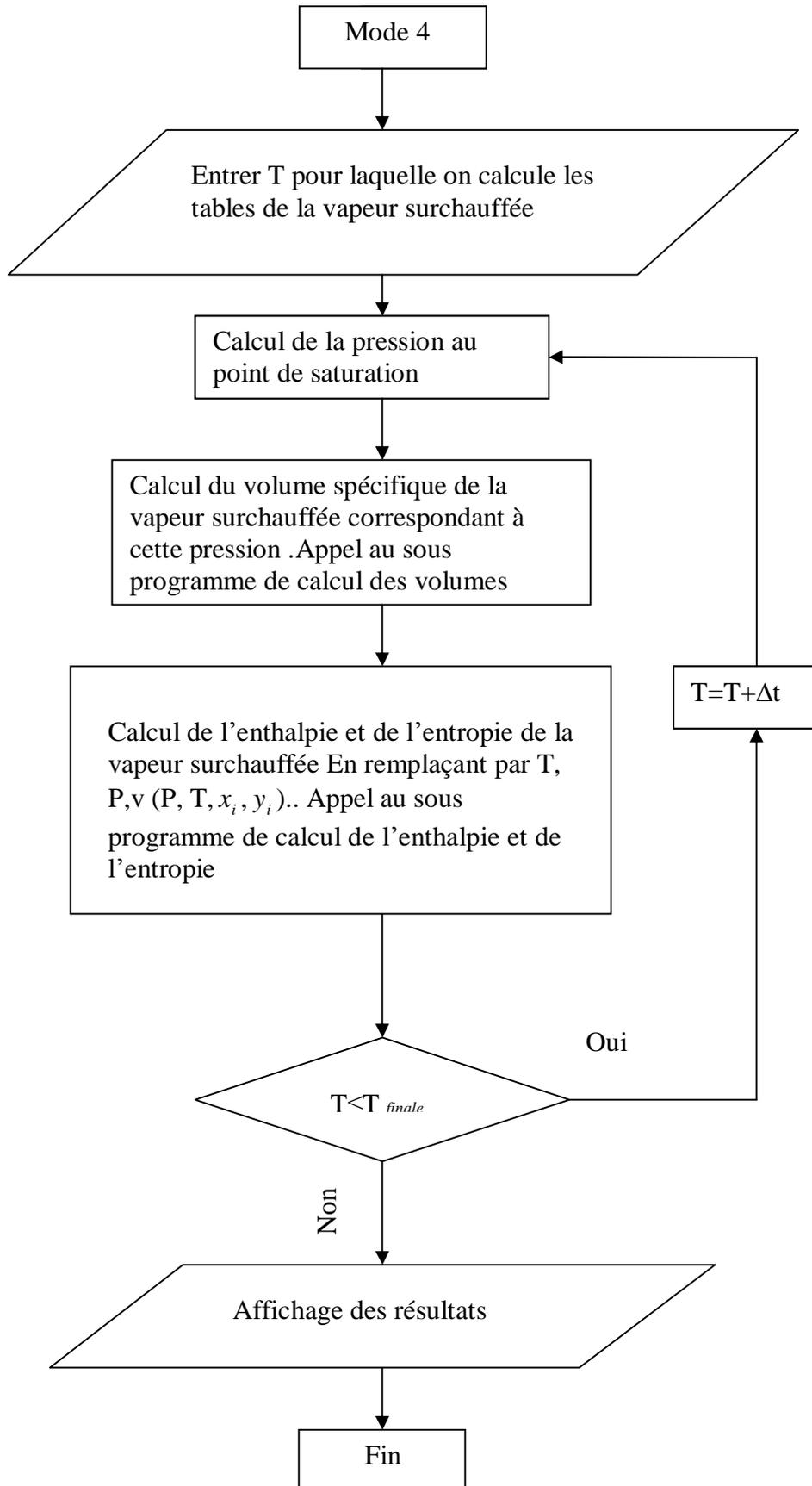
**III.2.3. Organigramme type des sous - programmes correspondant à la méthode choisie**



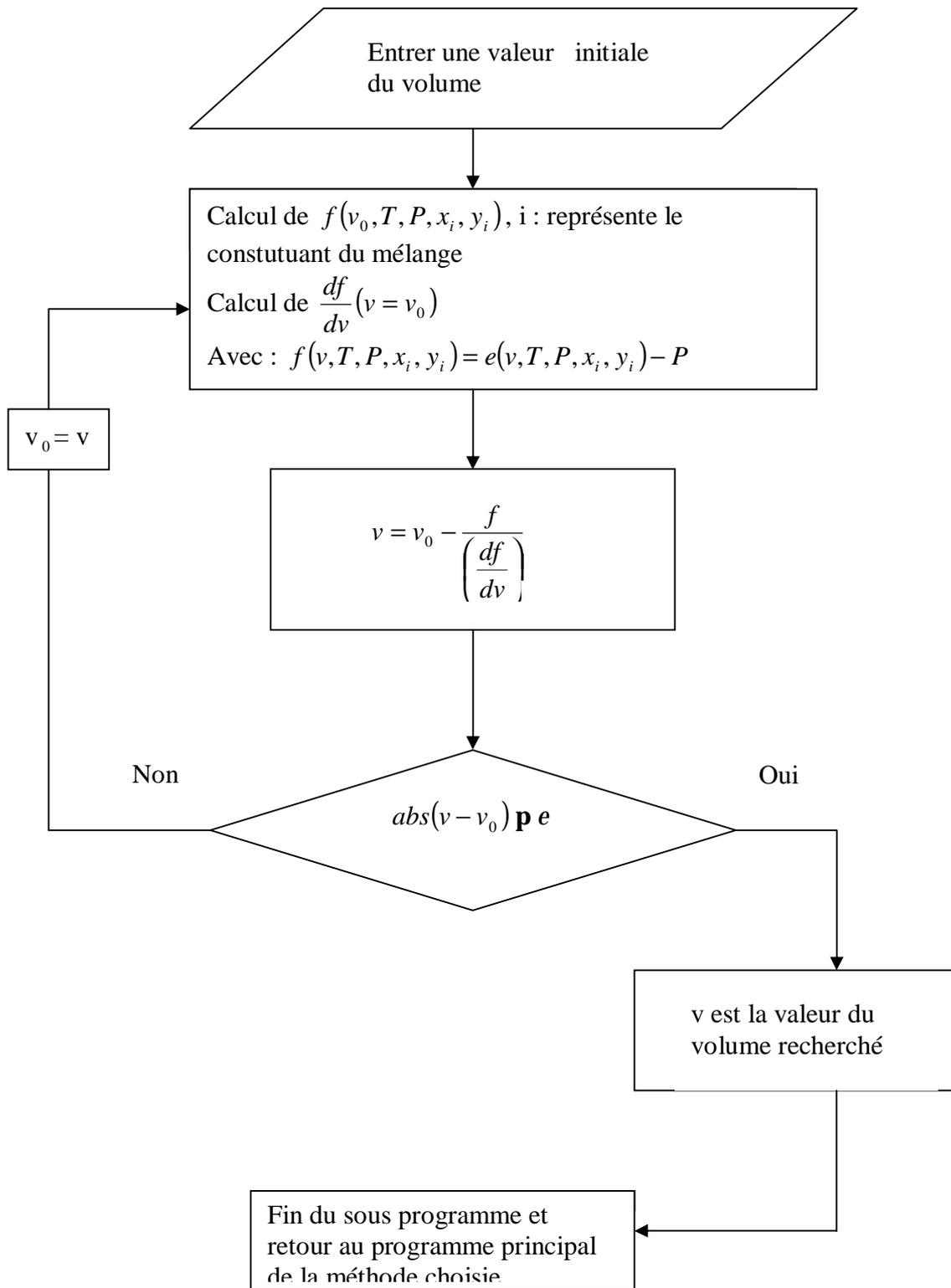


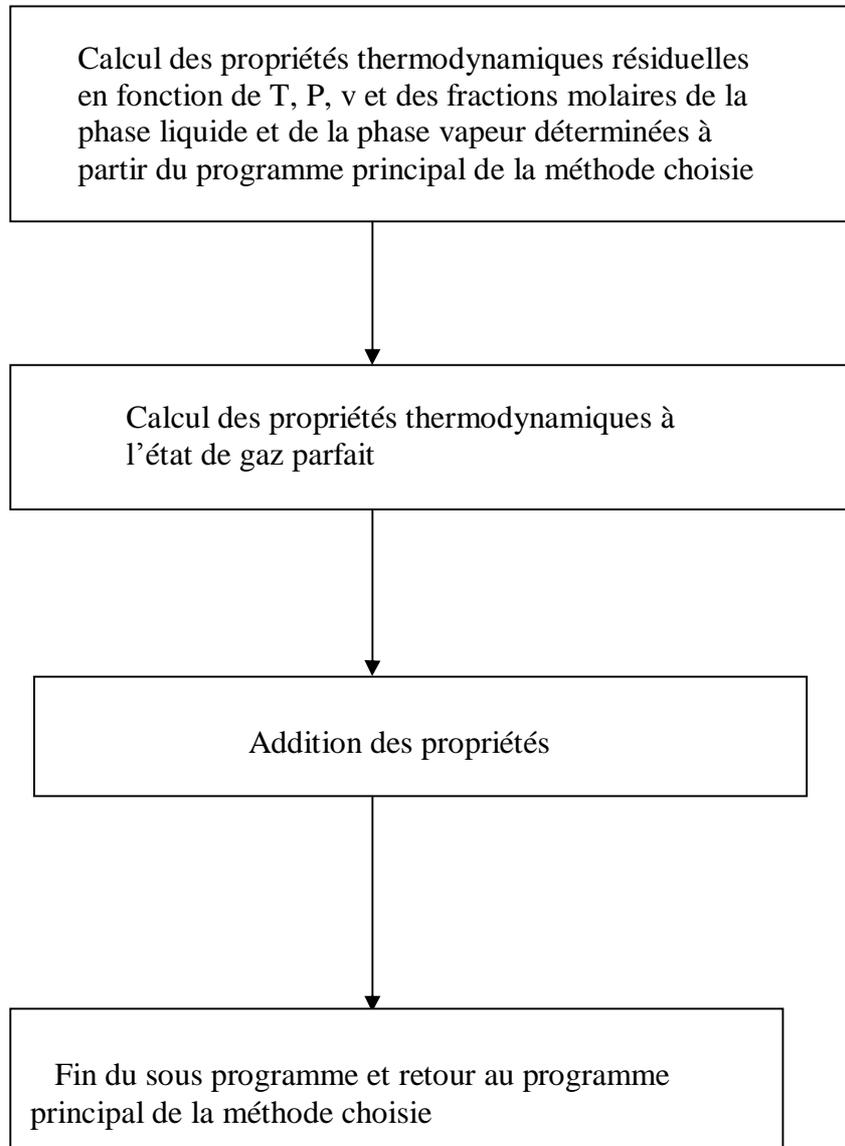






**III.2.4. Organigramme du sous programme qui calcule le volume spécifique à partir de la résolution de l'équation d'état (méthode de Newton - Raphson)**



**III.2.5. Organigramme qui calcule l'enthalpie et l'entropie**



## CONCLUSION GENERALE

Contrairement aux fluides frigorigènes jusque là largement utilisés, l'avènement des fluides de substitution, notamment les mélanges de fluides frigorigènes pose problème quand au choix des méthodes ou modèles mathématiques permettant de reproduire leur propriétés volumétriques et thermodynamiques.

Donc l'objectif de notre présent travail, est de rechercher les équations d'état et les méthodes disponibles qui permettent de reproduire le plus fidèlement possible les propriétés volumétriques et thermodynamiques des fluides quel que soit l'état auquel on s'intéresse (liquide saturé, vapeur saturée, liquide sous refroidi, vapeur surchauffée).

Les mélanges de fluides frigorigènes les plus utilisés à l'heure actuelle dans le domaine du froid auxquels nous nous sommes intéressé dans ce travail, sont la combinaison de deux voire trois fluides purs tels que, le R32, le R134a, le R125 et le R143a. Il s'agit des mélanges : R407C, R410A, R404A, R507.

La première étape par laquelle nous avons commencé, est une recherche bibliographique qui a permis de réunir les équations et méthodes utilisées pour ce type de calcul, telles que les équations cubiques de SRK, PR, PRSV, Patel-Teja et la méthode de Lee-Kesler en utilisant pour chacune des équation les règles de mélange dont le choix est arbitraire, telles que : les règles de mélange classiques, les règles de mélange de Wong-Sandler, les règles de mélange MHV1 et les règles de Lee-Kesler.

Le bon choix des modèles et méthodes permet d'accéder, après calcul, aux paramètres d'état du mélange (la pression P, le volume V, l'entropie S, l'enthalpie H) qui seront utilisés dans le calcul des cycles frigorifiques

Pour ce, nous avons élaboré un programme de calcul en FORTRAN, afin de faciliter l'application des méthodes choisies aux mélanges sélectionnés et d'effectuer les comparaisons des résultats obtenus à ceux existants à partir de logiciels ou d'origine

expérimentale. A l'aide de ce programme, nous avons calculé, pour chaque mélange de fluides faisant l'objet de ce travail, les propriétés volumétriques et thermodynamiques aux états de saturation, à l'état de vapeur surchauffée et de liquide sous refroidi, en utilisant plusieurs équations d'état dans le but de déterminer l'équation ou la méthode la plus fiable à reproduire les propriétés concernées par l'étude Et afin de donner un sens à notre travail, nous avons comparé ces propriétés à celles issues du logiciel CoolPack dont les données sont issues de l'expérience. Pour les états de saturation, nous avons effectué les comparaisons à partir des diagrammes  $(P, v)$ ,  $(\ln P, h)$ , et  $(t, s)$ .

Enfin nous avons résumé les résultats obtenus pour les mélanges de fluides choisis, dans trois tableaux qui correspondent aux états étudiés avec des recommandations pour chaque mélange, concernant les équations pouvant être utilisées avec succès selon le domaine de pression ou de température voulu.

Pour les mélanges de fluides frigorigènes faisant l'objet de l'étude, les résultats de calcul et les comparaisons effectués en utilisant le logiciel CoolPack comme référence, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Une équation ou méthode peut donner satisfaction sur seulement une tranche de l'intervalle de température ou de pression mais pas sur tout l'intervalle choisi.
- Une équation ou méthode donnée peut donner des résultats satisfaisants pour un domaine et pas pour les autres ; comme c'est le cas de toutes les équations utilisées en ce qui concerne le calcul du volume du liquide saturé de tous les mélanges de fluides choisis.
- La prédiction d'équilibres liquide-vapeur, nécessite des algorithmes aussi perfectionnés que ceux dont on dispose aujourd'hui surtout en matière des déviations de la phase liquide par rapport à l'idéalité.
- Le choix judicieux d'une règle de mélange pour les équations cubiques, permet de les utiliser avec succès pour les mélanges de fluides frigorigènes.



## LISTE DES FIGURES

Fluide	Titre	Page
Figure I.1	Diagramme de phase liquide-vapeur isobare du système propane-npentane	18
Figure I.2	Diagramme de phase liquide-vapeur isotherme du système ethanol-propanol	19
Figure I.3	Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange ternaire	20
Figure I.4	Azéotrope à minimum de pression (diagramme isotherme)	23
Figure I.5	Azéotrope à maximum de pression (diagramme isotherme)	23
Figure IV.1	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P, v) : R407C	84
Figure IV.2	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP, h) : R407C	87
Figure IV.3	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t, s) : R407C	90
Figure IV.4	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P, v) : R410A	94
Figure IV.5	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP, h) : R410A	97
Figure IV.6	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t, s) : R410A	100
Figure IV.7	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P, v) : R404A	103
Figure IV.8	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP, h) : R404A	106
Figure IV.9	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t, s) : R404A	109
Figure IV.10	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (P, v) : R507	113
Figure IV.11	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (lnP, h) : R507	116
Figure IV.12	Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (t, s) : R507	119

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Mélanges de fluides frigorigènes	6
Tableau II.1	Variation des grandeurs d'état en fonction de la température et de la pression absolue ou du volume	26
Tableau II.2	Variation des grandeurs d'état du gaz parfait en fonction de la température et de la pression absolue ou du volume	26
Tableau II.3	Expressions des grandeurs résiduelles	27
Tableau II.4	Expressions des grandeurs résiduelles en fonction de Z	28
Tableau II.5	les différentes équations cubiques et leurs paramètres	40
Tableau II.6	Paramètres de l'équation LK	43
Tableau III.1	Type de calcul d'équilibre liquide-vapeur	60
Tableau III.2	Tableau récapitulatif des méthodes et relations utilisées dans le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges	70-71
Tableau IV.1	Températures de rosée, correspondantes à la pression normale et la pression de service maximale et domaines d'application des mélanges étudiés	81
Tableau IV.2	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C	85
Tableau IV.3	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C	86
Tableau IV.4	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C	88
Tableau IV.5	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C	89
Tableau IV.6	Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C	91
Tableau IV.7	Comparaison entre quelques valeurs l'entropie massique, du liquide souys pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R407C	92
Tableau IV.8	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A	95

Tableau IV.9	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A	96
Tableau IV.10	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A	98
Tableau IV.11	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A148	99
Tableau IV.12	Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A	101
Tableau IV.13	Comparaison entre quelques valeurs l'entropie massique, du liquide souys pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R410A	102
Tableau IV.14	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A	104
Tableau IV.15	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A	105
Tableau IV.16	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A	107
Tableau IV.17	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A	108
Tableau IV.18	Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A	110
Tableau IV.19	Comparaison entre quelques valeurs l'entropie massique, du liquide souys pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R404A	111
Tableau IV.20	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507	114
Tableau IV.21	Comparaison entre quelques valeurs du volume massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507	115
Tableau IV.22	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507	117
Tableau IV.23	Comparaison entre quelques valeurs de l'enthalpie massique, du liquide sous pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507	118
Tableau IV.24	Comparaison entre quelques valeurs de l'entropie massique, de la vapeur surchauffée, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507	120

Tableau IV.25	Comparaison entre quelques valeurs l'entropie massique, du liquide souys pression, obtenues par les différentes méthodes et les valeurs données par le logiciel CoolPack : R507	121
Tableau IV.26	Equations ou méthodes recommandées pour le calcul du volume	122
Tableau IV.27	Equations ou méthodes recommandées pour le calcul de l'enthalpie	123
Tableau IV.28	Equations ou méthodes recommandées pour le calcul de l'entropie	123
Tableau A1	Base de données relative aux composants du R407C	152
Tableau A2	Valeurs du paramètre d'interaction binaire $K_{ij}$ pour le R407C	152
Tableau A3	Base de données relative aux composants du R404A	152
Tableau A4	Valeurs du paramètre d'interaction binaire $K_{ij}$ pour le R404A	152
Tableau A5	Base de données relative aux composants du R410A	153
Tableau A6	Valeurs du paramètre d'interaction binaire $K_{ij}$ pour le R410A	153
Tableau A7	Base de données relative aux composants du R507	153
Tableau A8	Valeurs du paramètre d'interaction binaire $K_{ij}$ pour le R507	153
Tableau A9	Coefficients caractéristiques des constituants du mélange pour l'estimation des capacités thermiques molaires à pression constante	154
Tableau A10	Répartition de groupes pour le R407C (32/125/134a)	154
Tableau A11	Répartition de groupes pour le R410A (32/125)	155
Tableau A12	Répartition de groupes pour le R404A (125/143a/134a)	155
Tableau A13	Répartition de groupes pour le R507 (125/143a)	156
Tableau A.14	Paramètres d'interaction UNIFAC	157

# NOMENCLATURE

## Alphabet romain

a	: énergie libre molaire
A	: énergie libre
B	: second coefficient du viriel
F	: fugacité
g	: enthalpie libre molaire (Gibbs energy)
G	: enthalpie libre (Gibbs energy)
h	: enthalpie molaire
H	: enthalpie
K	: paramètre d'interaction
M	: propriété thermodynamique (Chapitre II)
m	: propriété thermodynamique molaire (Chapitre II)
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**

$\gamma$	: coefficient d'activité
$\mu$	: potentiel chimique
$\rho$	: densité molaire
$\varphi$	: coefficient de fugacité
$\omega$	: 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
<sup>0</sup>	: état standard (de référence)
id	: état de gaz parfait
E	: propriété d'excès
L	: état liquide
V	: état vapeur

- \* Utilisation de la règle de mélange MHV1 (relation 2.129 à 2.130)
- \*\* Application de la règle de mélange de Wong-Sandler (relation 2.131 à 2.136)
- \*\*\* Application de la règle de mélange classique (relation 2.125 à 2.126)
- \*\*\*\* Utilisation de la règle de mélange de Lee-Kesler (relation 2.145 à 2.150)

**Tableau III.2** : Tableau récapitulatif des méthodes et relations utilisées dans le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges réfrigérants

Mélange de réfrigérants	Equation d'état	Relation	Calcul de la pression de bulle et de rosée	Calcul des propriétés résiduelles	Calcul des propriétés thermodynamiques à l'état de gaz parfait		Calcul des propriétés thermodynamiques
					Capacités thermiques	propriétés thermodynamiques à l'état de gaz parfait	
R407C	Soave-Redlich-Kwong	2.69, 2.75*	Algorithme de calcul de l'équilibre liquide-vapeur	3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Peng-Robinson1	2.76, 2.82*		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Peng-Robinson2	2.76, 2.82**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Peng-Robinson-Stryjek-Vera	2.105,2.111**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Patel-Teja	2.96, 2.104***		3.7, 3.13	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Lee-Kesler	2.117,2.124****		3.14, 3.17	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49

R410A	Soave-Redlich-Kwong	2.69, 2.75*	Algorithme de calcul de l'équilibre liquide-vapeur	3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Peng-Robinson1	2.76, 2.82*		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Peng-Robinson2	2.76, 2.82**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Peng-Robinson-Stryjek-Vera	2.105,2.111**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Patel-Teja	2.96, 2.104***		3.7, 3.13	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Lee-Kesler	2.117,2.124****		3.14, 3.17	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
R404A	Soave-Redlich-Kwong	2.69, 2.75*	Algorithme de calcul de l'équilibre liquide-vapeur	3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Peng-Robinson1	2.76, 2.82*		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Peng-Robinson2	2.76, 2.82**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Peng-Robinson-Stryjek-Vera	2.105,2.111**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Patel-Teja	2.96, 2.104***		3.7, 3.13	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
	Lee-Kesler	2.117,2.124****		3.14, 3.17	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.46...2.49
R507	Soave-Redlich-Kwong	2.69, 2.75*	Algorithme de calcul de l'équilibre liquide-vapeur	3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Peng-Robinson1	2.76, 2.82*		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Peng-Robinson2	2.76, 2.82**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Peng-Robinson-Stryjek-Vera	2.105,2.111**		3.1, 3.3	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Patel-Teja	2.96, 2.104***		3.7, 3.13	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45
	Lee-Kesler	2.117,2.124****		3.14, 3.17	3.36, 3.38	3.32,3.35	2.42...2.45



**ANNEXE 1**

**PROGRAMME DE CALCUL DES PROPRIETES  
THERMODYNAMIQUES DES MELANGES DE FLUIDES  
FRIGORIGENES  
(LANGAGE DE PROGRAMMATION FORTRAN)**

## **ANNEXE 2**

# **PARAMETRES DES RELATIONS UTILIUSEES DANS LA MODELISATION DES MELANGES DE FLUIDES FRIGORIGENES**

## ANNEXE 3

### SOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION CUBIQUE

#### SOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION CUBIQUE

En général, l'équation cubique peut être écrite sous la forme :

$$C_1x^3 + C_2x^2 + C_3x + C_4 = 0 \quad (1)$$

où,  $x^3 + px^2 + qx + r = 0$  (2)

où,

$$p = \frac{C_2}{C_1}, \quad q = \frac{C_3}{C_1}, \quad r = \frac{C_4}{C_1} \quad (3)$$

Le terme quadratique dans l'équation (2) peut être éliminé comme suit :

Soit,  $x = y - \frac{p}{3}$  (4)

$$A = \frac{1}{3}(3q - p^2) \quad (5)$$

$$B = \frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r) \quad (6)$$

D'où,  $y^3 + Ay + B = 0$  (7)

La solution de l'équation (7) dépend du signe du discriminant :

$$D = \frac{A^3}{27} + \frac{B^2}{4} \quad (8)$$

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 :

$$y_1 = M + N \quad (9)$$

Où 
$$M = \left( -\frac{B}{2} + \sqrt{D} \right)^{1/3} \quad (10)$$

$$N = \left( -\frac{B}{2} - \sqrt{D} \right)^{1/3} \quad (11)$$

Les deux racines imaginaires sont données par :

$$y_1 = -\frac{1}{2}(M + N) + \frac{\sqrt{3}}{2}(M - N) \times i \quad (12)$$

$$y_1 = -\frac{1}{2}(M + N) - \frac{\sqrt{3}}{2}(M - N) \times i \quad (13)$$

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 :

$$y_1 = M + N \quad (14)$$

$$y_2 = y_3 = -\frac{1}{2}(M + N) \quad (15)$$

Cas 3 : Pour  $D < 0$ , il y a trois racines distinctes, des racines réelles données par la fonction trigonométrique suivante :

$$y_i = 2 \cdot \left( \sqrt{-\frac{A}{2}} \right) \cos(f + 120.k) \quad (16)$$

où,  $i=1,2$ , ou  $3$ ,  $k=0,1$ , ou  $2$ , et,

$$f = \cos^{-1} \pm \left[ \sqrt{\frac{B^2}{4} - \frac{A^3}{27}} \right] \quad (17)$$

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 :

$$x_i = y_i - \frac{P}{3}$$

## 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; R404A; R507.

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: SRK+MHV1, PR+MHV1, PR+WS, PRSV+WS, Lee-Keler+LK mixing rules, PT+ classic mixing rules, etc) with those obtained from CoolPack software.

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, saturation curves.

## Résumé

Cette thèse traite les propriétés volumétriques et 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, R404A, R507.

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 : SRK+MHV1, PR+MHV1, PR+WS, PRSV+WS, méthode de Lee-Keler+règle de LK, PT+règles de mélange classiques, etc.) à celles obtenue à partir du logiciel CoolPack. 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 المد كره تعالج الخصائص الحجميه و الترموديناميكه لبعض موانع التبريد الممزوجة الاكثر استعمالا حاليا في مجال التبريد و التكييف. هذه الموانع هي. R407C, R410A, R404A, R507.

لقد سمح لنا البرنامج المكتوب بلغه ال(Fortran) بمقارنه الخصائص الترموديناميكه و الحجميه لهذه الموانع الممزوجة و المحصل عليها عن طريق بعض المعادلات و النماذج الرياضيه باستعمال بعض قواعد المزج(المعادلات التكميبيه : PT+règles de mélange classiques SRK+MHV1, PR+MHV1, PR+WS, PRSV+WS و المعادلات الخاصه (Lee و règle de LK +Kesler) مع تلك المحصل عليها عن طريق البرنامج الحاسوبي (CoolPack).

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, خصائص حجميه, قواعد المزج, خصائص ترموديناميكه, سائل تحت الضغط, بخار ساخن, منحنيات التشبع.