

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret
Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie Mécanique
Laboratoire de Recherche des Technologies Industrielles

MÉMOIRE

pour obtenir le Diplôme de
Magister

Spécialité : Génie Mécanique
Option : Conversion d'Énergie

Thème

Élaboration d'un Programme pour le Calcul des Paramètres
Thermodynamiques et Énergétiques des Nouveaux Fluides
Frigorigènes et Application au Calcul des Cycles Frigorifiques

Présenté par :
Monsieur Farid BELFODIL

Soutenu le : ... / ... / 2007

Devant le jury :

MM.

HAOUZI Ahmed	Professeur	Université de Tiaret	Président
BELARBI Habib	Professeur	Université de Tiaret	Examineur
ABED Belkacem	M. de Conférences	Université de Tiaret	Examineur
BOUADJELANE Mohamed	Chargé de Cours	Université de Mostaganem	Examineur
ASNOUN Ahmed	M. de Conférences	Université de Tiaret	Rapporteur

Année universitaire 2006 – 2007

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Recherche des Technologies Industrielles de l'Université de Tiaret, dirigé par Monsieur K. HADDOUCHE, Maître de Conférences à l'Université de Tiaret, je tiens tout d'abord à lui exprimer ma profonde gratitude, qui depuis l'ouverture du Magister était présent à me soutenir. Je le remercie profondément pour sa disponibilité et pour ses conseils et ses encouragements.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A. ASNOUN, Maître de Conférences à l'Université de Tiaret, de m'avoir proposé ce thème, encadré et conseillé tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur A. HAOUZI, Professeur à l'Université de Tiaret, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Je suis particulièrement touché par l'accord de Monsieur H. BELARBI, Professeur à l'Université de Tiaret, d'examiner mon travail, je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie Messieurs B. ABED et M. BOUADJLANE, respectivement Maître de Conférences à l'Université de Tiaret et Chargé de Cours à l'Université de Mostaganem, d'avoir acceptés d'examiner le présent travail.

Encore, je remercie Messieurs K. HADDOUCHE et N. SAD CHEMLOUL, Chargé de Cours à l'Université de Tiaret, de l'honneur qu'ils m'ont fait d'être parmi nous au cours de la soutenance.

J'exprime mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel du département de Génie Mécanique, et aux enseignants qui ont assuré notre formation de Post-graduation.

Je remercie mes amis de ce magister, avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables au cours de l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail, ils m'ont manifesté leur soutien et m'ont toujours encouragé à aller au devant.

Un clin d'œil chaleureux, exprimant de la gratitude, de l'estime et de l'amitié à K. MOSTEFA, Magister en Génie Mécanique de l'Université de Tiaret. Je te remercie pour ton aide précieuse et ton soutien le long de la réalisation de ce mémoire.

Je ne saurais terminer cette énumération de remerciements sans y associer toute personne du département de Génie Mécanique, en particulier ou de l'université de Tiaret, en général ou tout ami ou proche pour son encouragement ou pour quelque contribution qui m'a apportée.

DÉDICACES

À mes chers parents;

À mes sœurs et frères;

À mes nièces et neveux;

À mes amis et collègues;

Le présent travail est particulièrement dédié à la mémoire de ma grand-mère et de ma nièce Fatima.

Table des Matières

Remerciements	I
Dédicaces	II
Table des matières	III
Nomenclature	VI
Résumé en langues arabe, française et anglaise	VIII

Introduction générale	01
------------------------------	----

Chapitre 1	Choix des fluides frigorigènes
-------------------	---------------------------------------

1. Introduction	04
2. Critères de choix des fluides frigorigènes	04
2.1 L'impact environnemental	07
2.2 L'impact énergétique	09
2.3 La sécurité d'usage	13
2.4 Les contraintes techniques	15
2.5 Le coût	15
3. Domaines d'utilisation des fluides frigorigènes	15
3.1 Quelques fluides frigorigènes	15
3.2 Les choix actuel des constructeurs	17
3.3 Les tendances futures	20
4. Conclusion	22

Chapitre 2	Changement de phases d'un corps pur
-------------------	--

1. Introduction	25
2. Principe de fonctionnement d'une installation frigorifique	25
3. Transitions de phase	26
3.1 Diagramme p-T	26
3.2 Equilibre entre deux phases	27
3.3 Construction de Maxwell	28
3.4 Vaporisation d'un liquide et liquéfaction d'un gaz	29
3.5 Changement de phase à pression constante	30
3.6 Le diagramme p-v de Clapeyron	32
4. Etude de la vapeur humide	33
4.1 Valeur massique d'une grandeur extensive de la vapeur humide	34
4.2 Chaleur latente de vaporisation	36
5. Potentiels thermodynamiques	38
5.1 Relations de Maxwell	38
5.2 Relations de Clapeyron	39
5.3 Calcul de l'énergie interne	39
5.4 Calcul de l'enthalpie	41
5.5 Calcul de l'entropie explicite en volume massique	42
5.6 Calcul de l'entropie explicite en pression	42

Chapitre 5 :	Résultats et interprétations
1. Introduction	101
2. Sur la courbe de saturation	101
2.1 Par incréments de la température	101
2.2 Par incrément de la pression	107
3. Dans la zone de la vapeur surchauffée	108
4. Conclusion	112
Conclusion générale et perspectives	114
Bibliographie	116
Liste des Tableaux et Figures	119
Annexes	
Annexe A : Corrélations et leurs constantes du R134a d'après Ekroth [28] et Klea [41]	123
Annexe B : Organigramme du calcul des propriétés thermodynamiques du R134a	128
Annexe C : Table de saturation du R134a	130
Annexe D : Table de la vapeur surchauffée du R134a	137

Nomenclature

C	Capacité calorifique massique	(kj/kg.K)
h	Enthalpie massique	(kj/kg)
Δh	Variation d'enthalpie massique	(kj/kg)
m	Masse	(kg)
M	Masse molaire	(kg/mol)
p	Pression de vapeur saturante	(bar)
r	Constante massique des gaz	(kj/kg.K)
s	Entropie massique	(kj/kg.K)
Δs	Variation d'entropie massique	(kj/kg.K)
T	Température	(K)
u	Energie interne massique	(kj/kg)
g	Enthalpie libre massique	(kj/kg)
f	Energie libre massique	(kj/kg)
v	Volume massique	(m ³ /kg)
V	Volume	(m ³)
W	Travail	(kj)
x	Titre de vapeur	(-)
Z	Facteur de compressibilité : pV/RT	(mol)
Q	Chaleur échangée	(kj)
L_v	Chaleur latente de vaporisation	(kj)
\log	Logarithme décimal	
\ln	Logarithme népérien	
\triangleq	Egal par définition	

Lettres grecques

α	Coefficient de dilatation isobare : $(\partial v/\partial T)_p/v$	(-)
β	Coefficient de compressibilité isotherme : $(\partial p/\partial T)_T/\rho$	(-)
δ	Rapport : C_p/C_v	(-)
λ	Conductivité thermique	(W/m.K)
η	Viscosité thermique	(cP)

φ	Potentiel d'interaction	(-)
ρ	Masse volumique	(kg/m^3)
ω	Facteur acentrique	(-)
μ	Vitesse du son	(m/s)
σ	Tension superficielle	(mN/m)

Indices

c	Etat critique thermodynamique
r	Grandeur réduite
$réf$	Relatif à un état de référence
sat	Relatif à un état de saturation
v	Vapeur
liq	Liquide
gaz	Gaz
rev	Réversible
eb	Ebullition

Exposants

'	Liquide saturé
''	Vapeur saturée
0	Relatif à l'état idéal

ملخص :

بعد إلقاء نظرة على ميادين استعمال و معايير اختيار سوائل التبريد و كذا مبدأ آلات التبريد بضغط البخار، نستحضر المعادلات و الارتباطات الأكثر استعمالا في المجال الحراري و نذكر بالعلاقات الكلاسيكية في ميدان الحركة الحرارية و التي من بين ما تسمح، حساب درجة القصور الحراري، المحتوى الحراري في وحدة الكتلة و طاقة الحرارة الكتلية الخاصة لكي نبرمج هذه النماذج في الحاسوب باستعمال طرق رقمية من بينها طريقة القاطعة.

استحضار وسائل رياضياتية و رقمية سمحوا لنا تصور برنامج إعلام آلي بالفورتران يحسب خصائص علم الحركة الحرارية لسوائل التبريد الأكثر استعمالا ألا و هو R134a

الكلمات المفتاحية :

التقييم الحراري - سوائل حقيقية - تغيير الحالة - شبكة تبريد - تدفق سائل-بخار.

Résumé :

Après avoir passé en revue les domaines d'utilisation et les critères de choix des fluides frigorigènes, ainsi que le principe des machines frigorifiques à compression de vapeur, nous évoquons les équations d'état et les corrélations les plus utilisées en génie thermique, nous rappelons les relations classiques de thermodynamique qui permettent de calculer entre autres les paramètres entropie, enthalpie et chaleurs massiques. Pour implanter ces modèles sur micro-ordinateur, nous mettons alors au point des méthodes numériques telles que la méthode de la sécante

La mise en place de ces moyens mathématiques et numériques, nous a permis de concevoir un programme dans le langage Fortran, calculant les propriétés d'état thermodynamiques du fluide frigorigène parmi les plus utilisés actuellement qui est le R134a.

Mots-clés :

Modélisation thermodynamique, fluides réels, changement de phase, installation frigorifique, écoulement liquide-vapeur.

ABSTRACT:

After having reviewed the fields of application and the selection criteria of the refrigerants, as well as the principle of the refrigerating machines with vapor compression, we evoke the equations of state and the correlations most usually used in thermal genius, we point out the traditional relations of thermodynamics which make it possible to calculate parameters like the entropy, the enthalpy and the specific heat. To establish these models on microcomputer, we then develop numerical methods such as the method of the secant.

The installation of this average mathematics and numerical enabled us to conceive a program in language Fortran, calculating the thermodynamic properties of state of the refrigerant among currently most used which is R134a.

Key words:

Thermodynamic modeling, real fluids, phase shift, cold store, flow liquid-steamer.

INTRODUCTION GENERALE

Avec l'avènement de l'ère industrielle au 19^{ème} siècle, l'industrie du froid a pris une dimension socio-économique très importante. Depuis, les domaines d'utilisation des techniques du froid ne cessaient de se diversifier touchant ainsi beaucoup de secteurs comme ceux de l'agro-alimentaire, le transport des denrées alimentaires, le conditionnement de l'air, les applications médicales et autres. A partir de là, sont nés de nouveaux besoins de connaissance dans le domaine des transferts énergétiques. La thermodynamique, qui pose les principes fondamentaux gouvernant ces transferts, doit disposer, pour pouvoir être appliquée, de modèles reflétant les propriétés d'état des corps utilisés lors d'une transformation énergétique. À ce titre, l'équation d'état revêt une importance particulière. Le modèle du Gaz Parfait, établi au début du 19^{ème} siècle, reste encore aujourd'hui un modèle de référence en ce sens qu'il permet de fixer les limites de comportement des gaz réels lorsque leurs pressions sont faibles.

De nombreuses recherches ont été menées depuis pour tenter de mieux comprendre et donc mieux prévoir le comportement thermodynamique des fluides à l'équilibre. Ces recherches ont généralement débouché sur des modèles d'état qui tentent d'élargir le domaine d'applicabilité à une grande majorité de corps et à une plus grande plage de pression et température.

D'autre part, il faut souligner que les fluides frigorigènes connaissent un regain d'intérêt suite au protocole de Montréal (1987) qui impose la suppression des CFC supposés détruire la couche d'ozone, alors qu'une recherche active de fluides de substitution est poursuivie. Le premier chapitre sera donc consacré aux critères de choix et les domaines d'utilisation de ces fluides. Par ailleurs, et au chapitre 2 on passera en revue les changements de phases des corps purs pour mieux comprendre les différentes évolutions qui nous montrent la variation des différents paramètres régissant une transformation thermodynamique.

Dans le chapitre 3, nous passerons tout d'abord en revue, la bibliographie des équations d'état les plus couramment appliquées en génie thermique. En plus de l'équation d'état, il est généralement nécessaire de connaître des relations qui expriment d'autres propriétés caractéristiques du fluide, telles que le volume massique du liquide saturant, pression de vapeur saturante, capacité calorifique à l'état idéal. Ces relations, associées à l'équation d'état, permettront alors de calculer les paramètres essentiels que sont l'enthalpie, l'entropie, la capacité calorifique,...etc. Nous rappellerons les relations classiques de thermodynamique qui conduisent

au calcul de ces dernières.

L'implantation de ces relations calculant les propriétés thermodynamiques des fluides sur micro-ordinateur sera développée au chapitre 4. Notre intérêt s'étant porté particulièrement sur le fluide frigorigène R134a, on montre alors quelles sont les relations analytiques que nous obtenons à partir de modèles d'état réputés, les plus précis pour les représenter. Des méthodes numériques d'inversion de certaines de ces relations sont souvent nécessaires pour calculer toutes les propriétés qui peuvent nous intéresser. Nous verrons alors quelles méthodes classiques d'inversion il est possible d'appliquer. L'ensemble de ces relations va nous permettre d'élaborer un programme dans le langage Fortran, constituant un noyau de calcul qui peut être utilisé et développé ultérieurement.

1. INTRODUCTION

La production du froid est nécessaire à l'élaboration et à la conservation de certains produits, notamment alimentaires, pharmaceutiques et chimiques. Les fluides frigorigènes sont des substances utilisées dans une installation frigorifique en vue d'absorber la chaleur du milieu à refroidir par l'intermédiaire d'un cycle thermodynamique.

Après le remplacement des CFC (CHLOROFLUOROCARBONE), puis des HCFC (HYDROCHLOROFLUOROCARBONE) par les HFC (HYDROFLUOROCARBONE), ces derniers pourraient bien être remplacés par d'autres fluides frigorigènes dits "naturels" comme les HC (HYDROCARBONE), le CO₂ ou encore l'ammoniac. Ces derniers possèdent toutefois des propriétés particulières qui, pour le moment, freinent leur développement : les hydrocarbures sont inflammables, l'ammoniac est toxique et le CO₂ doit être comprimé à une pression très élevée.

De nos jours, seuls les HFC sont habilités : se sont les substituts des CFC et HCFC. En Europe, depuis Octobre de l'an 2000 la production et l'utilisation des CFC sont interdites, elles le seront pour les HCFC à partir de Janvier de l'an 2015 et dont la production est actuellement limitée.

Il existe différents types de fluides frigorigènes sur le marché. Par la suite, on citera les critères de choix de ces fluides ainsi que leurs utilisations différentes.

2. CRITERES DE CHOIX DES FLUIDES FRIGORIGENES

Le système de réfrigération par cycle de compression de vapeur est constitué par l'évaporateur, le détendeur, le compresseur et le condenseur. Ces organes ont pour rôle de faciliter les changements d'état du fluide frigorigène et de le mettre en mouvement. L'eau peut être utilisée comme fluides frigorigène mais ses propriétés physiques ne sont pas toujours satisfaisantes, en particulier son point de fusion (273.16 K sous 1 atmosphère).

Il existe plusieurs familles de fluides frigorigènes, tableau 1.1 :

Fluide frigorigène	Nomenclature d'après ISO	Formule chimique	Fluide frigorigène	Nomenclature d'après ISO	Formule chimique
Air	R729	-	Argon	R740	Ar
Eau	718	H ₂ O	Hexafluorure sulfuré	R846	SF ₆
Dioxyde de carbone	R744	CO ₂	Méthane	R50	CH ₄
Ammoniac	R717	NH ₃	Ethane	R170	C ₂ H ₆
Dioxyde de soufre	R764	SO ₂	propane	R290	C ₃ H ₈
Hydrogène	R702	H ₂	Butane	R600	C ₄ H ₁₀
Hélium	R704	He	Isobutane	R600a	CH(CH ₃) ₃
Néon	R720	Ne	Ethylène	R1150	C ₂ H ₄
Azote	R728	N ₂	Propylène	R1270	C ₃ H ₆
Oxygène	R732	O ₂			

Tableau 1.1 : Nom, nomenclature et formule chimique de quelques réfrigérants naturels [1].

Les fluides frigorigènes (R_{WXYZS}) sont identifiés par une numérotation qui est définie par le standard ASHRAE 34 et par la norme internationale ISO 817 :

Nomenclature	Appellation courante	R12	R134a	R1270
	Appellation pour la détermination de la formule	R0012	R0134a	R1270
W = Nombre d'insaturation Carbone = Carbone (C = C)	C = C Double liaison	0	0	1
X = Nombre de Carbone - 1	Nombre d'atomes de Carbone C = X + 1	1	2	3
Y = Nombre d'Hydrogène + 1	Nombre d'atomes d'Hydrogène H = Y - 1	0	2	6
Z = Nombre de Fluor	Nombre d'atomes de Fluor F = Z	2	4	0
	Nombre d'atomes de Chlore Cl	2	0	0
	Formule chimique	C Cl ₂ F ₂	C ₂ H ₂ F ₄	CH ₃ CH=CH ₂
Asymétrie S = a ou b	Symétrie de la molécule	Symétrique	Asymétrique	Symétrique

Tableau 1.2 : Identification des fluides frigorigènes [1].

nCl : nombre d'atomes de chlore (nCl=2nC+2 - nH - nF)

RC_{XYZ} : désigne les hydrocarbures cycliques halogénés (Perfluorocarbures).

Rl_{XYZ} : désigne les alcènes.

Les indices *a, b, c, d, e, f* différencient les isomères de position de dérivées du propane. La première lettre caractérise les groupements d'atome sur le carbone central. Il est adopté la convention suivante :

a pour -CCL₂-, *b* pour -CCIF-, *c* pour -CF₂-, *d* pour -CCIH-, *e* pour -CFH-, *f* pour -CH₂-.

La seconde lettre exprime la symétrie du composé. Elle est caractérisée en faisant la somme des masses des atomes attachés au premier carbone et la somme des masses attachées au dernier carbone. Si la différence est très faible voir nulle, on a un composé symétrique et nous lui attribuons la lettre *a*. Aux composés de dissymétrie croissante on attribue les lettres *b, c ...etc.*

La série 400 est attribuée aux mélanges non azéotropiques ; des fluides qui présentent un glissement de température plus ou moins important selon le mélange. Les numérotations sont chronologiques dans l'ordre d'acceptation du fluide frigorigène par l'ASHRAE : R401A ; R402A ; R403B ; R404A ; R407C ; R408A ; R409A ; R410A ;

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).

R407A: R32/R125/R134a 20/40/40 (%)

R407B: R32/R125/R134a 10/70/20 (%)

R407C: R32/R125/R134a 23/25 /52 (%)

La série 500 est attribuée aux mélanges azéotropiques : R502 ; R507, absence de glissement de température pour une composition bien précise du mélange.

La série 600 est attribuée aux composés organiques divers, exemple :

Hydrocarbures : R600 (butane) ; R600a (iso butane)

Composés oxygénés : R610 (éthyle éther) ; R611 (méthyle formate)

Composés sulfurés: R620 (réservé pour une future attribution)

Composés azotés : R630 (méthyle amine) ; R631 (éthyle amine)

La série 700 est attribuée aux composés inorganiques. Pour obtenir le numéro d'identification, on ajoute la masse molaire à 700, exemple : R717 (NH₃, masse molaire 17 g/mol).

Les fluides frigorigènes ont pour rôle d'assurer les transferts thermiques entre l'évaporateur et le condenseur. Pour cela il faut considérer l'impact de ces fluides sous différents aspects.

- **L'impact environnemental**
- **L'impact énergétique (ou qualité thermodynamique)**
- **La sécurité d'usage**
- **Les contraintes techniques**
- **Le coût**

2.1 L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL

2.1.1 Destruction de la couche d'ozone

Depuis 1985, la communauté internationale a pris conscience du rôle de destruction de l'ozone stratosphérique par les molécules chlorées. Le potentiel de destruction de l'ozone stratosphérique est mesuré par sa valeur ODP (Ozone Depleting Potential), conventionnellement rapportée au R11.

Les fluides frigorigènes qui couvraient alors 90 % du marché étaient le R11, le R12, le R22 et le R502. Les 10 % restants correspondaient à l'utilisation de l'ammoniac, principalement dans les industries agroalimentaires [1].

Suite au Protocole de Montréal, trois d'entre eux sont interdits depuis 1995 : le R11, le R12 et le R502. Ce sont les CFC. Les HCFC, dont tout particulièrement le R22 utilisé en climatisation, sont provisoirement tolérés dans certaines régions mais leur interdiction se rapproche.

Depuis 1990 est apparue une nouvelle famille : les HFC, fluides purement fluorés, dont le R134a est le plus connu.

Le tableau 1.3 met bien en évidence le fait que les HFC sont en sursis. Et pourtant, il semble peu probable qu'à l'échelle mondiale, les HFC puissent disparaître rapidement, suite aux contraintes de sécurité associées aux : propane et butane (inflammabilité) et à l'ammoniac (toxicité). Et parcequ'aucune molécule chimique simple présentant l'ensemble des caractéristiques souhaitables n'est actuellement disponible...

	ODP	GWP		ODP	GWP
CFC (interdits)			Mélanges de HCFC		
R11	1	4 000	R404A	0	3 260
R12	0,8	8 500	R407C	0	1 530
R502	0,2	5 490	R410A	0	1 730
HCFC (toléré)			Mélanges à base R22		
R22	0,04	1 700	R408A	0,7	2 650
HFC (corps purs)					
R134a	0	1 300	Propane / Butane	0	20
R125	0	2 800	Ammoniac	0	<1
R143a	0	3 800	CO ₂	0	1

Tableau 1.3 : ODP et GWP de quelques réfrigérants [2].

2.1.2 Renforcement de l'effet de serre

Au sommet de Kyoto, c'est la contribution à l'effet de serre des fluides qui est cette fois mise en cause. Si le Protocole de Kyoto n'impose pas l'arrêt de ces nouvelles HFC, toute substance chimique présentant un GWP élevé est considéré comme nocive pour l'environnement. Une des options est de ne pas l'utiliser.

Le Global Warning Potential exprime le potentiel de réchauffement d'un gaz à effet de serre comparé à celui du dioxyde de carbone, il est en fonction de deux paramètres : la durée de présence atmosphérique de la substance concernée et ses caractéristiques radiatives. Le GWP absolu s'exprime en Watt/an par m² par ppm. En général les industriels utilisent le GWP relatif par rapport à celui du CO₂ qui est fixé à un. Le tableau 1.4 montre quelques valeurs de GWP relatifs.

Dioxyde de carbone (CO ₂)	1
Méthane	21
Oxyde nitreux (N ₂ O)	310
ODS	De 100 à 8000
HFC	De 140 à 11700
PFC	De 6500 à 9200
Hexafluorure de soufre (SF ₆)	23900

Tableau 1.4 : Valeurs de GWP relatifs [2].

ODS : Ozone Depleting Substances ;
 PFC : PerFluoroCarbons.

L'effet de serre est donc le réchauffement de la l'atmosphère sous l'effet des rayons solaires en présence de certains gaz. Si le GWP permet de mesurer le potentiel d'un gaz à effet de serre, il est important aussi de prendre en considération la durée de vie du gaz dans l'atmosphère (DPA) et ses quantités produites. Par exemple le CO₂ qui a un GWP faible à une durée de vie de plus de cinq siècles dans l'atmosphère, alors qu'un réfrigérant en n'a qu'une durée de vie de 20 ans maximum. C'est pourquoi, le GWP n'est pas le seul indice à prendre en compte pour mesurer l'impact d'un gaz sur l'environnement.

Les quantités émises sont aussi un facteur important. Le tableau 1.5 indique quelques quantités de gaz à effet de serre émises :

Dioxyde de carbone (CO ₂)	30.800.000.000
Méthane	350.000.000
Oxyde nitreux (N ₂ O)	11.000.000
ODS	600.000
HFC	140.000
PFC	20.000
Hexafluorure de soufre (SF ₆)	6.000

Tableau 1.5 : Gaz à effet de serre, émissions en l'an 2000 en tonne [2].

Ainsi le CO₂ s'avère être le principal responsable de l'effet de serre. En effet, pour mesurer l'impact d'un gaz sur le climat, il convient de prendre en considération l'indice GWP et de le multiplier par les quantités produites.

2.2 L'IMPACT ENERGETIQUE

2.2.1 Les qualités thermodynamiques

Par ses propriétés thermodynamiques, le fluide frigorigène influence la consommation énergétique de la machine frigorifique. Pour illustrer ce point, nous reprenons ci-dessous les résultats d'une étude comparative entre cinq fluides différents, utilisés dans une même machine, avec les mêmes conditions de fonctionnement [1].

Dans chaque cas, l'objectif est de produire une puissance frigorifique de 100 kW.

	NH₃	R134a	R22	Propane	R404A
Puissance effective sur l'arbre [kW]	30,7	30,9	32,1	33,1	35,1
Coefficient de performance frigorifique	3,26	3,24	3,12	3,03	2,85
Débit volumique balayé dans le compresseur [m ³ /h]	239	392	224	250	217
Débit volumique du liquide frigorigène [m ³ /h]	0,53	1,91	1,75	2,42	2,70
Température de refoulement de la compression réelle adiabatique [°C]	156	60	87	63	59

Tableau 1.6 : Résultats d'une étude comparative sur l'efficacité énergétique [1].

On constate que le groupe au R404A consomme 14 % de plus que le groupe à l'ammoniac. La machine équipée de propane n'est pas très performante non plus.

Le R134a est très performant sur le plan énergétique. Par contre, le débit volumique balayé par le compresseur est nettement plus élevé, ce qui va augmenter la taille du compresseur et des conduites d'aspiration (coût d'investissement plus élevé).

L'ammoniac présente un très faible débit volumique de liquide frigorigène et donc un faible diamètre de la conduite de liquide.

Reprenons les chiffres du COP frigorifique en partant d'une référence 100 pour le R22 :

	NH₃	R134a	R22	propane	R404A
Coefficient de performance frigorifique	3,26	3,24	3,12	3,03	2,85
Si le R22 est pris en référence 100 :	105	104	100	97	91

Des résultats similaires ressortent d'une autre étude relatée par l'ASHRAE, avec comme différence notable un coefficient 99 pour le R404A. Il faut dire que ce genre d'étude est fonction des options choisies : prendre la même machine frigorifique et changer juste le fluide, ou optimiser tous les composants en fonction des caractéristiques de chaque fluide pour produire la même puissance. Cette deuxième étude fournit les coefficients pour d'autres fluides : R410A : 99 ; R407C : 95

A noter que les débits demandés par le R407C sont, à 1 % près, identiques à ceux du R22 : il a justement été conçu comme fluide de remplacement. Il est malheureusement zéotrope et présente donc, un glissement de température lors du changement d'état (un "glide") de 7,2 °C, ce qui lui fait perdre 5 % de rendement énergétique.

2.2.2 Les contraintes thermodynamiques

Les contraintes thermodynamiques pour le choix des fluides frigorigènes proviennent essentiellement des niveaux des températures d'évaporation et de condensation associés à une application particulière. Ces fluides à changement de phase présentent une efficacité énergétique maximale lorsque :

- la pression de condensation se situe entre 50 et 85 % de la pression critique ;
- la pression d'évaporation se situe entre 5 et 15 % de la pression critique.

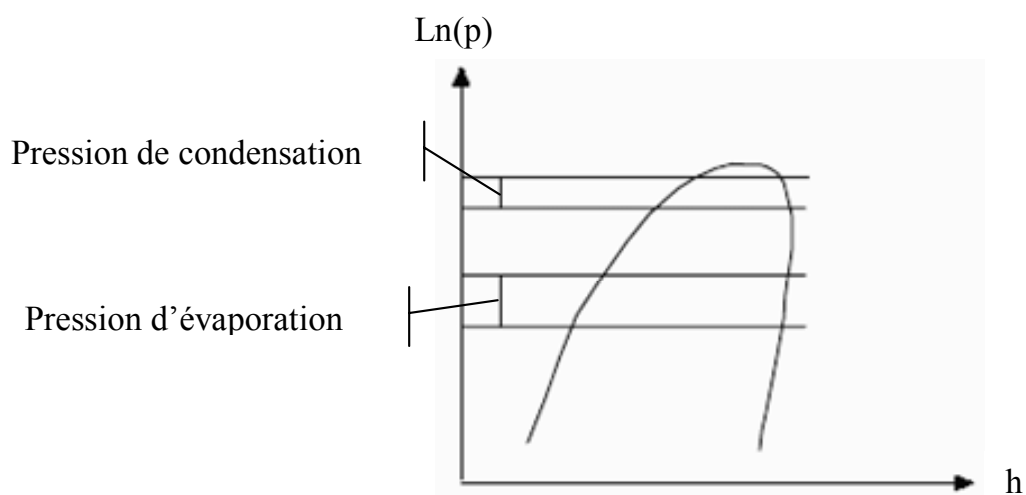


Figure 1.1 : Zones d'efficacité maximale pour l'évaporation et la condensation [1].

Les zones d'efficacité maximales (figure 1.1) peuvent être légèrement différentes d'un fluide à l'autre, mais le respect de ces contraintes permet de trouver les fluides les mieux adaptés à une application donnée. Il reste cependant plusieurs degrés de liberté ou (plusieurs contraintes supplémentaires) selon les composants constituant un équipement frigorifique. Des équipements identiques quant à leur usage peuvent donc être développés avec des fluides différents. La pression et la température critiques d'un fluide vont déterminer sa zone d'application, même si ces critères ne sont pas suffisants.

D'autres choix associés aux propriétés thermodynamiques, prennent en compte les spécificités des applications. Deux exemples éclairent ces considérations.

Exemple 1 – Intérêt du R134a

Ce fluide a remplacé le R12 dans deux applications : le froid domestique et la climatisation automobile. Au niveau mondial, le rapport du Comité des Options Techniques (TOC) [2] établit que plus de 92 % des équipements neufs en froid domestique sont chargés avec du R134a, et donc 8 % correspondent à la production des équipements fonctionnant à l'isobutane.

Depuis 1994, 100 % des équipements de climatisation automobile neufs fonctionnent au R134a. La plupart des nouveaux conteneurs frigorifiques aussi. Ceux qui ne fonctionnent pas avec des HFC continuent à fonctionner soit avec du R22, soit avec des mélanges à base de R22. Dans un certain nombre de petits équipements de froid commercial, le R134a a aussi essentiellement remplacé le R12.

Exemple 2 - Intérêt du R410A

Ce fluide est au contraire un frigorigène qualifié haute pression. A l'aspiration, la pression est de 8 bar pour une température de saturation de 2 °C et de 31 bar 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 les matériels extrêmement compacts que sont les systèmes de climatisation individuels dits « Split Systems ».

Les propriétés thermodynamiques définissent donc un certain nombre de contraintes impliquant des impacts directs en terme de coût. Selon la nature de l'application, la puissance, ...etc. L'analyse multi critères des constructeurs de matériels, intègre les propriétés thermodynamiques dans une conception globale de l'équipement.

Alors, en froid commercial, le remplacement du R502 s'est fait de manière préférentielle par du R404A dans les équipements neufs. Dans de nombreuses applications où il est encore possible d'utiliser le R22, les choix ne sont pas encore définitifs et, selon les niveaux de température, le R22 pourra être remplacé soit par du R404A, soit par du R407C, soit par du R410A, voire dans certains cas par du R134a, ce dernier avec l'ammoniac présentent une

performance énergétique meilleure, mais cet avantage n'est pas suffisant que pour conclure sur ce seul critère.

2.3 LA SECURITE D'USAGE

Le fabricant du matériel frigorifique et de climatisation, assume la responsabilité technique de la conception de l'équipement mais aussi la responsabilité juridique en cas d'accident, lorsque cet accident indique que les choix initiaux, comme celui du fluide frigorigène, sont impliqués.

Ce rappel est fait pour aider à différencier les conclusions provenant d'experts, de laboratoires ou d'organisations environnementalistes qui n'ont aucune responsabilité directe sur les conséquences de la conception, de l'exploitation, de la maintenance, ni de la mise au rebut des équipements. Les processus d'évaluation des risques et de fixation des limites d'utilisation de fluides frigorigènes toxiques ou inflammables doivent être connus. Les règles d'élaboration des groupes de normalisation doivent être décrites pour comprendre la nature des conclusions provenant de la mise à jour des normes de sécurité.

De nombreuses études poussées sont en cours sur les aspects :

- Toxicité (par inhalation)
- Action biologique (cancers, malformations des nouveaux-nés)
- Action sur les denrées entreposées en chambre froide
- Inflammabilité

Certains critères sont facilement quantifiables :

- Par la concentration limite d'exposition (exprimée en ppm)
- Par la limite inférieure d'inflammabilité (concentration, en volume, dans l'air sous la pression atmosphérique)

Ce qui a permis de définir un code sécurité [4] :

	NH3	R134a	R22	Propane	Butane	R407C	R404A	R410A
Concentration limite d'exposition (ppm)	25	1 000	1 000	2 500	800	1 000	1 000	1 000
limite inférieure d'inflammabilité (%)	14,8	-	-	2,3	1,9	-	-	-
Code sécurité	B2	A1	A1	A3	A3	A1	A1	A1

Cette classification est identique dans son principe pour les différentes normes (ISO 5149, PR-EN 378, NF E 35-400, ASHRAE 15 et 34). La mise sur le marché de nouveaux fluides suppose que les études de toxicité (ammoniac) et d'inflammabilité (Hydrocarbures) soient préalablement effectuées et entraînent des mesures de sécurité toutes particulières pour leur usage.

Même si une nouvelle norme ISO 817 est en cours de rédaction, l'acceptation des nouveaux fluides frigorigènes intervient au sein d'un seul comité de normalisation au niveau mondial, celui de l'ASHRAE 34 [3].

	Faible toxicité	Haute toxicité	
Inflammable	A3	B3	Limite inférieure d'inflammabilité $\leq 0,10 \text{ kg/m}^3$ ou chaleur de combustion $\geq 19000 \text{ kJ/kg}$
Faiblement inflammable	A2	B2	Limite inférieure d'inflammabilité $> 0,10 \text{ kg/m}^3$ et chaleur de combustion $< 19000 \text{ kJ/kg}$
Non inflammable	A1	B1	Aucune limite inférieure d'inflammabilité
	Aucune toxicité connue pour des concentrations $\leq 400 \text{ ppm}$	Toxique pour des concentrations $> 400 \text{ ppm}$	

Tableau 1.7 : Classement de sécurité des fluides frigorigènes [3].

2.4 LES CONTRAINTES TECHNIQUES

Elles sont nombreuses (niveaux de pression requis, comportement du fluide en présence d'eau, viscosité et donc tendance à fuir de l'enceinte, commodité de détection d'une fuite, ...) et vont influencer l'efficacité et la fiabilité de l'installation. Une des contraintes forte importante est le couple formé par le fluide frigorigène et l'huile de lubrification.

L'élimination des fluides frigorigènes chlorés, bonne chose pour l'ozone stratosphérique, en est une mauvaise pour la lubrification, le chlore étant bénéfique à la présence du film d'huile. L'emploi d'additifs divers dans les huiles a dû y suppléer...

2.5 LE COUT

L'économique est parmi les facteurs impliqués dans le choix des fluides frigorigènes. Le prix au kg du frigorigène est très différent selon qu'il s'agit d'un fluide simple, comme l'ammoniac, ou d'un fluide plus récent et plus complexe comme un mélange de HFC.

Mais le coût du fluide frigorigène rapporté à celui de l'installation se situe entre 1 et 3 %, ce qui reste faible. Et les coûts indirects liés au choix du fluide (dispositifs de sécurité, équipements électriques anti-déflagrant, conception étanche du local technique,...) seront sans doute plus déterminants.

3. DOMAINES D'UTILISATION DES FLUIDES FRIGORIGENES

3.1 QUELQUES FLUIDES FRIGORIGENES

3.1.1 L'eau

C'est un frigorigène parfaitement sûr pour l'homme. Malheureusement, il ne permet pas de produire de basses températures. Il est préférable de l'utiliser pour le froid climatique ou pour les pompes à chaleur à haute température (100 à 300°C) à cause de son point critique qui est très élevé. Cependant, la pression de vapeur de ce fluide est très faible et nécessite des compresseurs pouvant aspirer de grandes quantités d'eau. Ce fluide donc est plus adapté pour la production du froid par absorption.

3.1.2 L'ammoniac

L'ammoniac est l'un des premiers fluides frigorigènes utilisés, d'une part il a toujours donné satisfaction. D'autre part il est dangereux, toxique (forte odeur) pour l'homme, la faune et la flore et il est relativement inflammable, formant des mélanges explosifs avec l'air. L'ammoniac attaque différents matériaux : cuivre, plastique, caoutchoucs ce qui impliquent une utilisation pour des installations frigorifiques de grandes envergures (entrepôts, brasserie,...etc.) ainsi que des applications industrielles où un contrôle rigoureux est exigé.

L'ammoniac est très soluble dans l'eau (33.1% en poids à 20°C), la dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur. L'utilisation de l'ammoniac en tant que réfrigérant nécessiterait une révision complète de la technique industrielle de réfrigération.

3.1.3 Les hydrocarbures (propane ou isobutane)

Les hydrocarbures légers sont également de très bons réfrigérants, l'inconvénient majeur est qu'ils sont très inflammables, potentiellement explosifs et donc dangereux. Leurs utilisations sont limitées voir interdites dans les bâtiments publics et immeubles de grandes hauteurs. Leurs emplois se résument comme fluides frigorigènes de cycles à compression en pétrochimie.

3.1.4 Le dioxyde de carbone

Le R744 (CO₂) peut être utilisé comme un fluide frigorigène malgré sa température critique relativement basse. Les points de fonctionnement de ce fluide sont proches du point critique. Son coût est très faible, présentant l'avantage d'être un fluide naturel. Le dioxyde de carbone a été utilisé pour des installations de réfrigération de la marine et dans l'industrie pour son ininflammabilité (utilisé en mélange avec les HFC comme extincteur). Les excellentes propriétés des transferts thermiques du CO₂ constituent un avantage mais son utilisation est réduite à l'étage basse pression des systèmes en cascade, d'où le nombre limité d'applications industrielles.

3.1.5 Les dérivés halogénés

Ces composés sont non toxiques et ininflammables, peuvent se prêter à un très grand nombre d'applications et présentent des risques minimales même en cas de fuites. De plus, ils sont parfaitement compatibles avec les différentes huiles utilisées pour les compresseurs.

On distingue les HydroFluoroCarbures (HFC), les HydroChloroFluoroCarbures (HCFC), les ChloroFluoroCarbures (CFC).

3.2 LES CHOIX ACTUELS DES CONSTRUCTEURS

3.2.1 Le froid domestique

Le remplacement du R12 par le R134a a commencé dès 1992. Les différences de propriétés thermodynamiques entre le R12 et le R134a, bien que minimales, ont nécessité des développements nouveaux et en particulier l'amélioration des compresseurs hermétiques pour les congélateurs.

La commercialisation du R134a a impliqué un très grand nombre de recherches pour l'élaboration de nouveaux lubrifiants. En effet, le R134a n'étant pas miscible aux huiles minérales ou alkyl benzène, de nouveaux lubrifiants ont été développés, essentiellement les polyolesters (POE). Actuellement, des huiles polyvinylesters (PVE) apparaissent sur le marché.

A partir d'une campagne menée en Allemagne, des hydrocarbures, dont le R-600a (isobutane), ont été proposés comme fluides de remplacement au R12. En effet, malgré leur inflammabilité (raison essentielle de l'arrêt de leur utilisation dans les années 30), ces fluides présentent des propriétés thermodynamiques intéressantes pour être utilisés comme fluides frigorigènes.

Sur la base de cette pression politique et de l'impact des campagnes environnementales en Europe du Nord, des entreprises ont commercialisé des modèles de réfrigérateurs et de congélateurs fonctionnant au R600a. A l'heure actuelle, 30 % du marché européen des réfrigérateurs utilisent des fluides frigorigènes inflammables. Des évolutions possibles de la réglementation européenne associée au Protocole de Kyoto (1997) amèneront peut être un accroissement de l'utilisation du R600a en froid domestique [4].

3.2.2 Le froid commercial

Le froid commercial recouvre une grande variété d'équipements. Les petits équipements avec compresseurs intégrés ont des composants proches de ceux utilisés en froid domestique. Le fluide principalement utilisé est le R134a mais dans certains pays, apparaissent des équipements fonctionnant avec des fluides inflammables.

Pour les installations de petite et moyenne puissances, se situant entre 1 et 10 kW frigorifique, le froid est produit par des unités de condensation. Ce sont des plates-formes comprenant un ou plusieurs compresseurs associés à un condenseur à air et produisant du froid pour un ou plusieurs équipements frigorifiques (petites chambres froides). Ces unités typiques du froid dans les commerces alimentaires, utilisent à l'heure actuelle soit le R134a, soit le R404A.

Dans les supermarchés, le R502 a été dans un premier temps remplacé par des mélanges de transition à base de R22 comme le R402A ou le R408A, et dans les installations neuves il est remplacé par le R404A. Le R22 est encore présent dans les installations en froid positif et il sera remplacé, souvent pour des raisons d'homogénéité d'utilisation de fluides, par du R404A. Dans certains cas, le R134a peut être aussi utilisé.

3.2.3 Les transports frigorifiques

Les fluides principalement utilisés étaient le R12, le R22 et le R502. A l'heure actuelle, le R404A est présent dans la plupart des systèmes, à l'exception des conteneurs frigorifiques qui fonctionnent essentiellement avec du R134a. Des systèmes fonctionnant avec du R410A sont aussi proposés. La Marine marchande a choisi, pour des raisons évidentes de maintenance dans les différents ports du monde, le R410A.

3.2.4 Les procédés agro-alimentaires et d'autres procédés industriels

Les deux fluides principalement utilisés sont l'ammoniac et le R22. Dans un pays comme la France, ces deux fluides se partageaient presque à part égale le nombre d'installations avec un complément d'utilisation pour le R502. Compte tenu de la durée de vie très longue de ces installations et que l'interdiction d'utilisation du R22 ne commençait qu'à partir de l'an 2000, la situation n'a pas profondément évolué. Une double évolution est prévisible, d'une part un

accroissement de l'utilisation de l'ammoniac lorsque les surcoûts seront considérés comme acceptables, d'autre part un passage au R404A pour les installations qui fonctionnaient usuellement avec du R22.

3.2.5 La climatisation air/air

En climatisation air/air, la taille des équipements est très variable et va des Split Systems dont la puissance frigorifique est de 2 kW jusqu'aux unités de toitures (roof-tops) présentant des puissances de 100 à 400 kW. Le fluide utilisé jusqu'à présent est le R22.

Pour les petits équipements, en particulier les Split systems jusqu'à des puissances de 10 kW, le R410A présente l'avantage, à taille identique, d'accroître la puissance frigorifique. Le R407C (un mélange à glissement de température) dispose d'un créneau immédiat pour la reconversion des installations existantes à condition que l'huile soit changée (le lubrifiant de référence pour le R407C est usuellement une huile polyolester (POE) alors que l'huile habituellement utilisée avec le R22 est une alkylbenzène).

Le R134a peut être utilisé dans des installations de grande puissance mais l'accroissement de la taille du compresseur constitue un inconvénient majeur. Au niveau européen aussi bien qu'au niveau mondial, les meilleurs compromis efficacité énergétique/coût sont en cours d'évaluation.

3.2.6 La climatisation dans le secteur automobile

Pour cette application, le passage du R12 au R134a s'est fait à peu près à la même période que pour le froid domestique. Compte tenu de l'internationalité de la production automobile, la plupart des entreprises considèrent qu'un choix homogène au niveau mondial est préférable. Compte tenu du GWP relativement élevé du R134a, plusieurs constructeurs automobiles européens - essentiellement Mercedes et BMW - ont développé des prototypes fonctionnant au CO₂.

Une évaluation annuelle est réalisée sous l'égide de SAE (Society of Automotive Engineers) pour analyser les avantages et inconvénients des trois options techniques disponibles le R134a, le propane et le CO₂. Un accord existe sur le fait que le propane ne peut être utilisé

qu'en système indirect pour des raisons évidentes de sécurité. L'évaluation de ces systèmes porte aussi bien sur l'efficacité énergétique que sur l'impact des émissions des fluides frigorigènes. D'autres aspects, comme les facilités d'entretien, sont aussi pris en compte.

3.3 LES TENDANCES FUTURES

3.3.1 Elargissement de l'utilisation des fluides toxiques et inflammables

Rationnellement, les fluides inflammables peuvent être utilisés dans deux types d'application :

- Dans les applications industrielles où l'utilisation de tels fluides est acceptable du point de vue de la sécurité et n'implique pas de surcoût important. C'est essentiellement le cas dans les raffineries d'hydrocarbures mais aussi dans certaines installations de génie chimique.
- Dans les utilisations où les charges de fluide frigorigène sont très faibles. Selon les pays, cette notion de charge très faible sera certainement fort variable. Dans tous les cas, le surcoût pour une utilisation sûre des fluides frigorigènes inflammables doit rester limité tant que la concurrence ouverte avec les HFC existe.

En dehors de ces deux cas, une option pour les fluides dangereux est le développement de systèmes indirects où le système frigorifique est confiné dans une salle des machines et la fraîcheur est transférée au milieu à refroidir par un circuit à caloporteur (eau glacée, ...). L'acceptabilité sociale de telles salles des machines varie d'un pays à l'autre et reste largement à vérifier. L'ammoniac, fluide toxique, est accepté dans les systèmes industriels car le personnel est prévenu et entraîné pour éviter les effets de panique. Par contre, dans les utilisations commerciales, il ne semble pas plausible de considérer l'évacuation des clients comme une norme de comportement.

3.3.2 Développement de nouvelles molécules et de nouveaux mélanges

Le fluide frigorigène idéal n'existe pas, puisqu'il réside une contradiction profonde entre l'utilisation de molécules à très faible durée atmosphérique et le fait que ces molécules ne soient ni toxiques, ni inflammables. En effet, plus une molécule contient d'hydrogène, plus elle a de facilité à se décomposer vite dans l'atmosphère (ceci est en particulier dû à l'affinité du radical hydroxyle (-OH) et l'hydrogène), et plus le nombre d'atomes d'hydrogène dans une molécule est grand, plus elle est inflammable.

Il existe un nouveau créneau en génie chimique pour le développement de mélanges ou de corps purs qui ne soient ni toxiques, ni inflammables et dont le GWP soit faible. Le R-32 fait déjà l'objet de recherches attentives puisqu'il est le seul HFC dont le GWP est significativement inférieur à 1 000. Il est modérément inflammable et plusieurs sociétés japonaises étudient son utilisation aussi bien en corps pur qu'en mélange.

Des familles de fluides comme les fluoréthers sont à l'étude mais peu de candidats semblent émerger.

3.3.3 Réduction drastique de la charge et confinement du fluide frigorigène

Les progrès les plus spectaculaires et les plus immédiats peuvent être accomplis par la réduction drastique des charges de HFC et dans l'obtention d'un très haut niveau de confinement afin de limiter leur impact sur l'effet de serre additionnel. Selon les applications, il est possible de limiter la charge jusqu'à plus de 80 %.

De nouvelles voies s'ouvrent pour le développement des systèmes de condensation à eau qui permettent à la fois une réduction de la charge de fluide frigorigène et un très faible accroissement de la consommation d'énergie, voire même une amélioration de l'efficacité énergétique lorsque les tours de refroidissement sont utilisables.

D'autre part, pour les applications de climatisation, les systèmes à eau glacée peuvent être utilisés aussi avec un impact quasi nul sur l'accroissement de la consommation d'énergie.

Enfin il est possible, par la décentralisation relative des systèmes de production de froid, de limiter la charge et d'améliorer l'efficacité énergétique. L'évolution des quantités annuelles de

HFC constituera la vérification que la réduction des charges, le confinement et la récupération constituent une politique d'utilisation acceptable des fluides à GWP élevé.

Note explicative : la tendance actuelle est d'aller vers les condenseurs à air pour éviter la complication des tours de refroidissement. Mais l'échange fluide-air se fait moins bien que l'échange fluide-eau, si bien que les surfaces d'échange doivent être plus élevées et donc la contenance en fluide plus importante.

4. CONCLUSION

D'une manière générale, Un système de réfrigération constitué par l'évaporateur, le détendeur, le compresseur, le condenseur, le moteur,...est seulement une unité mécanique dont le rôle est de faciliter le changement d'état du fluide frigorigène, ce qui a pour effet d'absorber de la chaleur à l'évaporateur et d'en rejeter au condenseur. C'est le fluide frigorigène qui accomplit le transfert, ce dernier devrait présenter des qualités :

a) Thermodynamiques :

1. chaleur latente de vaporisation élevée, afin de diminuer le débit massique de fluide frigorigène ;
2. point d'ébullition, sous la pression atmosphérique, suffisamment bas compte tenu des conditions de fonctionnement désirées (température d'évaporation) ;
3. faible rapport de compression, entre les pressions de refoulement et d'aspiration, pour obtenir de bons rendements volumétriques sur les compresseurs ;
4. faible volume massique de la vapeur saturée et production frigorifique volumétrique importante, rendant possible l'utilisation d'un compresseur et de tuyauteries de dimensions réduites ;
5. température critique supérieure aux températures de condensation et température de refoulement faible pour éviter la décomposition du fluide frigorigène ;

b) Techniques :

1. pas d'action sur le lubrifiant employé conjointement avec le fluide ;
2. composition chimique stable dans les conditions de fonctionnement de la machine frigorifique ;
3. pas d'action sur les métaux composant le circuit. Pas d'action sur les joints (Compatible avec les élastomères et les plastiques);
4. faciles détections et localisations des fuites ;

c) De sécurités :

1. non inflammable et non explosif en mélange avec l'air ;
2. sans effet sur la santé des personnes (Non toxique);
3. sans action sur les denrées à conservées ;
4. sans odeur, ou n'ayant qu'une faible odeur non désagréable ;

d) Ecologiques :

1. action sur la couche d'ozone ;
2. effet de serre ;
3. possibilité de récupération et de recyclage ;

e) Economiques :

1. être d'un coût peu élevé et d'un approvisionnement facile.

1. INTRODUCTION

La production de froid ne date pas d'hier puisque déjà en 1600 des scientifiques se sont aperçus qu'un mélange de neige et de sel abaissait suffisamment la température de l'eau pour former de la glace. La première machine de réfrigération à compression a vu le jour à Londres en 1834, et son inventeur est Jacobs PERKINS, qui c'est servi de l'éther comme réfrigérant. C'est en 1931 que l'industrie du froid connaît un bond majeur avec l'arrivée des gaz réfrigérants R12, R22 (en 1935) et R502 (en 1961), puis la réglementation évoluant, de nouveaux gaz sont apparus au fil des années (exemple du R134a vers 1993). Le gaz frigorigène appelé aussi réfrigérant est le fluide moteur des équipements frigorifiques (réfrigérateurs, chambres froides, climatiseurs, vitrines réfrigérées...) pour produire du froid. Son écoulement dans ces machines est diphasique et son état dépend des conditions de température et de pression [5].

Il y a deux procédés de production du froid :

- le procédé purement physique : changement d'état avec compression puis détente ;
- le procédé physico-chimique : échange de chaleur mis en jeu par l'absorption ou la désorption d'un gaz dans un liquide.

Le procédé par compression est le plus performant et le plus utilisé de nos jours.

2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE INSTALLATION FRIGORIFIQUE

Le système frigorifique à compression de vapeur le plus courant fonctionne grâce à un frigorigène situé dans un circuit fermé comprenant un compresseur, un condenseur, un organe de détente, un évaporateur et des tuyauteries de raccordement (Figure 2.1).

La vapeur du frigorigène comprimée à haute pression est condensée à haute température dans le condenseur par transfert de chaleur (Q_C) vers le milieu environnant. La pression du frigorigène à l'état liquide est réduite dans le détendeur. A basse pression et basse température, le frigorigène se vaporise, ce qui permet d'extraire la chaleur (Q_F) de la substance à refroidir. Pour compléter le cycle, à la sortie de l'évaporateur, la vapeur du frigorigène à basse pression est comprimée et portée à haute pression par le compresseur. La chaleur totale rejetée au niveau du

condenseur correspond à la somme de la chaleur extraite à l'évaporateur et de l'énergie (w_c) consommée par le compresseur.

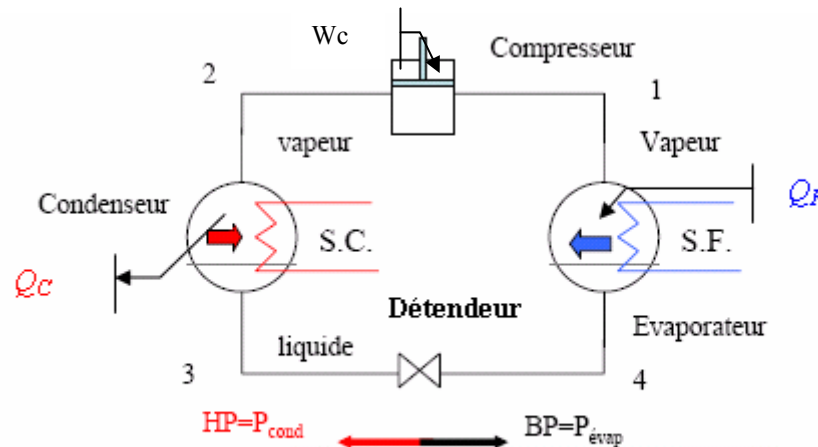


Figure 2.1 : Schéma d'un système frigorifique à compression de vapeur simple.

Le cycle de fonctionnement d'un tel circuit se décompose en quatre étapes :

- 1→2 Le compresseur comprime le gaz frigorigène et élève donc sa pression et sa température.
- 2→3 En passant dans le condenseur, le gaz frigorigène réchauffé, cède une partie de ses calories au milieu chaud (dont la température est moins élevée) et se transforme au fur et à mesure en liquide.
- 3→4 Le détendeur fait baisser la pression et donc la température du fluide.
- 4→1 En passant dans l'évaporateur, sa température étant plus basse que celle du milieu froid, le fluide en capte les calories, se transforme progressivement en vapeur et le cycle recommence.

3. TRANSITIONS DE PHASE

3.1 DIAGRAMME p – T

Un corps pur est une substance qui a une composition chimique homogène et stable, elle peut exister sous différentes phases mais sa composition chimique est la même dans chacune d'elle. On a représenté sur la figure 2.2 les trois phases d'une substance pure.

On sait que l'eau par exemple bout à 100 °C sous la pression atmosphérique normale (1013 mbar). Mais si l'on fait bouillir de l'eau au sommet d'une montagne (4810 m),

la température d'ébullition de l'eau est seulement de 85 °C. Pour chaque corps, il existe une relation précise entre pression et température d'ébullition et on peut la tracer. Il existe aussi une correspondance entre la température de fusion et la pression. T est le point de rencontre entre les courbes, il s'appelle le point triple (voir figure 2.2), c'est uniquement en ce point précis que le fluide peut se trouver dans les trois états simultanément. C est le point critique, au delà duquel il n'y a plus de différence entre liquide et gaz. Pour l'eau $T_C = 374$ °C et $p_C = 218$ atm [6].

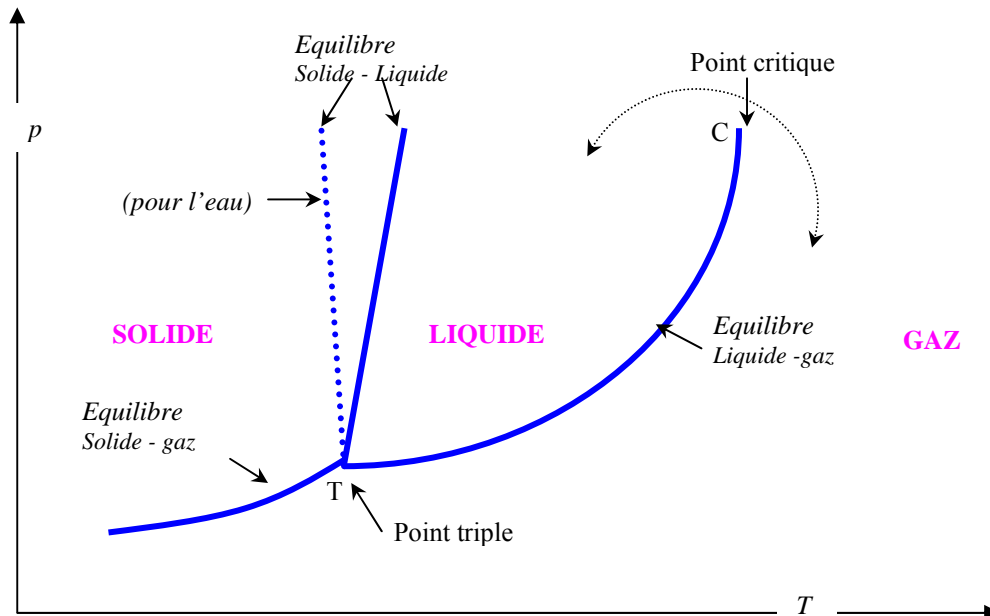


Figure 2.2 : Représentation des trois phases d'une substance pure [6].

- Le passage de la phase solide à la phase liquide est appelé fusion, l'inverse solidification ou cristallisation.
- Le passage de la phase liquide à la phase gazeuse est appelé vaporisation, l'inverse liquéfaction ou condensation liquide.
- Le passage de la phase solide à la phase gazeuse est appelé sublimation, l'inverse condensation solide.

3.2 EQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

L'équation de l'enthalpie libre $g_A(T, p) = g_B(T, p)$ définit une ligne dans le diagramme (p, T), c'est la courbe de coexistence des deux phases. Lorsqu'une substance subit une transition de phase, elle échange de l'énergie avec l'extérieur, à la fois sous forme de travail (parce que son

volume varie) et sous forme de chaleur. Le passage de A à B s'effectue à T ou p fixe (figure 2.3) et on a donc :

$$Q_{A \rightarrow B} = H_B - H_A = \Delta H_{A \rightarrow B} \quad (2.1)$$

Avec :

$$L_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} / \text{masse}$$

$L_{A \rightarrow B}$ Est la chaleur latente de la transition, elle n'est définie que dans les conditions de la coexistence, c'est donc une fonction de T (ou p) seulement. Si h et s sont l'enthalpie et l'entropie massiques dans les conditions de la coexistence, on a :

$$L_{A \rightarrow B} = h_B - h_A = T(s_B - s_A) = T(v_B - v_A) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{coex}} \quad (2.2)$$

L'égalité centrale dans (2.2) est immédiate avec $g = h - Ts$ et $g_A = g_B$. Pour tous les corps purs, les chaleurs latentes de fusion, de vaporisation et de sublimation sont strictement positive d'après l'égalité centrale de (2.2), parce que l'entropie de la vapeur > l'entropie du liquide > l'entropie du solide.

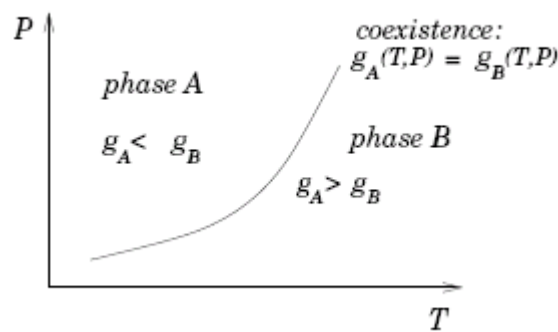


Figure 2.3 : Transition entre deux phases [6].

3.3 CONSTRUCTION DE MAXWELL

Les équations d'état ne rendent pas directement compte de l'apparition de deux phases distinctes et de l'existence d'un palier d'équilibre liquide-vapeur. Une isotherme construite

d'après l'équation de Van der Waals, au dessous de T_c , l'allure illustrée dans la figure ci-dessous. Une droite horizontale coupe l'isotherme en trois points : A, I et B. D'après le théorème de Maxwell, cette droite coïncide avec le palier de liquéfaction AB lorsque les deux aires AMI et INB (hachurées sur la figure 4.2) sont égales.

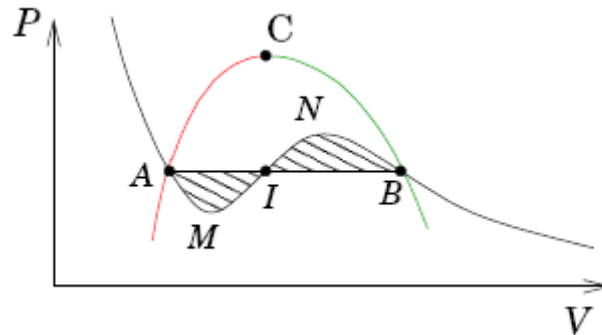


Figure 2.4 : Illustration du théorème de Maxwell [6].

Ce théorème peut être démontré de manière très économique et élégante : on peut former un cycle monotherme en allant de A à B le long de l'isotherme curviligne AMINB et en revenant de B à A par le palier horizontal BA (en faisant alors subir au système une transition de phase). Si ce cycle peut être décrit de façon réversible, le travail associé doit être nul puisque $0 = \Delta U = W_{rev} + Q_{rev}$ et $0 = \Delta S = Q_{rev}/T$. Or ce travail est représenté par l'aire des deux boucles, l'une INBI décrite dans le sens des aiguilles d'une montre ($W < 0$), l'autre AMIA décrite dans le sens inverse ($W > 0$). Donc, en valeur absolue, les deux aires sont égales.

3.4 VAPORISATION D'UN LIQUIDE ET LIQUEFACTION D'UN GAZ

On peut vaporiser un liquide en augmentant sa température à pression constante ou en diminuant sa pression à température constante, Comme la vaporisation de l'eau sous la pression atmosphérique ou dans le vide. La liquéfaction est le phénomène inverse.

3.4.1 Température d'ébullition

Sous une pression déterminée, un corps pur commence toujours à bouillir à la même température, appelée température d'ébullition ou de saturation sous la pression considérée qu'on note $T_{eb}(p)$. La température d'un liquide en ébullition reste constante durant toute la durée de l'ébullition tant que la pression ne varie pas.

3.4.2 Pression de vapeur saturante

A une température donnée, un corps pur commence toujours à bouillir à la même pression, appelée pression ou tension de vapeur saturante à la température considérée qu'on note $p_s(T)$. La pression d'un liquide en ébullition reste constante durant toute la durée de l'ébullition tant que la température ne varie pas.

3.5 CHANGEMENT DE PHASE A PRESSION CONSTANTE

Sur la figure 2.5, on a représenté les différentes étapes d'un changement de phase le long d'une isobare.

3.5.1 Echauffement d'un liquide à pression constante

Les différentes étapes de l'échauffement d'une substance pure sont représentées sur la figure suivante :

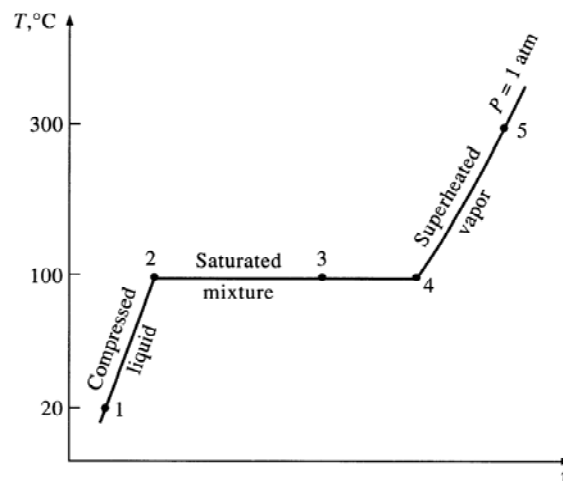


Figure 2.5 : Changement de phase le long d'une isobare [8].

1→2 Echauffement du liquide, la température augmente de T_1 à T_2 et légèrement le volume de V_1 à V_2 . A la température T_2 , apparaît la première bulle de vapeur. C'est le début de l'ébullition et T_2 est appelée la température d'ébullition sous la pression p et on écrit $T_2 = T_{eb}(p)$

2→3 Vaporisation partielle du liquide, tandis que le volume augmente de V_2 à V_3 la température reste constante. A l'état 3, on a un mélange de liquide et de vapeur.

3→4 Vaporisation du reste du liquide, la température reste constante durant toute l'ébullition $T_2 = T_3 = T_4 = T_{eb}(p)$, le volume augmente de V_3 à V_4 . A l'état 4 disparaît la dernière goutte du liquide.

4→5 Surchauffe de la vapeur, la température augmente de nouveau de T_4 à T_5 et le volume de V_4 à V_5 .

3.5.2 Refroidissement d'une vapeur surchauffée à pression constante

C'est le chemin inverse du processus précédent.

5→4 Refroidissement de la vapeur, le volume diminue de V_5 à V_4 et la température de T_5 à T_4 . A la température T_4 apparaît la première goutte de liquide. C'est le début de la condensation et la température T_4 est appelée température de condensation sous la pression p et on écrit $T_4 = T_{cond}(p)$. A noter que $T_{cond}(p) = T_{eb}(p)$.

4→2 Liquéfaction de la vapeur, le volume va diminuer de V_4 à V_2 et la température reste constante au cours de la condensation $T_4 = T_2$. A l'état 2 disparaît la dernière bulle de vapeur.

2→1 Sous refroidissement du liquide, la température diminue de nouveau de T_2 à T_1 et le volume de V_2 à V_1 .

3.5.3 Courbe de saturation

Si on trace, sur le diagramme (T,v) , d'autres isobares (figure 2.6), on aura d'autres points 2 et 4. Le lieu géométrique des points 2 est appelé courbe du liquide saturé et celui des points 4 est appelé courbe de la vapeur saturée. Le point C qui est l'intersection des 2 courbes est appelé point critique. L'isobare contenant ce point est l'isobare critique.

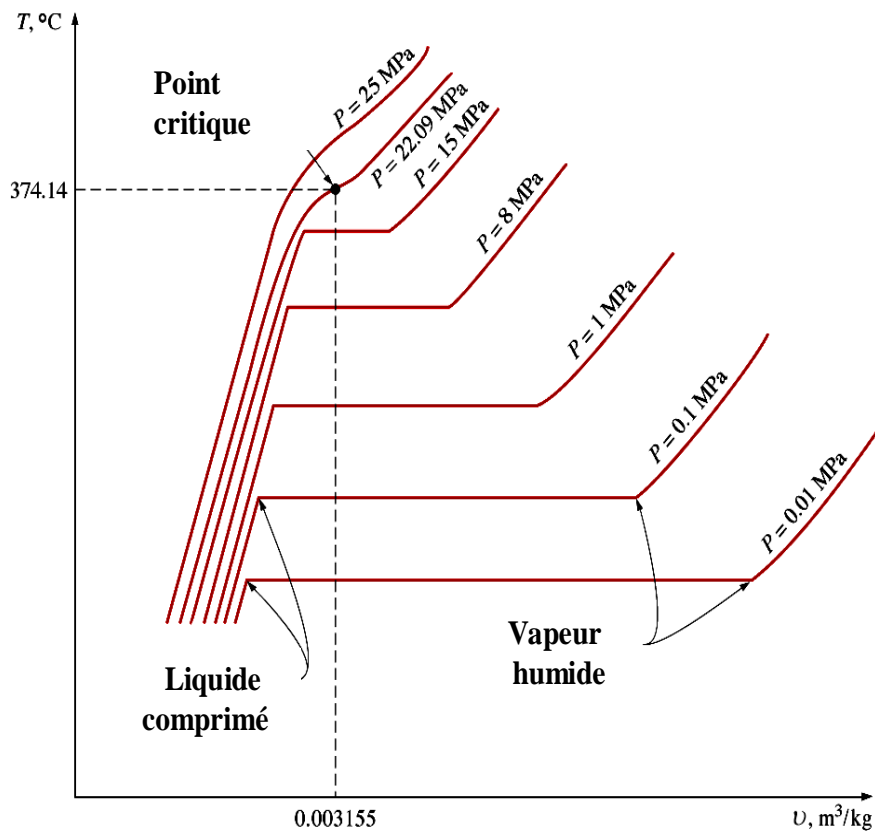


Figure 2.6 : Représentation de la courbe de saturation de l'eau sur le diagramme (T, v) [8].

3.6 LE DIAGRAMME $p - v$ DE CLAPEYRON

On peut obtenir ce changement en détendant un liquide ou inversement en comprimant une vapeur surchauffée.

On a représenté la courbe de saturation sur le diagramme (p, v) ainsi que certaines détentes (ou compressions) à température constante (figure 2.7). L'isotherme critique passe par le point critique.

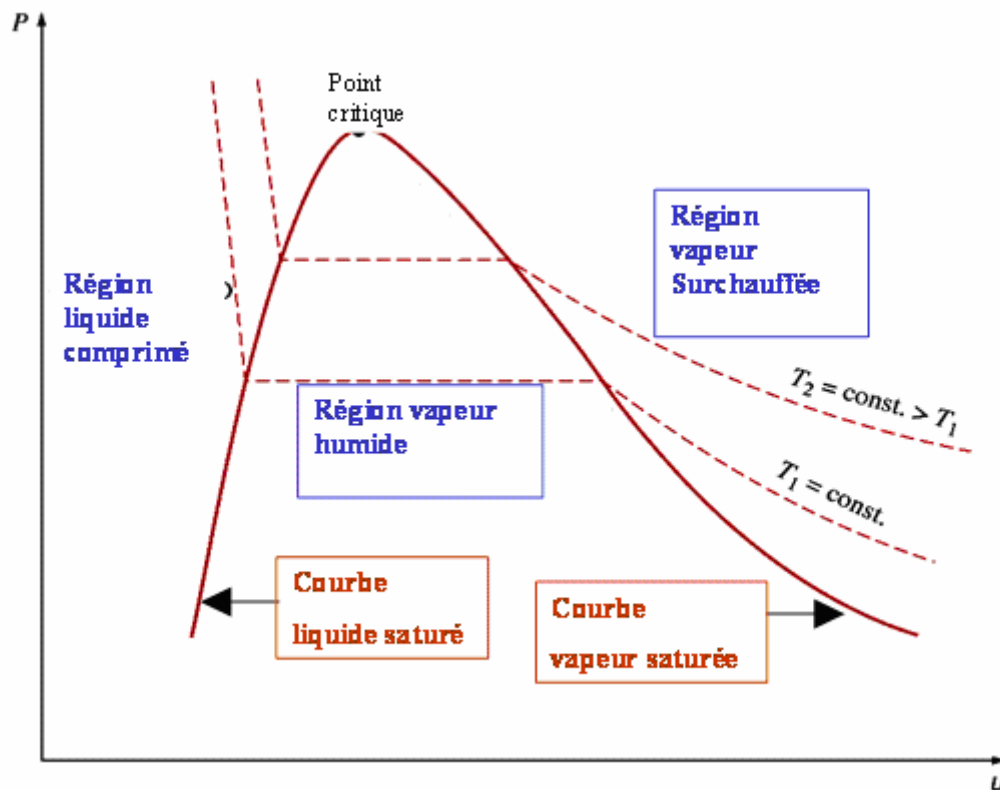


Figure 2.7 : Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (p, v) [8].

4. ETUDE DE LA VAPEUR HUMIDE

On ne va considérer ici que l'équilibre liquide/gaz. Expérimentalement, lorsqu'on diminue à température constante le volume occupé par un corps pur gazeux, on observe ce qui est illustré sur la figure ci-dessous. Le lieu des points de transitions sur ce diagramme définit ce que l'on appelle la courbe de saturation (qui se décompose en courbe de rosée et courbe d'ébullition). Les isothermes sont appelés isothermes d'Andrews. C est le point critique. L'isotherme d'Andrews à T_c a un point d'inflexion en C. Le système au delà de C correspond à un fluide supercritique.

La vapeur humide est un mélange de liquide saturé et de vapeur saturée. Le titre d'une vapeur humide est le rapport de la masse de la vapeur saturée sur celle du mélange. Soient :

M' la masse de la phase liquide (liquide saturé) ;

M'' la masse de la phase vapeur (vapeur saturée) ;

A la coexistence on écrit :

$M = M' + M''$ la masse du mélange (vapeur humide).

$x = M''/M$ est le titre de la vapeur humide.

Pour tout ce qui suit : les grandeurs du liquide saturé sont écrites avec l'exposant (') et les grandeurs de la vapeur saturée avec l'exposant (").

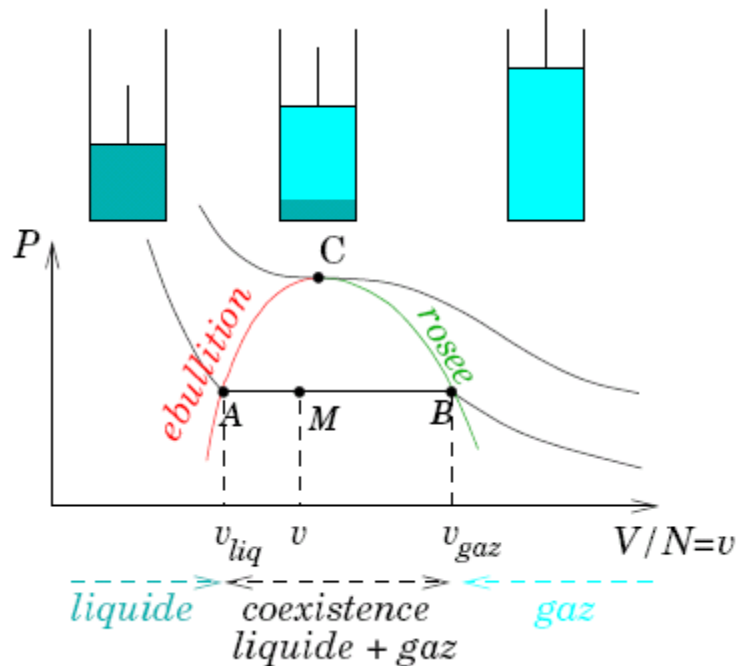


Figure 2.8 : Illustration des isothermes d'Andrews sur le diagramme (p, v) [6].

M étant le point représentatif du système sur l'isotherme dit d'Andrews on a donc $x = MB/AB$.

Cette relation est connue sous le nom de théorème des moments.

4.1 VALEUR MASSIQUE D'UNE GRANDEUR EXTENSIVE DE LA VAPEUR HUMIDE

Cas où la température est connue :

Soit Φ une grandeur extensive de la vapeur humide (Φ peut être le volume, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie, ... etc.) et $\phi(T)$ sa valeur massique correspondante à la température T.

Φ' est la grandeur extensive du liquide saturé et $\varphi'(T)$ sa valeur massique correspondante à la température T .

Φ'' est la grandeur extensive de la vapeur saturée et $\varphi''(T)$ sa valeur massique correspondante à la température T .

On a :

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' \quad (2.3)$$

Pour une vapeur humide de titre x , on a :

$$\begin{cases} \varphi = \varphi_x \\ \Phi = \Phi_x \end{cases}$$

$$\Phi_x = M\varphi_x = M'\varphi'(T) + M''\varphi''(T) \quad (2.4)$$

Sachant que :

$$M' = M - M'' \quad (2.5)$$

La combinaison des formules (2.4) et (2.5) donne :

$$M\varphi_x = (M - M'')\varphi'(T) + M''\varphi''(T)$$

$$M(\varphi_x - \varphi'(T)) = M''(\varphi''(T) - \varphi'(T))$$

En divisant les deux termes de la dernière équation par M , on obtient :

$$\varphi_x - \varphi'(T) = x \cdot (\varphi''(T) - \varphi'(T))$$

Ou :

$$\varphi_x = \varphi'(T) + x \cdot (\varphi''(T) - \varphi'(T)) \quad (2.6)$$

Et réciproquement si on connaît une des grandeurs massiques du mélange, on détermine le titre de la vapeur humide par la relation suivante :

$$x = \frac{\varphi_x - \varphi'(T)}{\varphi''(T) - \varphi'(T)} \quad (2.7)$$

Cas où la pression est connue :

$$x = \frac{\varphi_x - \varphi'(P)}{\varphi''(P) - \varphi'(P)} \quad (2.8)$$

4.2 CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

Il y a des notions de physique indispensables à la compréhension d'un système. Tous les fluides (eau, fréon, etc.) ont des particularités, et celles qui peuvent nous intéressées sont :

- la relation qui existe entre pression et température du fluide ;
- leur chaleur latente et sensible ;
- leur capacité à se condenser et s'évaporer facilement.

La chaleur sensible (ou capacité calorifique) c'est l'augmentation, ou la diminution, de la température d'un fluide sans changement de son état lorsque l'on injecte une certaine quantité d'énergie en son sein. La chaleur latente c'est l'absorption, ou la diminution, de la quantité d'énergie calorifique, sans augmentation de température mais avec un changement d'état du fluide. La chaleur latente d'un fluide est supérieure à sa chaleur sensible. Exemple pour l'eau à pression atmosphérique :

- chaleur sensible : 115.3 W.h/kg
- chaleur latente : 627.3 W.h/kg

L'apport de chaleur à un système ne fait pas toujours donc varier sa température. La température reste constante lorsqu'une substance change de phase, lorsqu'elle passe par exemple de l'état solide à l'état liquide, on distingue :

- La chaleur latente de fusion d'un solide C_f est la quantité de chaleur nécessaire pour fondre 1 kg de cette substance : $\Delta Q = m C_f$

Pour l'eau, la chaleur de fusion est : $C_f = 3,35 \cdot 10^5$ J/kg à $T = 273,15$ K et $P = 1$ atm

- La chaleur latente de vaporisation C_v d'un liquide est la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser 1 kg de cette substance : $\Delta Q = m C_v$

Pour l'eau, la chaleur de vaporisation est : $C_v = 2,26.10^6$ J/ kg à 373,15 K et 1 atm

Ainsi la chaleur latente (ou enthalpie) de vaporisation est la quantité de chaleur nécessaire pour convertir, à pression (ou à température) constante, 1 kg de liquide saturé en vapeur saturante sèche.

Si la température est donnée, on a :

$$L_v(T) = h''(T) - h'(T) \quad (2.9)$$

Si la pression est donnée, on a :

$$L_v(P) = h''(P) - h'(P) \quad (2.10)$$

La chaleur totale emmagasinée par un corps se concrétise par la chaleur sensible (liée à la température) et la chaleur latente (à l'état physique). L'addition des deux nous donne l'enthalpie, une grandeur qui sert à déterminer la chaleur donnée ou reprise à un corps. Si on applique tout ça (pression, température, état physique et enthalpie) dans un diagramme, on obtient un diagramme de Mollier, en ce qui nous concerne le diagramme du R134a :

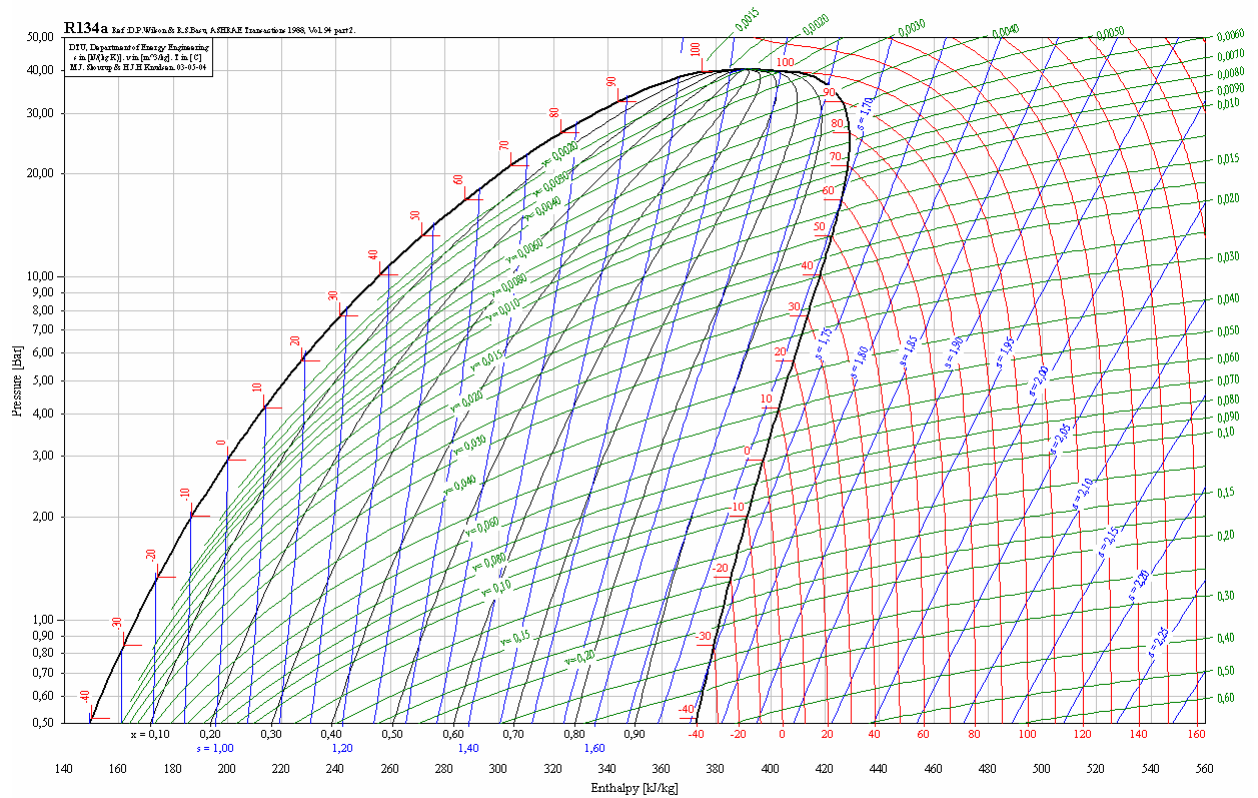


Figure 2.9 : Représentation du diagramme de Mollier du R134a [7].

5. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

On connaît déjà l'énergie interne et l'enthalpie qui vérifient :

$$du = Tds - pdv, \quad dh = Tds + vdp \tag{2.11}$$

On définit l'énergie libre $f = u - Ts$ et l'enthalpie libre $g = h - Ts$: on obtient :

$$df = -sdT - pdv, \quad dg = -sdT + vdp \tag{2.12}$$

5.1 RELATIONS DE MAXWELL [9]

Avec les équations 2.11 et 2.12 de l'identité thermodynamique on obtient immédiatement :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s &= -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s &= \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v & \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

5.2 RELATION DE CLAPEYRON [9]

Soit q le transfert thermique reçu par un système lors d'une transformation infinitésimale réversible. On peut alors écrire :

$$\delta q = c_v dT + l dv = c_p dT + k dp \quad (2.14)$$

l est une grandeur intensive, appelée coefficient de chaleur de dilatation isotherme et k est une grandeur extensive appelée coefficient de chaleur de compression isotherme. Ce sont des fonctions d'état, ce qui conduit à

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = c_v(T), \quad T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = c_p(T) \quad (2.15)$$

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = l, \quad T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = k \quad (2.16)$$

En utilisant les relations de Maxwell appropriées, l'équation 2.16 se transforme en :

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = l, \quad -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = k \quad (2.17)$$

5.3 CALCUL DE L'ENERGIE INTERNE

On sait que la différentielle totale de $u = u(v, T)$ s'écrit :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT \quad (2.18)$$

Ainsi que :

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v(T) \quad (2.19)$$

A partir des relations de Maxwell, on obtient :

$$du = \delta w + \delta q = -pdv + Tds \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T$$

$$dh = du + d(pv) = vdp + Tds \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T$$

A partir de la relation 2.11 :

$$Tds = du + pdv = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right)dv + c_v(T)dT \quad (2.20)$$

Alors que :

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p$$

Ce qui nous conduit à trouver :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

En fin :

$$du = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]_T dv + c_v(T)dT$$

$$\Delta u_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]_T dv + \int_{T_1}^{T_2} c_v(T)dT \quad (2.21)$$

5.4 CALCUL DE L'ENTHALPIE

On sait aussi que la différentielle totale de $h = h(p, T)$ s'écrit :

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT \quad (2.22)$$

Ainsi que :

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p(T) \quad (2.23)$$

A partir de la relation 2.11 :

$$Tds = dh - vdp = \left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right)dp + c_p(T)dT \quad (2.24)$$

Alors que :

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v \rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v$$

Ce qui nous conduit à trouver :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v$$

En fin :

$$dh = \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_T dp + c_p(T)dT$$

$$\Delta h_{1-2} = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_T dp + \int_{T_1}^{T_2} c_p(T)dT \quad (2.25)$$

5.5 CALCUL DE L'ENTROPIE EXPLICITE EN VOLUME MASSIQUE

Les relations de Maxwell, par l'application de la différentielle totale de $s = s(v, T)$, nous permettent d'écrire :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT$$

$$Tds = du + pdv$$

La dérivée par rapport à la température à un volume constant, nous donne :

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v(T)$$

Finalement la relation donnant la variation de l'entropie :

$$ds = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv + \frac{dT}{T} c_v(T)$$

$$\Delta s_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} c_v(T) \quad (2.26)$$

5.6 CALCUL DE L'ENTROPIE EXPLICITE EN PRESSION

Les relations de Maxwell, par l'application de la différentielle totale de $s = s(p, T)$, nous permettent d'écrire :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT$$

$$Tds = dh - vdp$$

La dérivée par rapport à la température à une pression constante, nous donne :

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p(T)$$

Finalement la relation donnant la variation de l'entropie :

$$ds = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + \frac{dT}{T} c_p(T)$$
$$\Delta s_{1-2} = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} c_p(T) \quad (2.27)$$

6. CONCLUSION

En ce chapitre, on voulait montrer le concept de la production du froid, par compression de vapeur, la quantité de chaleur utile dans notre cas est celle qui est absorbée du milieu froid ou à refroidir, cela devient possible grâce à l'échangeur de chaleur (évaporateur) dans lequel passe le fréon en double phase liquide – vapeur provenant du détendeur. Le titre de la vapeur humide jouera un rôle important pour le rendement de la machine frigorifique. Les différentes expressions mentionnées en ce chapitre, serviront dans le prochain chapitre au calcul des propriétés thermodynamiques des réfrigérants.

1. GENERALITES

L'état d'équilibre d'un corps homogène peut être défini par un certain nombre de grandeurs macroscopiques mesurables, qu'on appelle variables d'état. En thermodynamique celles-ci sont la pression p , la masse m , la température T , le volume massique v , ...etc. On sait d'autre part que la connaissance de deux de ces variables suffit à définir l'état d'équilibre d'un corps homogène en absence de réaction chimique. Toute relation entre les variables d'état s'appelle équation d'état (par exemple $p = f(v, T)$).

En génie des procédés, la connaissance de l'équation d'état d'un corps est tout à fait essentielle si on veut prévoir l'évolution de celui-ci. En effet, les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique ne peuvent fournir les propriétés d'état de la matière; ils introduisent les notions d'énergie qui ne peuvent être calculées que si on connaît par ailleurs une relation entre les variables d'état.

Rappelons qu'on distingue quatre états possibles de la matière :

- l'état solide caractérisé principalement par une faible mobilité interne des atomes et molécules (quelques dixièmes d'Å° autour de la position d'équilibre).
- l'état liquide pour lequel la mobilité interne est plus importante (quelques dizaines de microns), mais où l'interaction moléculaire reste élevée.
- l'état gazeux, siège de mouvements importants (de l'ordre du millimètre).
- le plasma, gaz de particules chargées (électrons, ions).

Les premiers essais réalisés au 19^{ème} siècle, concernent l'étude des gaz. Le premier modèle thermodynamique qui a permis de comprendre le comportement des gaz est celui du gaz parfait, qui est défini par :

1/ l'équation de Clapeyron associée à l'hypothèse d'Avogadro $p v = r T$, qui a été obtenue à partir de mesures expérimentales sur des gaz aux pressions évanescences par Boyle, Mariotte (17^{ème} siècle) et Gay-Lussac (1802). Robert Boyle, qui en 1662, s'aperçut que le volume V d'un gaz maintenu à température constante était inversement proportionnel à la pression p , autrement dit : $pV = \text{constante}$.

2/ la première loi de Joule $u = u(T)$. Ce modèle est un outil de base pour la recherche d'une équation d'état des gaz, en ce sens qu'on admet que tout gaz se comporte comme un gaz parfait lorsque sa densité tend vers zéro. Il s'agit d'un état qualifié d'idéal vers lequel tendent tous les gaz.

L'approche permettant d'expliquer le comportement thermodynamique des corps purs est fondée sur la théorie moléculaire de la matière. Un volume élémentaire de matière étant constitué d'un nombre très important de molécules, seule la physique statistique peut permettre d'écrire des relations réductibles au niveau macroscopique.

Dans le cadre de la physique statistique, la théorie cinétique des gaz permet de retrouver la relation de Clapeyron $pv = rT$ si on suppose que le gaz est constitué de molécules assimilables à des sphères rigides n'ayant pour toute interaction que des chocs élastiques, et en faisant d'autre part les hypothèses suivantes :

- les vitesses de translation des molécules ont des directions également réparties suivant les trois directions de l'espace.
- la répartition du module de chaque composante du vecteur vitesse d'une molécule suit la loi de Gauss (figure 3.1).
- la moyenne statistique de l'énergie cinétique de translation d'une molécule est proportionnelle à la température (relation de Maxwell).

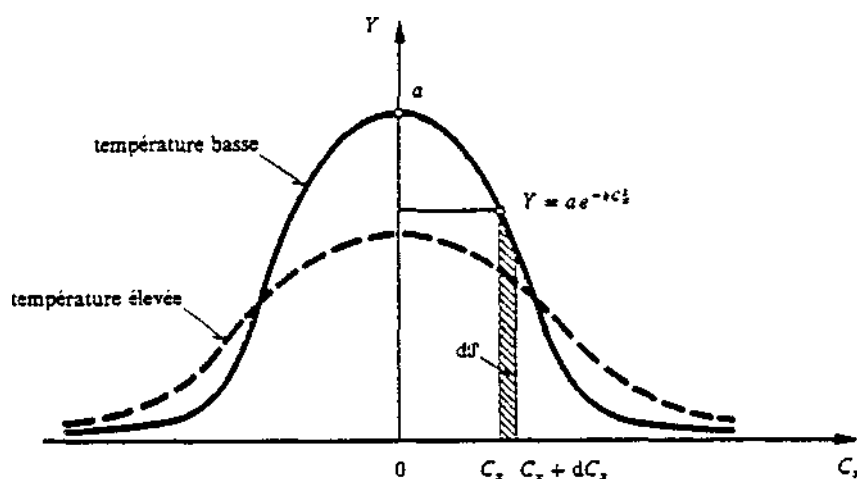


Figure 3.1 : Probabilité de répartition de la composante C_{BBx} de la vitesse des molécules d'un gaz monoatomique en théorie cinétique des gaz. Evolution en fonction de la température [10].

Les hypothèses qui viennent d'être formulées montrent clairement la limite de validité du modèle Gaz Parfait : il ne peut être applicable que si les interactions entre molécules peuvent se réduire aux chocs élastiques. Cette hypothèse ne peut être acceptable que si le fluide considéré est dans un état gazeux à faible densité (grande distance intermoléculaire).

Lorsque l'état du corps pur considéré ne peut plus correspondre raisonnablement à cette hypothèse (gaz à haute densité, liquide), il faut s'intéresser de façon plus précise au phénomène d'interaction moléculaire. Nous rappelons l'allure du potentiel d'interaction ϕ dont dérive la force exercée entre les molécules, en fonction de la distance intermoléculaire r comme le montre la figure suivante :

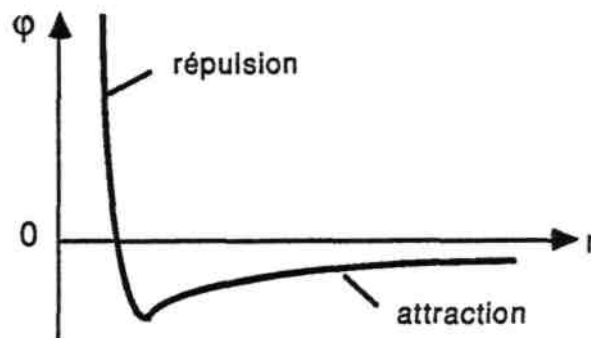


Figure 3.2 : Potentiel d'interaction entre deux molécules distantes de r [11].

Pour de faibles distances intermoléculaires (quelques Å), les molécules se repoussent, alors que lorsque la distance augmente, elles s'attirent. Il existe une distance pour laquelle ces deux actions s'équilibrent.

La théorie statistique permet, à condition de connaître l'expression du potentiel d'interaction moléculaire, d'écrire une équation d'état du fluide applicable à l'état gazeux (équation du viriel). Aucune théorie ne semble aujourd'hui capable d'être applicable lorsque le fluide est à l'état liquide ou en changement de phase liquide-gaz [12].

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la modélisation des propriétés thermodynamiques d'un corps pur avec les principales équations d'état ainsi que les fonctions « alpha » introduite en 1972 par Soave pour un calcul des états allant du liquide au gaz, en vue d'une représentation continue sur un large domaine de températures et pressions..

Pour ce faire, la démarche qui peut être adoptée consiste à disposer :

- d'une équation d'état pour la phase vapeur,
- d'une corrélation donnant la pression de vapeur saturante en fonction de la température,
- d'une corrélation pour calculer la densité du liquide saturant,
- d'une corrélation pour le calcul de la chaleur spécifique du fluide à l'état idéal en phase gazeuse,
- d'une équation d'état de la phase liquide.

Ces cinq relations sont nécessaires et suffisantes pour calculer les principales grandeurs thermodynamiques (enthalpie, entropie, énergie interne, C_p , etc..) utiles pour la conception des installations du génie thermique. D'autres corrélations peuvent être nécessaires pour calculer la viscosité dynamique, la tension superficielle et la conductibilité thermique. D'autres approches sont aussi possibles (ex : équation d'état du mélange liquide-vapeur. Vidal (1990)).

2. L'EQUATION D'ETAT DE LA PHASE VAPEUR

2.1 L'EQUATION DE VAN DER WAALS

C'est van der Waals (1873) [13] qui le premier a proposé une équation d'état plus générale que celle du Gaz Parfait. Le développement théorique utilisé prenait en compte les deux faits suivants :

- 1) Les interactions entre les molécules, par des forces de répulsion et d'attraction, donnent naissance à une pression intérieure $p = a/v^2$ (où a est le paramètre d'attraction). Cette dernière expression, découle de l'expression du potentiel d'interaction entre les molécules, figure 3.3 :

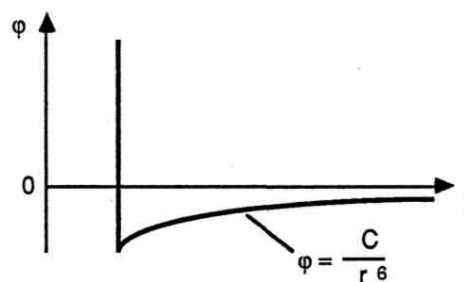


Figure 3.3 : Potentiel d'interaction de Van der Waals [13].

2) le volume occupé par les molécules ne tend pas vers zéro lorsque la pression tend vers l'infini mais vers une valeur finie appelée covolume b . On démontre grâce à la théorie cinétique des gaz que le covolume est égal à quatre fois le volume spécifique propre des molécules. L'équation de Van der Waals s'écrit alors :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT \quad (3.1)$$

Le calcul des deux coefficients a et b s'effectue au point critique où :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (3.2)$$

$$\text{Conduisent à : } \begin{cases} a = \frac{9}{8} rT_c v_c \\ b = \frac{v_c}{3} \end{cases}$$

L'équation de Van der Waals représente correctement l'allure qualitative des isothermes et peut être utilisée avec bonne précision pour des gaz à faible masse volumique. Il faut remarquer qu'elle est généralement peu précise au voisinage du point critique, bien que les coefficients a et b aient été calculé par des conditions sur ses dérivées première et seconde en ce point.

La figure 3.4 donne les isothermes de l'eau au voisinage du point critique, d'une part grâce à l'équation de Van der Waals et d'autre part au moyen de l'équation de Martin-Hou [14], que nous verrons un peu plus loin, réputée plus précise. L'équation de Van der Waals est ici prise en défaut, même si elle représente correctement l'allure des isothermes. Il convient de remarquer que l'hypothèse de sphères dures n'interagissant que par paire s'applique très mal à un fluide tel que l'eau qui a une molécule fortement polaire. D'autre part au voisinage du point critique, le fluide étant proche de l'état liquide, les interactions deviennent plus difficiles à modéliser.

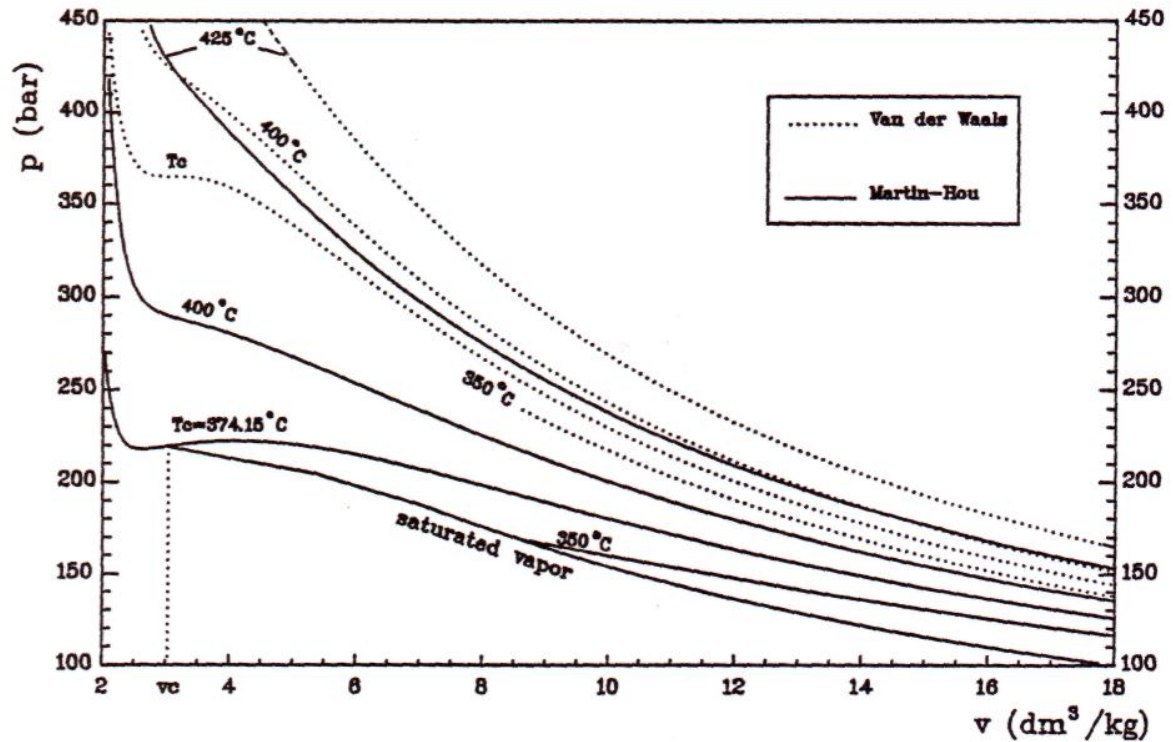


Figure 3.4 : Comparaison des isothermes de Van der Waals avec les données actuelles de la vapeur d'eau [14].

Il est possible d'écrire l'équation de van der Waals avec les variables réduites, et de mettre ainsi en évidence la notion des états correspondants :

$$\left. \begin{aligned} p_r &= \frac{P}{P_c} \\ T_r &= \frac{T}{T_c} \\ v_r &= \frac{v}{v_c} \end{aligned} \right\} \rightarrow p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \tag{3.3}$$

Ainsi formulée, l'équation de Van der Waals s'appliquerait à tous les fluides et ceux-ci suivraient la loi des états correspondants. Cela veut dire que deux fluides possédant le même couple de valeurs p_r et T_r se trouveraient dans des états thermodynamiques identiques. Cette idée est à la base d'équations d'état et de corrélations à deux paramètres plus précises que l'équation de van der Waals.

2.2 CORRELATIONS EXPRIMANT LE FACTEUR DE COMPRESSIBILITE

La plus connue des corrélations à deux paramètres est celle que Nelson et Obert [15] ont obtenue à partir de données expérimentales sur un grand nombre de fluides. Ces corrélations sont données sous forme d'un diagramme $Z(p_r, T_r)$, (figure 3.5). Il n'existe pas d'expression analytique permettant de représenter ce réseau de courbes.

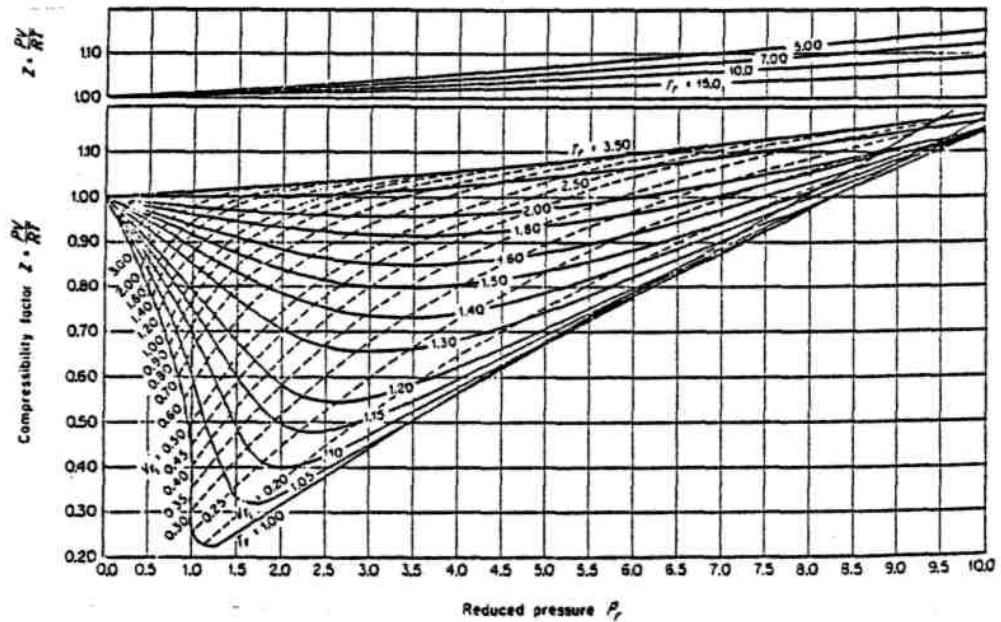


Figure 3.5 : Diagramme de Nelson et Obert [15].

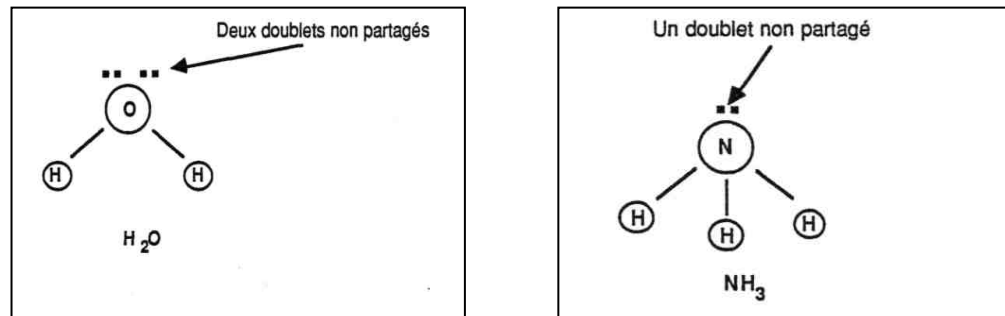
Il s'agit d'une application de la loi des états correspondants. Si tous les fluides réels suivaient ces mêmes courbes, cela supposerait en particulier que les valeurs de Z_c seraient identiques. On sait qu'il n'en est rien en réalité (tableau 3.1).

Fluides	Z_c
Eau	0.229
NH ₃	0.242
CO ₂	0.274
R22	0.267
R134a	0.259
Ar	0.291
Fluide de Van der Waals	0.375

Tableau 3.1 : Valeurs de Z au point critique pour quelques fluides.

Les valeurs fournies par le diagramme de Nelson et Obert donnent de bons résultats pour les fluides pas ou peu polaires, et plus particulièrement pour les hydrocarbures à $Z_c = 0.27$ (comme l'indique la norme ISO 4126).

La figure ci-dessous montre à titre d'exemple la structure des molécules d'ammoniac et d'eau. Les liaisons covalentes entre atomes de ces deux molécules impliquent l'existence de doublet d'électrons non partagés. Ces deux molécules sont polaires.



La polarité (exprimée en Debye, représente le moment entre les centres de gravité de chaque atome) plus ou moins accentuée des molécules d'un fluide implique des changements importants dans les phénomènes interactifs (rotation du dipôle moléculaire par exemple). Ceci explique que nombre de modèles de représentation d'état parviennent difficilement à s'adapter aux molécules fortement polaires.

2.3 EQUATIONS D'ETAT A DEUX PARAMETRES

En 1949, Certains auteurs se sont inspirés de l'équation de Van der Waals en la modifiant. Redlich et Kwong à cette époque [17] ont proposés l'équation :

$$p = \frac{rT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (3.4)$$

En 1972, Giorgio Soave [19] a modifié l'expression du terme attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave, Redlich et Kwong (SRK) qui s'applique pour les composés non polaires ou légèrement polaires est la suivante :

$$p = \frac{rT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.5)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} a(T) = \Omega_a \frac{r^2}{T_c^2 p_c} \left[1 + (0.480 + 1.547\omega - 0.176\omega^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\ b = \Omega_b \frac{rT_c}{p_c} \end{cases}$$

La lettre ω désigne le facteur acentrique du corps pur considéré, défini par l'équation (3.11)

$$\text{Par application des spécifications critiques, on obtient : } \begin{cases} \Omega_a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)} = 0.42748 \\ \Omega_b = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3} = 0.08664 \end{cases}$$

En 1976, Peng et Robinson [18] ont proposés une autre modification du terme attractif. Cette équation est généralement utilisée pour des composés polaires (ainsi que les hydrocarbures), son expression est la suivante :

$$p = \frac{rT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (3.6)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} a(T) = \Omega_a \frac{r^2}{T_c^2 p_c} \left[1 + (0.3746 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\ b = \Omega_b \frac{rT_c}{p_c} \end{cases}$$

$$\text{A nouveau, les spécifications critiques conduisent à : } \begin{cases} \Omega_a = 0.45724 \\ \Omega_b = 0.07780 \end{cases}$$

En 1980, Schmidt et Wenzel [20] ont donné une expression générale des équations cubiques, qui est la suivante :

$$p = \frac{rT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + uvb + wb^2} \quad (3.7)$$

Le tableau 3.2 donne les valeurs de u et w pour quelques équations cubiques :

Equation d'état	u	w
Van der Waals (1873)	0	0
Soave-Redlich-Kwong (1972)	1	0
Ping-Robinson (1976)	2	-1
Schmidt et Wenzel (1980)	$1 + 3\omega$	-3ω

Tableau 3.2 : Quelques équations cubiques et leurs paramètres.

Précédemment nous avons écrit le paramètre a en fonction de T_c et p_c , réécrivons le en fonction de a_c (calculé au point critique) et de la fonction alpha.

$$a(T) = a_c \alpha(T) \tag{3.8}$$

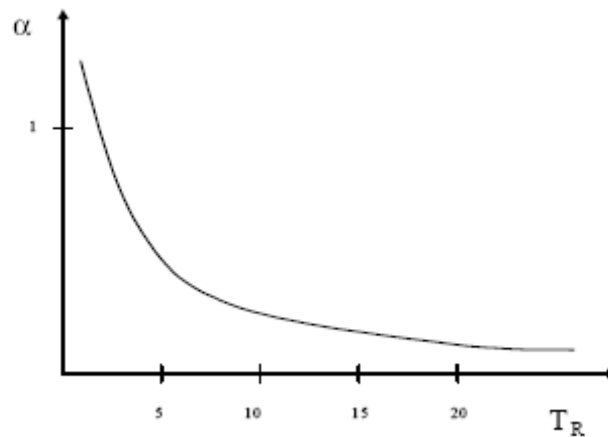


Figure 3.6 : Variation de la fonction alpha en fonction de T_r [19]

Soave a introduit la fonction alpha suivante afin d'améliorer le calcul des tensions de vapeur et des volumes liquide et vapeur.

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \tag{3.9}$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \tag{3.10}$$

T_r est la température réduite et ω est le facteur acentrique caractérisant la dissymétrie de la molécule, introduit en 1955 par Pitzer [16], son raisonnement s'appuie sur l'observation de la courbe de saturation pour de nombreux corps purs.

Pitzer a observé que pour des fluides non polaires tels que Ar, Kr et Xe la valeur de p_r à $T_r = 0.7$ était la même et égale à 0.1. D'autre part, pour des fluides polaires cette valeur de p_r

était inférieure à 0.1 et ceci d'autant plus que la dissymétrie moléculaire était plus grande. Le facteur acentrique se définit par :

$$\omega = -1 - \log(p_r)_{(T_r=0.7)} \quad (3.11)$$

D'autres fonctions alpha généralisées ont été développées suivant le type d'équation cubique. Elles ont été établies à partir de données expérimentales des corps purs entre la température d'ébullition sous une atmosphère et le point critique. La généralisation du coefficient m en fonction du facteur acentrique entraîne :

$$\text{Pour SRK : } m = 0.4783 + 1.63374\omega - 0.3170\omega^2 + 0.760\omega^3 \quad (3.12)$$

$$\text{Pour PR : } m = 0.374640 + 1.542260\omega - 0.26992\omega^2 \quad (3.13)$$

En 1987, Trebble et Bishnoi [21] ont proposés une expression différente que celle proposée par Soave.

$$\alpha(T) = \exp[m(1 - T_r)] \quad (3.14)$$

$$\text{Pour } \omega < 0.4 : m = 0.418 + 1.58\omega - 0.58\omega^2 \quad (3.15)$$

$$\text{Pour } \omega \geq 0.4 : m = 0.212 + 2.2\omega - 0.831\omega^2 \quad (3.16)$$

En 1992, Twu et al. [22], ont développé une fonction alpha basée sur une approche différente. Ils ont considéré une fonction linéaire par rapport au facteur acentrique de la forme :

$$\alpha(T) = \alpha^{(0)}(T) + \omega[\alpha^{(1)}(T) - \alpha^{(0)}(T)] \quad (3.17)$$

Avec :

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp[L(1 - T_r^{N \cdot M})] \quad (3.18)$$

Pour l'équation cubique de Peng et Robinson, et celle de Soave-Redlich et Kwong, les valeurs des paramètres L, M et N sont :

	$T_r \leq 1$		$T_r > 1$	
	$\alpha^{(0)}(T)$	$\alpha^{(1)}(T)$	$\alpha^{(0)}(T)$	$\alpha^{(1)}(T)$
Peng - Robinson				
L	0.125283	0.511614	0.401219	0.024955
M	0.911807	0.784054	4.963075	1.248088
N	1.948153	2.812522	-0.20000	-8.00000
Soave - Redlich - Kwong				
L	0.141599	0.500315	0.441411	0.032580
M	0.919422	0.799457	6.500018	1.289098
N	2.496441	3.291790	-0.20000	-8.00000

Tableau 3.3 : les différents paramètres pour les équations cubiques PR et SRK.

2.4 L'EQUATION DU VIRIEL ET LES POTENTIELS D'INTERACTION ASSOCIES

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 1, il est possible d'écrire une équation d'état à partir d'une approche statistique des interactions moléculaires. La première application du théorème du viriel (dû à Villarceau 1872) à l'équation d'état du gaz réel a été proposée par Onnes (1901) :

$$Z = 1 + \frac{B_1}{v} + \frac{B_2}{v^2} + \dots \quad (3.19)$$

les coefficients B_1, B_2, \dots, B_n , appelés coefficients du viriel, n'étant fonction que de la température pour les gaz purs. Ils traduisent l'effet du potentiel d'interaction entre respectivement une, deux, ..., n molécules. Le calcul des coefficients du viriel peut être fait à partir de deux approches :

- une approche expérimentale à partir de diagrammes d'état (Abbott et al. 1976) [23],
- une approche théorique qui nécessite de connaître le potentiel d'interaction. Le plus utilisé des potentiels d'interaction entre paire de molécules est le potentiel de Lennard-Jones (1924) [25]. Ce potentiel s'applique aux molécules apolaires. Voir figure ci-dessous.

Le potentiel de Lennard-Jones est un potentiel à deux paramètres ϵ et r_0 qui est la somme algébrique :

- d'un potentiel d'attraction proportionnel à $\frac{1}{r^6}$. C'est le potentiel d'attraction de van der Waals.

- d'un potentiel de répulsion en $\frac{1}{r^{12}}$, déterminé de façon empirique.

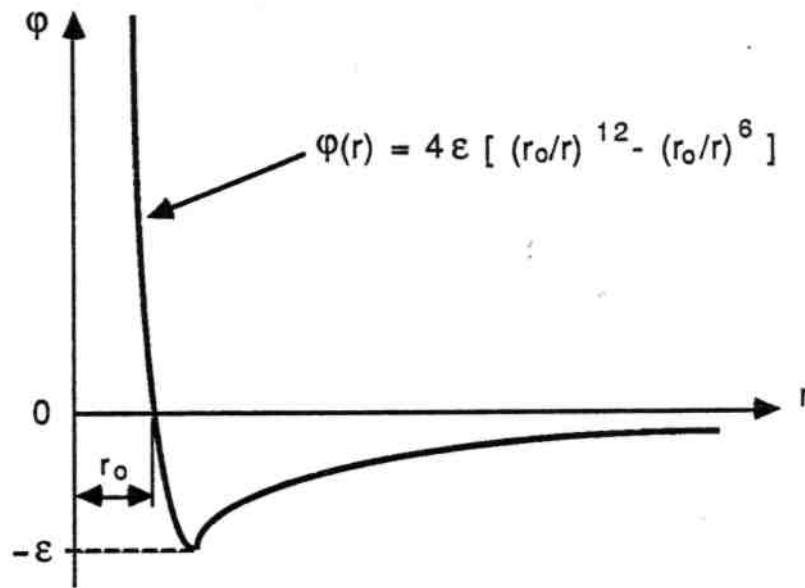


Figure 3.7 : Potentiel de paire de Lennard-Jones [25].

2.5 EQUATIONS SEMI-EMPIRIQUES DU TYPE VIRIEL

Un grand nombre d'équations d'état semi-empiriques du type viriel est aussi disponible. Les plus connues d'entre elles sont celle de Benedict-Webb-Rubin (1951) [38] et celle de Martin-Hou (1955).

L'équation de Benedict-Webb-Rubin (BWR) s'écrit dans sa forme originale :

$$p = \frac{rT}{v} + (B_0 rT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}) \frac{1}{v^2} + (brT - a) \frac{1}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} (1 + \frac{\gamma}{v^2}) e^{-\frac{\gamma}{v^2}} \quad (3.20)$$

N.B. : α et γ sont des coefficients numériques qui n'ont rien à voir avec le coefficient de dilatation isobare et le rapport des chaleurs spécifiques.

Celle proposée par Martin et Hou en 1955, puis améliorée par Martin et al. en 1959 [24] s'écrit :

$$p = \frac{r \cdot T}{v-b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + C_i e^{-k \cdot Tr}}{(v-b)^i} + \frac{A_6 + B_6 T + C_6 e^{-k \cdot Tr}}{e^{\alpha v} (1 + C e^{\alpha v})} \quad (3.21)$$

L'idée de départ consiste à s'inspirer de l'équation de Van der Waals et de l'équation du viriel :

$$p = \frac{r \cdot T}{v - b} + \sum_{i=2}^5 \frac{f_i(T)}{(v - b)^i} \quad (3.22)$$

$f_i(T)$ Sont des fonctions de la température uniquement.

Les hypothèses faites par Martin et Hou sont les suivantes :

1^{ère} hypothèse : l'examen de l'isotherme critique pour différentes substances au point critique dans un diagramme (p,v) permet de supposer qu'en plus de nullité des dérivées première et seconde (hypothèse de Van der Waals), les troisième et quatrième le sont aussi :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_r = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_r = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_r = \left(\frac{\partial^4 p}{\partial v^4}\right)_r = 0 \quad (3.23)$$

2^{ème} hypothèse : un examen minutieux du diagramme de compressibilité $Z(p_r, T_r)$ pour un grand nombre de données expérimentales (figure 3.8), conduit à supposer que la pente de la tangente à l'isotherme $T_r = 0.8$ en $p_r = 0$ est celle du segment de droite joignant le point critique au point ($p_r = 0, Z = 1$), voir figure 3.9. Nous noterons cette isotherme particulière T_r^* .

Cette condition se traduit par la relation :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p_r}\right)_{T_r} = Z_c - 1 \quad \text{Pour } T_r = T_r^* \text{ et } p_r = 0 \quad (3.24)$$

Martin et Hou ont vérifié la précision de cette hypothèse en traçant le diagramme T_r^* en fonction de Z_c pour différents corps purs, (figure 3.10) :

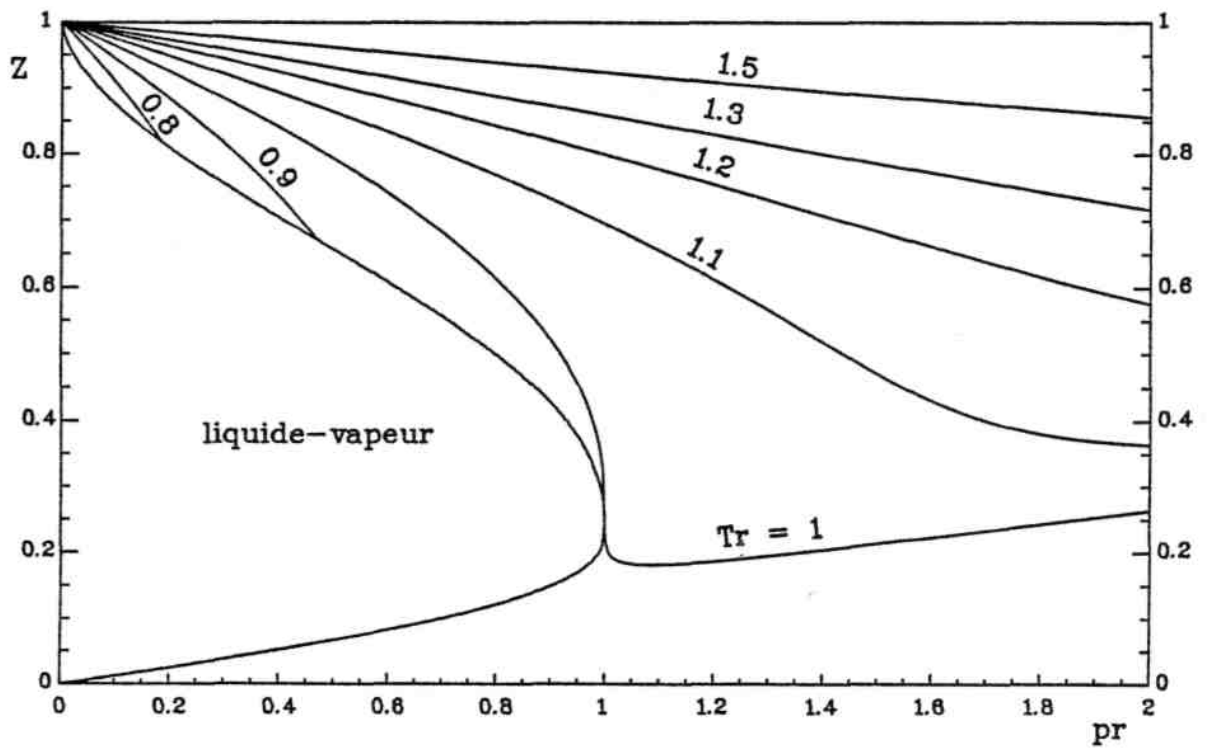


Figure 3.8 : Diagramme Z en fonction des : pression et température réduites pour l'ammoniac [12].

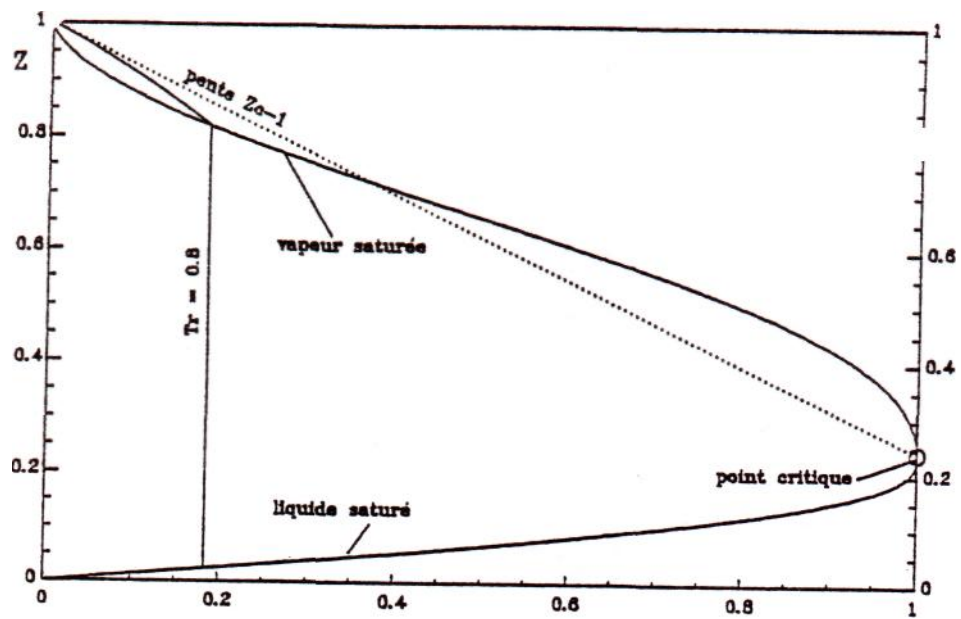


Figure 3.9 : Tangente à l'isotherme $Tr = 0.8$ dans le diagramme $Z(p_r, T_r)$ [12].

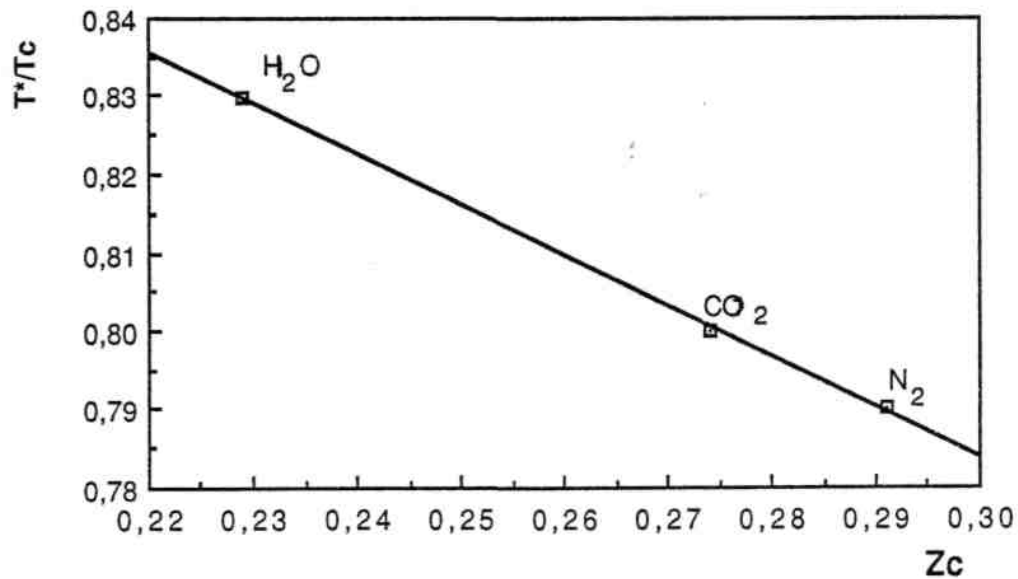


Figure 3.10: Diagramme T_r^* en fonction de Z_c [14].

On constate sur ce diagramme que T_r^* n'est pas rigoureusement égal à 0,8, ce qui a conduit Martin et al. à écrire :

$$T_r^* = 0,9869 - 0,6751Z_c \quad (3.25)$$

3^{ème} hypothèse : il existe une température, dite température de Boyle T_B , pour laquelle le gaz réel se comporte comme un gaz parfait aux pressions évanescentes. Martin et Hou ont montré que T_B/T_c était généralement proche de 2,5. (figure3.11) :

4^{ème} hypothèse : un autre diagramme important est le diagramme pression-température (figure 3.12). L'observation des isochores permet de dire qu'elles sont rectilignes dans le domaine à grand volume massique et faible pression et dans celui des hautes températures quel que soit le volume. L'isochore critique est quant à elle toujours rectiligne, quelque soit le domaine considéré.

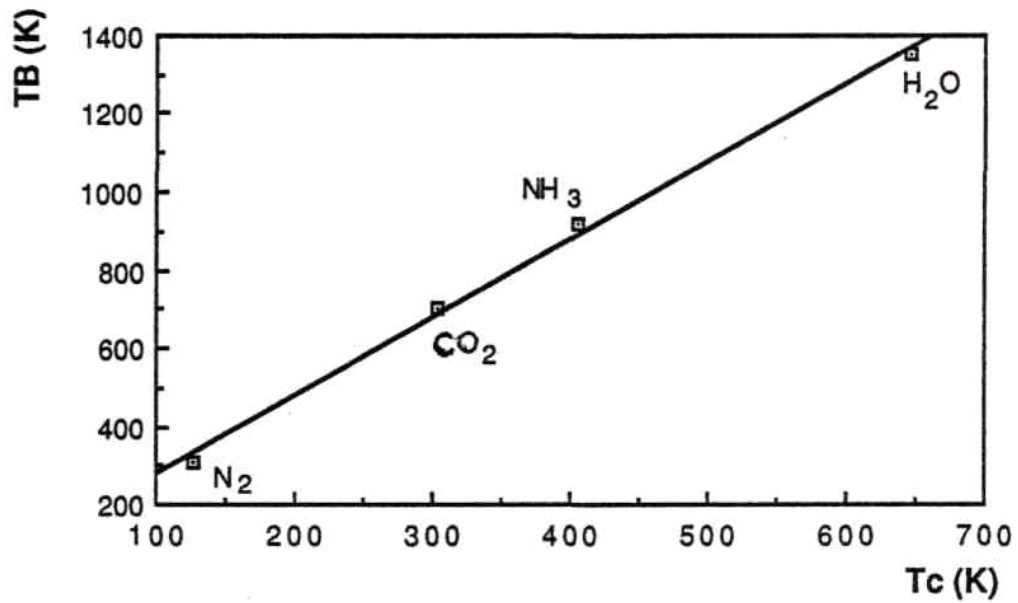


Figure 3.11 : Diagramme T_B en fonction de T_c pour différents corps purs [14].

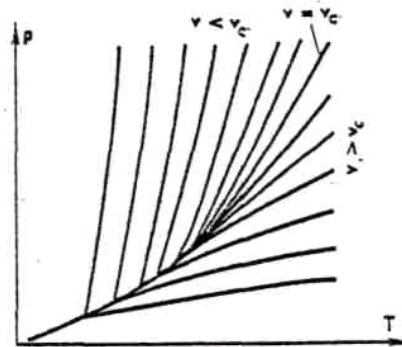


Figure 3.12 : Isochores dans le diagramme pression-température [39].

Ces hypothèses conduisent aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \quad \text{pour } p \rightarrow 0 \quad (3.26)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \quad \text{pour } v = v_c \quad (3.27)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \quad \text{pour } T \text{ "élevé"} \quad (3.28)$$

La condition (3.28) permet de définir l'allure des fonctions $f_i(T)$. En effet, cette condition implique que $f_i(T)$ soit une fonction linéaire de T aux températures élevées. Beattie et Bridgeman

ont proposé $f_i(T) = A + BT + C/T^2$. Plus généralement, le dernier terme est de la forme C/T^n où n varie entre 2 et 5 et dépend en grande partie de la température critique du corps considéré. Martin et Hou ont préféré tenir compte de T_c et choisir un coefficient universel. L'expression adoptée est alors :

$$f_i(T) = A_i + B_i T + C_i e^{-kT/T_c} \quad (3.29)$$

Le coefficient k le mieux adapté semblant être $k = 5.475$ [12].

Pour obtenir une relation supplémentaire, Martin et Hou ont utilisé le fait que les tangentes de la courbe de vapeur saturante et de l'isochore critique se raccordent au point critique, ce qui s'exprime par :

$$\left(\frac{dp_{sat}}{dT}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \zeta \quad (3.30)$$

Cette relation peut être démontrée à partir de l'équation de Clapeyron [9] :

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} \quad (3.31)$$

Lorsqu'on s'approche du point critique, on a : $\frac{s'' - s'}{v'' - v'} \rightarrow \left(\frac{ds}{dv}\right)_{v_c}$ par définition de la dérivée. Une des relations de Maxwell [9] donne :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (3.32)$$

Les deux relations (3.31) et (3.32) appliquées au point critique démontrent donc la condition (3.30). Le diagramme $\log(p_r) - 1/T_r$ le long de la courbe de saturation liquide-vapeur permet de trouver la valeur ζ de la tangente au point critique, (figure 3.13) :

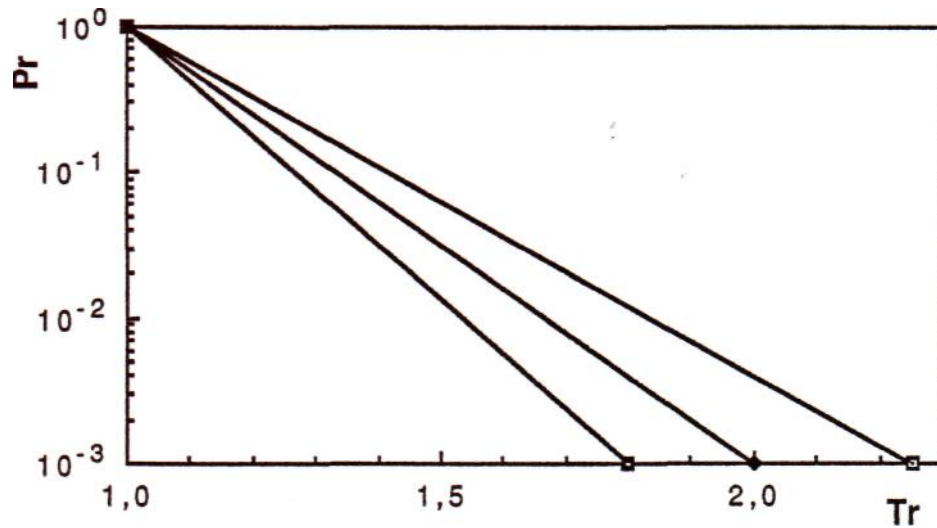


Figure 3.13 : Diagramme $\log(p_r) - 1/T_r$ le long de la courbe de saturation liquide-vapeur [14].

On obtient généralement des droites dans ce diagramme. La valeur m de la tangente commune au point critique pourra donc être obtenue à partir de la pente de la droite dans le diagramme $\log(p_r) - 1/T_r$ pour le fluide considéré. Il suffira donc de connaître un point de cette droite pour connaître ζ (le second point étant le point critique).

Le nombre de paramètres physiques nécessaire pour établir l'équation de Martin-Hou est alors de quatre :

- température critique,
- pression critique,
- volume critique,
- un point de la courbe de saturation qui déterminera la pente de l'isochore critique ζ .

Martin et Hou ont donc obtenu les relations ci-dessous :

$$p_c = p(v_c, T_c) \tag{3.33}$$

Au point critique :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T = \left(\frac{\partial^4 p}{\partial v^4}\right)_T = 0 \tag{3.34}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p_r}\right)_{T_r} = 0 \quad \text{pour } p_r \rightarrow 0 \text{ et } T = T_B \quad (3.35)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p_r}\right)_{T_r} = Z_c - 1 \quad \text{pour } p_r = 0 \text{ et } T_r = T_r^* \quad (3.36)$$

Avec :

$$T_r^* = 0.9869 - 0.6751 Z_c$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \quad \text{pour } v = v_c \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \zeta \quad \text{pour } v = v_c \quad (3.38)$$

Ces huit relations ne permettront évidemment pas de calculer les douze coefficients A_i , B_i et C_i ($i = 2$ à 5). Il est donc nécessaire de fixer des valeurs arbitraires à 4 coefficients. C'est ce que Martin et Hou ont fait en annulant les coefficients de poids faibles (B_4 , C_4 , A_5 , C_5).

La résolution du système d'équations (3.33) à (3.38) fournit les résultats suivants :

$$b = v_c - 0.2 \frac{r T_c}{p_c} \quad (3.39)$$

Van der Waals avait trouvé $b = v_c / 3$. En fait, la relation (3.39) fournit des valeurs trop faibles de la pression au voisinage du point critique, ce qui a conduit Martin-Hou à rechercher une valeur plus précise de b . Différents essais sur des gaz ont conduit à adopter la relation :

$$b = v_c \left(1 - \frac{\beta}{15 Z_c}\right) \quad (3.40)$$

Avec :

$$\beta = 20.533 Z_c - 31.883 Z_c^2$$

3. LE CALCUL DE LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE

Lorsque la phase vapeur d'un corps pur est en équilibre thermodynamique avec son liquides, l'égalité de leurs : potentiel chimique, température et pression respectifs conduit à la célèbre équation de Clapeyron :

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = \frac{L_v}{T(v'' - v')} \quad (3.41)$$

Beaucoup de corrélations pour le calcul de p_{sat} ont pour point de départ la relation (3.41). La plus simple d'entre elles : est la relation de Clapeyron qui suppose la constance du membre de droite dans l'équation (3.37) vis-vis de la température :

$$\ln p_{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (3.42)$$

La précision de cette équation par rapport aux mesures expérimentales est illustrée par la figure 3.14 :

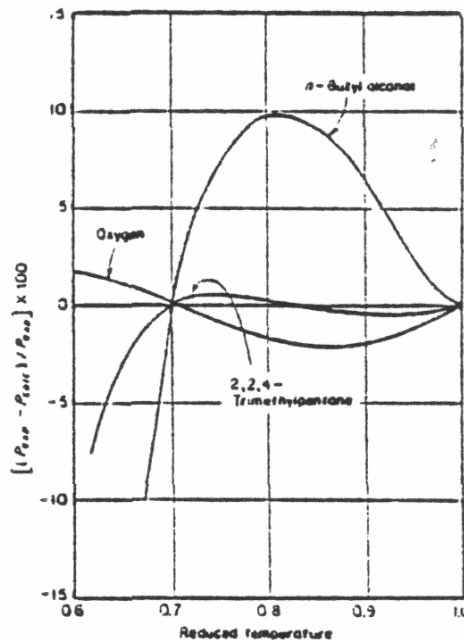


Figure 3.14 : Précision de la relation de Clapeyron [40].

Le calcul des deux coefficients A et B peut se faire grâce à la connaissance de deux paramètres (par exemple : pression critique et température d'ébullition). La relation (3.41) est une

application de la loi des états correspondants.

Comme le montre la figure 3.14, la précision de cette équation n'est satisfaisante sur toute l'étendue de la température. On peut en améliorer la précision en utilisant le facteur acentrique de Pitzer [16] :

$$\ln p_{sat(r)} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (3.43)$$

Les fonctions $f^{(0)}$ et $f^{(1)}$ ont été établies par Lee et Kesler (1975) [26] :

Antoine (1888) [27] a proposé une modification de l'équation de Clapeyron pour en améliorer la précision :

$$\ln p_{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.44)$$

Certaines hypothèses sur l'évolution relative du rapport $L_v / (v'' - v')$ en fonction de L_v et $(v'' - v')$ permettent d'écrire un développement limité de la relation (3.41). Reidel 1954 a complété ce développement limité par un terme correctif fonction de T^6 :

$$\ln p_{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (3.45)$$

Et de celle proposée par Ekroth 1979 [28] :

$$\ln p_{sat} = \sum_{i=1}^9 a_i T^{i-2} + (a_{10} + a_{11}T) \ln T + \left(\frac{a_{12}}{T} + a_{13}\right) \ln T + a_{15} T^{14} + \left(\frac{a_{16}}{T} + a_{17}\right) (a_{18} - T)^{\frac{3}{2}} \quad (3.46)$$

4. LE CALCUL DE LA DENSITE DU LIQUIDE SATURANT

La plupart des corrélations pour le calcul de la densité de liquide saturant utilisent la loi des états correspondants.

La corrélation de Gunn et Yamada (1971) [29] utilise les paramètres T_c et ω :

$$\frac{v'}{v_{sc}} = v_r^{(0)}(1 - \omega\Gamma) \quad (3.47)$$

Expression dans laquelle v_{sc} est un paramètre d'échelle défini par :

$$v_{sc} = \frac{v_{0,6}}{0.3862 - 0.0866\omega}$$

$v_{0,6}$ étant le volume spécifique du liquide saturé à $T_r = 0.6$.

D'autre part $v_r^{(0)}$ et Γ sont des fonctions de la température réduite :

Pour $0.2 \leq T_r \leq 0.8$:

$$v_r^{(0)} = 0.33593 - 0.33953T_r + 1.51941T_r^2 - 2.02512T_r^3 + 1.11422T_r^4$$

Pour $0.8 < T_r < 1.0$:

$$v_r^{(0)} = 1.0 + 1.3(1 - T_r)^{\frac{1}{2}} \log(1 - T_r) - 0.50879(1 - T_r) - 0.91534(1 - T_r)^2$$

Pour $0.2 \leq \Gamma < 1.0$:

$$\Gamma = 0.29607 - 0.09045T_r - 0.04842T_r^2$$

Cette méthode est l'une des plus précises disponible aujourd'hui pour les fluides peu ou pas polaires.

La corrélation de Yen et Woods (1966) [30] nécessite comme paramètres la densité critique et la température critique :

$$\frac{\rho'}{\rho_c} = 1 + \sum_{i=1}^4 b_i (1 - T_r)^{i/3} \quad (3.48)$$

Les coefficients b_i étant obtenus comme suit :

$$b_1 = 17.4425 - 214.578 Z_c + 989.625 Z_c^2 - 1522.06 Z_c^3$$

Pour $Z_c \leq 0.26$:

$$b_2 = -3.28257 + 13.6377 Z_c + 107.4844 Z_c^2 - 384.211 Z_c^3$$

Pour $Z_c > 0.26$:

$$b_2 = 60.2091 - 402.063 Z_c + 501.0 Z_c^2 + 641.0 Z_c^3$$

$$b_3 = 0$$

$$b_4 = 0.93 - b_2$$

McLinden et al. 1989 [31] ont appliqué cette corrélation au R134a sous la forme :

$$\frac{\rho'}{\rho_c} = 1 + b_1(1-T_r)^{0.34} + \sum_{i=1}^4 b_i(1-T_r)^{i/3} \quad (3.49)$$

Wilson et Basu 1988 [32] ont quant à eux gardé la forme originale de la corrélation de Yen et Woods pour le R134a. La comparaison de ces deux méthodes avec les résultats expérimentaux est donnée par McLinden et al. Voir figure 3.15 :

Martin 1959 [33] a proposé une corrélation empirique à 12 coefficients :

$$\rho' = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i(1-T_r)^{i/3} + b_{10}(1-T_r)^{1/2} + b_{11}(1-T_r)^{3/2} \quad (3.50)$$

5. LE CALCUL DE LA CAPACITE CALORIFIQUE A L'ETAT DE GAZ IDEAL

5.1 CAPACITE CALORIFIQUE DU GAZ PARFAIT

La théorie classique de la capacité calorifique (théorie de Maxwell-Boltzmann) se fonde sur l'hypothèse que les lois de la mécanique newtonienne sont applicables aux systèmes atomiques. Elle suppose que l'énergie interne soit la somme des énergies cinétiques de

translation et de rotation des molécules, les énergies potentielles d'interaction étant négligées. Cette théorie conduit à des valeurs constantes de C_p et C_v , ces valeurs sont obtenues à partir des relations suivantes :

$$C_v = \left(\frac{du}{dT} \right)_v \text{ Et } C_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p \quad (3.51)$$

$$C_p - C_v = r \quad (3.52)$$

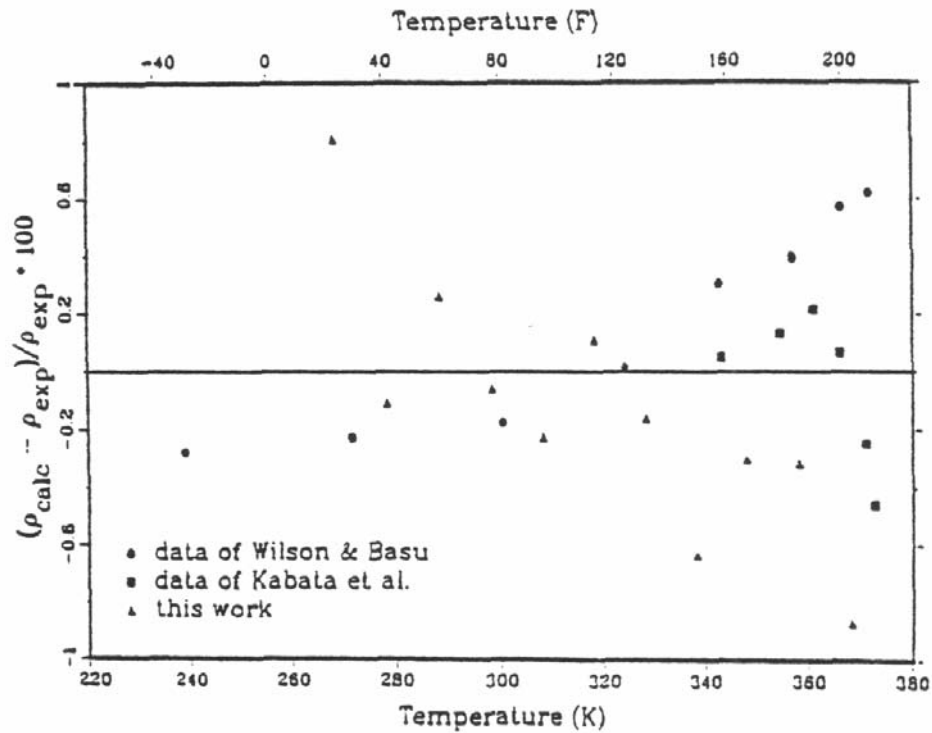


Figure 3.15 : Comparaison des résultats fournis par la corrélation de Yen et Woods avec les valeurs expérimentales pour la densité du liquide saturé du R134a [31].

Le tableau 3.4 indique les valeurs classiques obtenues à partir de la théorie cinétique des gaz.

Gaz parfait	Monoatomique	Biatomique	Triatomique et plus
C_v	$3r/2$	$5r/2$	$6r/2$
C_p	$5r/2$	$7r/2$	$8r/2$

Tableau 3.4 : Caractéristiques calorifiques des gaz suivant la théorie cinétique [12].

5.2 CAPACITE CALORIFIQUE DU GAZ IDEAL

L'état de gaz idéal est celui du gaz réel lorsque sa pression tend vers zéro. Son équation d'état est alors $p v = r T$. La théorie cinétique du gaz parfait exposée précédemment est trop simplifiée et ceci pour les raisons suivantes :

- Elle ne tient pas compte de la vibration des atomes les uns par rapport aux autres. Par exemple dans une molécule biatomique, les atomes vibrent le long de l'axe qui les relie. Ce phénomène introduit un degré de liberté interne. Il en résulte que C_p et C_v sont plus élevées que ce que donne le tableau 3.4.
- A très haute température, les électrons sont susceptibles de changer de niveau d'énergie.

L'intensité de ces deux phénomènes augmente avec la température. C_p et C_v sont donc fonctions croissantes de la température, ce que ne prévoyait pas le modèle précédent.

Généralement, la méthode utilisée pour corrélérer C_p^0 ou C_v^0 (ces deux grandeurs étant alors reliées par la relation de Mayer) consiste à choisir un polynôme :

$$C_p^0(T) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + \frac{a_5}{T} \quad (3.53)$$

Les valeurs des coefficients étant obtenues à partir de mesures expérimentales parmi lesquelles :

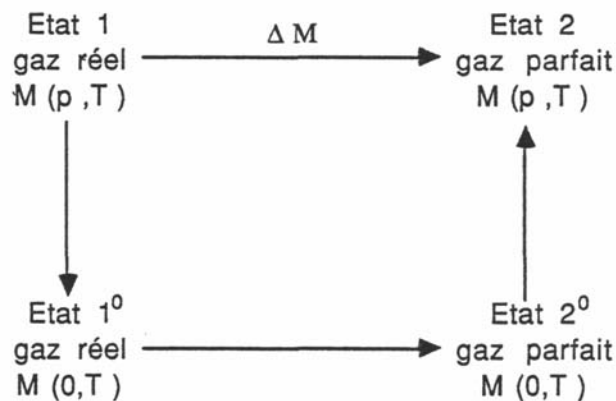
- Une méthode spectroscopique qui détermine les énergies de vibration et de rotation des molécules par analyse des raies Raman et des raies infrarouges, Harnisch et Hirschmann 1970 [34].
- Une méthode basée sur la mesure de la vitesse du son du gaz à différentes températures sous faibles pressions et en application d'un développement particulier de l'équation du viriel (McLinden et al. 1989).

6. LE CALCUL DES PRINCIPALES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

6.1 EN PHASE VAPEUR

Le calcul des grandeurs thermodynamiques extensives (v, h, s, \dots) se fait généralement grâce à la notion de fonction résiduelle. Soit une grandeur extensive $M(p,T)$; on appelle fonction résiduelle la fonction ΔM qui est égale à la différence entre la valeur $M^0(p,T)$ qu'aurait le gaz parfait à la même pression et la même température et $M(p,T)$:

$$\Delta M = M^0(p,T) - M(p,T) \quad (3.54)$$



Calcul de l'enthalpie au moyen de l'enthalpie résiduelle Δh :

On dérive l'expression (3.54) le long d'une isotherme de façon à utiliser les propriétés caractéristiques du gaz idéal :

$$\left(\frac{\partial \Delta h}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial h^0}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \quad (3.55)$$

Etant donné que l'enthalpie d'un gaz idéal ne dépend pas de la pression, le 1^{er} terme du second membre est nul. Le second terme est quant à lui exprimé à partir de la relation :

$$dh = Tds + v dp$$

Que l'on dérive le long d'une isotherme :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v$$

Et par utilisation d'une des relations de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Pour aboutir à :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (3.56)$$

L'intégration de la relation (3.56) le long d'une isotherme entre $p = 0$ et p nous donne :

$$\Delta h(p, T) = \int_0^p \left(T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right)_T dp \quad (3.57)$$

On peut alors déterminer aisément la différence d'enthalpie entre deux états donnés 1 et 2 en utilisant le fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Pour cela faisons suivre un chemin arbitraire 1-1⁰-2⁰-2 représenté sur la figure ci-dessous :

$$h_2 - h_1 = (h_2 - h_2^0) + (h_2^0 - h_1^0) + (h_1^0 - h_1)$$

$$h_2 - h_1 = -\Delta h_2 + \int_{T_1}^{T_2} C_p^0(T) dT + \Delta h_1 \quad (3.58)$$

$$h_2 - h_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right)_T dp + \int_{T_1}^{T_2} C_p^0(T) dT \quad (3.59)$$

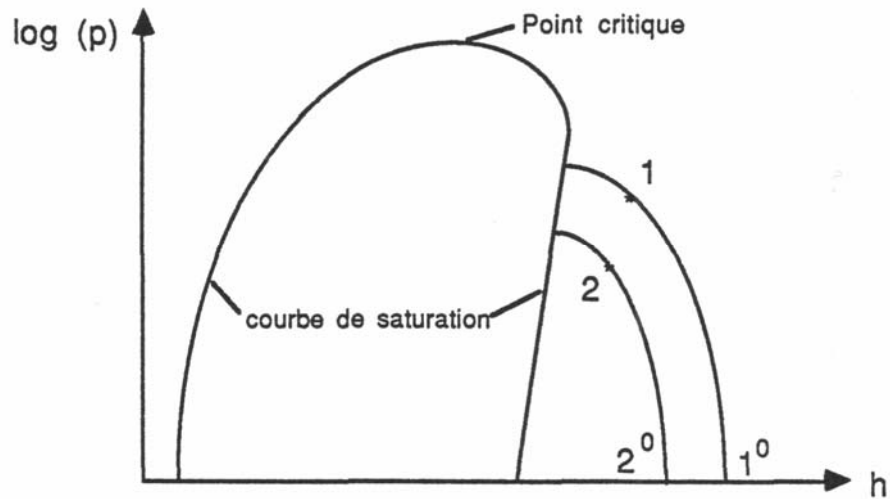


Figure 3.16 : Calcul d'une différence d'enthalpie sur un diagramme h-log(p).

On constate donc la nécessité de connaître une équation d'état de la phase vapeur pour calculer la différence d'enthalpie. Si cette équation d'état n'est pas explicite en $v = v(p, T)$ mais plutôt en $p = p(v, T)$ il est préférable d'écrire $(h_2 - h_1)$ sous une autre forme :

$$h_2 - h_1 = \int_{v_2}^{v_1} \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) dv + \int_{T_1}^{T_2} C_v^0(T) dT + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (3.60)$$

Calcul de l'entropie massique à partir de l'entropie résiduelle Δs :

Nous allons suivre un raisonnement analogue au calcul précédent :

$$\left(\frac{\partial \Delta s}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial s^0}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \quad (3.61)$$

L'entropie du gaz idéal dépend de p et T comme suit :

$$ds^0 = C_p^0(T) \frac{dT}{T} - r \frac{dp}{p}$$

La dérivée partielle de s^0 par rapport à p le long de l'isotherme T est alors :

$$\left(\frac{\partial s^0}{\partial p}\right)_T = -\frac{r}{p} \quad (3.62)$$

Quant au second terme du membre de droite de (3.61), il peut être obtenu grâce à la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (3.63)$$

L'entropie résiduelle est donc :

$$\Delta s(p, T) = \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{r}{p} \right]_T dp \quad (3.64)$$

En utilisant le même raisonnement que pour l'enthalpie, on peut calculer une différence d'entropie entre deux états gazeux 1 et 2 :

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^0(T)}{T} dT - r \ln \frac{p_2}{p_1} - \int_0^{p_2} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{r}{p} \right]_{T_2} dp + \int_0^{p_1} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{r}{p} \right]_{T_1} dp \quad (3.65)$$

Ou bien, si l'équation d'état est explicite en pression :

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v^0(T)}{T} dT + \int_{\infty}^{v_2} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right]_{T_2} dv + \int_{v_1}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right]_{T_1} dv \quad (3.66)$$

Le calcul des capacités calorifiques :

Il se peut qu'on se dispose soit d'une corrélation donnant $C_p^0(T)$, soit d'une corrélation donnant $C_v^0(T)$. Ces deux corrélations permettraient aussi simplement d'exprimer $C_p(T)$ et $C_v(T)$, comme nous allons le montrer.

A partir des deux relations de Maxwell [9] :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (3.67)$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (3.68)$$

Et en intégrant le long d'une isotherme de l'état idéal ($T, v \rightarrow \infty$) à l'état (T, v) :

$$C_p(v, T) = C_p^0(T) - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (3.69)$$

$$C_v(v, T) = C_v^0(T) + T \int_\infty^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv \quad (3.70)$$

La relation de Mayer généralisée permet alors de relier C_p et C_v :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (3.71)$$

Cette dernière relation n'est pas très facile à utiliser si l'équation d'état est explicite en pression. Pour cela, il est possible de modifier grâce à :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1 \quad (3.72)$$

Et la relation (3.74) devient :

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (3.73)$$

6.2 EN DOUBLE PHASE LIQUIDE-VAPEUR

Un corps pur change de phase à pression et température constantes. Il est souvent

nécessaire d'utiliser un nouveau paramètre pour caractériser son état : le titre de vapeur x qui est :

$$x = 1 + \frac{v - v''}{v'' - v'} = 1 + \frac{h - h''}{h'' - h'} = 1 + \frac{s - s''}{s'' - s'}$$

Calcul de la chaleur latente de vaporisation :

Elle est calculable à partir de la relation de Clausius-Clapeyron (3.41), à condition de disposer :

- d'une équation d'état de la phase vapeur pour calculer v'' ,
- d'une corrélation liant p_{sat} à T pour calculer dp_{sat}/dT ,
- d'une corrélation donnant $v' = f(T)$.

Remarque : si l'équation d'état utilisée n'est pas explicite en v , il faudra utiliser une méthode numérique d'inversion pour calculer v'' en fonction de T (ou de p).

Calcul de l'enthalpie et l'entropie massiques :

Ces calculs se font sans difficulté en application des relations (3.78).

$$h(T) = x L_v(T) + h'(T) \tag{3.74}$$

$$s(T) = x \frac{L_v(T)}{T} + s'(T) \tag{3.75}$$

Calcul des capacités calorifiques massiques :

La capacité calorifique à pression constante d'un mélange liquide-vapeur est infinie pour un corps pur (ce résultat provient du fait que $dT = 0$ le long d'une isobare, alors que la quantité de chaleur δq à une valeur finie ; Copigneau 1991 a proposé une autre démonstration de ce résultat à partir de l'expression de s' en fonction de x). On préfère généralement calculer la capacité calorifique le long de la courbe de saturation, notée C_{sat} .

Etant donné que le long de la courbe de saturation varient à la fois p , v et T , on ne peut pas dire que C_{sat} soit égal à C_v ou C_p . Il existe une relation entre ces trois dernières, comme nous allons le montrer :

$$C_{sat} = T \left(\frac{ds}{dT} \right)_{sat}$$

Expression dans laquelle $(ds/dT)_{sat}$ est la variation d'entropie massique en fonction de T le long de la courbe de saturation. On peut écrire :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

Divisons par dT en suivant la courbe de saturation :

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{sat} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{dv}{dT} \right)_{sat}$$

Ce qui conduit grâce aux relations de Maxwell $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ et $\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ à :

$$C_{sat} = T \left[\frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{dv}{dT} \right)_{sat} \right] \quad (3.76)$$

Il est possible d'obtenir C_{sat} à partir d'une relation issue de (3.76) en fonction de C_p .

$$C_{sat} = C_p - T \alpha v \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} \quad (3.77)$$

Expression dans laquelle α représente le coefficient de dilatation isobare $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. La relation

(3.77) s'applique aussi bien au liquide saturant qu'à la vapeur saturante :

$$C'_{sat} = C'_p - T \alpha' v' \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} \quad (3.77bis)$$

$$C''_{sat} = C''_p - T \alpha'' v'' \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} \quad (3.77ter)$$

Pour certaines espèces chimiques, C''_{sat} peut changer de signe ; une isentrope peut couper en deux points la courbe de saturation représenté dans le diagramme entropique (s,T).

Remarque : d'autres corrélations données par KLEA [41] ou d'autres auteurs concernant les propriétés déjà évoquées ou d'autres propriétés thermodynamiques telles que la viscosité, la conductivité... sont mentionnées en annexe A. En même temps, dans certains cas, certaines d'entres elles vont nous servir comme référence pour pouvoir comparer les résultats obtenus.

7. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à quelques modèles permettant de représenter l'état thermodynamique d'un fluide, notamment à la phase gazeuse sur un large domaine de températures et pressions. De nombreuses recherches continuent à être menées sur ce thème. Le chapitre suivant développera l'application numérique de certains de ces modèles au R134a.

1. GENERALITES, CHOIX DES MODELES

Les propriétés thermodynamiques des fluides réels sont disponibles depuis très longtemps sur des tables et diagrammes, eux-mêmes étant établis à partir de modèles mathématiques tels que ceux décrits dans le chapitre précédent.

L'idée est de disposer d'un outil performant d'une importante capacité de calcul des propriétés thermodynamiques essentielles d'un certain nombre de fluides condensables et de stocker des données et permettre aussi d'y implanter les différents modèles qu'on a vus précédemment. Cette idée n'est bien sûr pas nouvelle et de nombreux auteurs l'ont mise en pratique au cours de la dernière décennie avec le développement de l'outil informatique (Mulapi et al. 1990, Hust et al. 1966, Pina 1977, Perrin 1977).

Ainsi, Tobaly 1984 [42] a créé une bibliothèque de procédures et fonctions écrites en langage Pascal associé à un fichier de fluides frigorigènes implantés sur micro-ordinateur APPLE 4. Cette bibliothèque lui a servi à calculer les paramètres thermodynamiques de certains de ces fluides lors de la détente de vapeur saturée dans une tuyère. Cette bibliothèque a été adaptée par Barret (1986-1987), pour écrire le logiciel THERMOCALC dont la principale caractéristique était de fournir des tables de liquide et vapeur saturés et de vapeur surchauffée, avec une grande souplesse d'emploi. La connaissance des propriétés thermodynamiques des réfrigérants permet à son tour de compléter et concevoir un outil d'aide au calcul des installations frigorifiques.

La liste des fluides concernés était la suivante : R11, R12, R12b1, R13, R13b1, R14, R22, R23, R113, R114, R115, **R134a**, R142b, R152a, R500, R502, R503 et R717. Les formules et corrélations propres au réfrigérant R134a sont données en annexe.

Il est souvent possible de trouver dans la littérature plusieurs modèles applicables à chacun de ces fluides. Il est donc nécessaire de faire alors un travail de vérification et de confrontation avec des données expérimentales. L'utilisation des documents publiés par Ekroth en 1979, permettent de trouver les détails d'une telle étude ainsi que les modèles qui peuvent être finalement retenus, et par la suite, la publication des propriétés thermodynamiques des fluides réfrigérants.

2. LES DIFFERENTES CORRELATIONS ADOPTEES

2.1 EQUATION D'ETAT DE LA PHASE VAPEUR

Pour les réfrigérants R11, R12, R13, R14, R22, R23, R114, R134a, R142b, R152a R500 et R502 c'est l'équation de Martin-Hou 1955 qui est retenue par Ekroth [28]:

$$p = \frac{r \cdot T}{v-b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + C_i e^{-k \cdot T r}}{(v-b)^i} + \frac{A_6 + B_6 T + C_6 e^{-k \cdot T r}}{e^{\alpha v} (1 + C e^{\alpha v})} \quad (4.1)$$

En prenant en compte que des coefficients propres au R134a, l'équation sera la suivante :

$$p = \frac{r \cdot T}{v-b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + C_i e^{-k T r}}{(v-b)^i} \quad (4.2)$$

Les dérivées partielles de la pression vis-à-vis de v et T s'expriment alors ainsi :

A partir de l'équation (4.1) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{rT}{(v-b)^2} - \sum_{i=2}^5 i \frac{A_i + B_i T + C_i e^{-k T r}}{(v-b)^{i+1}} - (A_6 + B_6 T + C_6 e^{-k T r}) \frac{\alpha (1 + 2c e^{\alpha v})}{e^{\alpha v} (1 + c e^{\alpha v})^2} \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{r}{(v-b)} + \sum_{i=2}^5 \frac{B_i - C_i \frac{k}{T_c} e^{-k T r}}{(v-b)^i} + \frac{B_6 - C_6 \frac{k}{T_c} e^{-k T r}}{e^{\alpha v} (1 + c e^{\alpha v})} \quad (4.4)$$

Celles applicables au R134a, sont les suivantes :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{rT}{(v-b)^2} - \sum_{i=2}^5 i \frac{A_i + B_i T + C_i e^{-k T r}}{(v-b)^{i+1}} \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{r}{(v-b)} + \sum_{i=2}^5 \frac{B_i - C_i \frac{k}{T_c} e^{-k T r}}{(v-b)^i} \quad (4.6)$$

2.2 PRESSION DE VAPEUR SATURANTE

La corrélation retenue est une expression synthétique de plusieurs équations : celle de Riedel 1954a, de Martin 1959 et de Guggenheim 1945 [43]. Elle a pour formulation générale :

$$\ln p_{sat} = \sum_{i=1}^9 a_i T^{i-2} + (a_{10} + a_{11}T) \ln T + \left(\frac{a_{12}}{T} + a_{13}\right) (\ln(a_{14} - T)) + a_{15} T^{14} + \left(\frac{a_{16}}{T} + a_{17}\right) (a_{18} - T)^{\frac{3}{2}} \quad (4.7)$$

Certains coefficients peuvent être nuls selon le fluide considéré et la corrélation qui s'y applique. Les domaines de validité de cette corrélation pour différents fluides sont indiqués dans les travaux d'Ekroth 1979.

Si nous éliminons les coefficients propres aux autres réfrigérants, la corrélation applicable au R134a, sera la suivante :

$$\ln p_{sat} = \sum_{i=1}^4 a_i T^{i-2} + \left(\frac{a_{12}}{T} + a_{13}\right) (\ln(a_{14} - T)) \quad (4.8)$$

2.3 CAPACITE CALORIFIQUE DU GAZ IDEAL

Les valeurs des coefficients C_i du R134a sont tirées d'une publication de Wilson et Basu 1988 [32]. Ekroth 1979 a utilisé la corrélation généralisée suivante :

$$C_v^0(T) = \sum_{i=0}^{11} C_i T^{i-5} \quad (4.11)$$

Celle applicable au R134a, est la suivante :

$$C_v^0(T) = \sum_{i=4}^7 C_i T^{i-5} \quad (4.12)$$

$$C_v^0(T) = C_4 T^{-1} + C_5 + C_6 T + C_7 T^2$$

2.4 DENSITE DU LIQUIDE SATURANT

Il s'agit là encore d'une expression synthétique de plusieurs corrélations, celles de Guggenheim 1945, Riedel 1954 [44] et Martin 1959. Ekroth a retenu la corrélation à 12 coefficients :

$$\rho' = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i (1-T_r)^{i/3} + b_{10} (1-T_r)^{1/2} + b_{11} (1-T_r)^{3/2} \quad (4.9)$$

Celle applicable au R134a, est la suivante :

$$\rho' = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i (1-T_r)^{i/3} \quad (4.10)$$

$$\rho' = b_0 + b_1 (1-T_r)^{1/3} + b_2 (1-T_r)^{2/3} + b_3 (1-T_r)^{3/3} + b_4 (1-T_r)^{4/3}$$

Avec :

$$v' = 1/\rho' \quad (4.11)$$

2.5 DENSITE DE LA VAPEUR SATURANTE

Puisqu'on ne dispose pas à priori d'une expression explicite, la détermination de la densité ou du volume massique de la vapeur sur la courbe de saturation, s'effectue par inversion de l'équation d'état (4.2) et donc par calcul itératif.

On commence le calcul par deux valeurs initiales, l'une d'elles peut être le volume massique critique v_c , pour ensuite déterminer les pressions en ces deux points par la relation (4.2), ces pressions sont comparées à la pression de saturation qu'on peut obtenir à la même température par la relation (4.8), si la différence de l'une des deux pressions avec la pression de saturation est inférieure à une certaine tolérance fixée au préalable, alors la valeur de v qui a conduit au calcul de $p(v,T)$ est la bonne, autrement l'itération se poursuit jusqu'à ce que $p(v,T)$ converge vers $p(T)$. Voir figure 4.1.

L'application de cette méthode a conduit à des résultats satisfaisants après qu'on les a comparés aux valeurs obtenues d'une corrélation utilisée par Klea [41], on peut constater cet état de fait dans la partie résultats et interprétation.

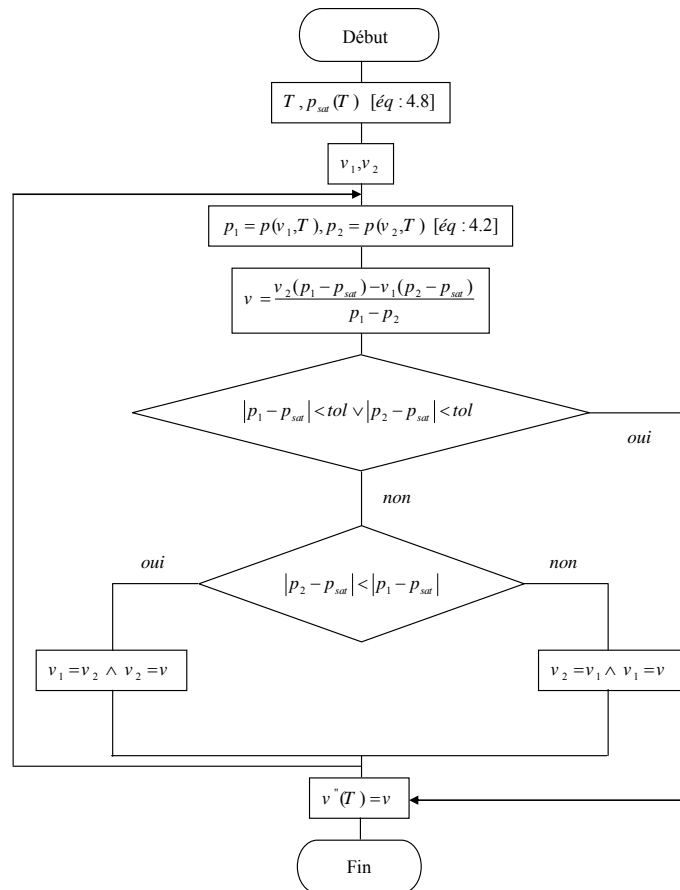


Figure 4.1 : Méthode de la sécante pour calculer le volume massique de la vapeur saturée.

2.6 EXPRESSIONS DES GRANDEURS C_v , C_p , L_v , h et s

Le calcul de C_v se fait sans difficulté à partir de la relation (3.70), étant donnée la forme de l'équation d'état $p = f(v, T)$ explicite en pression. Les expressions du terme intégral de cette relation sont les suivantes :

A partir de l'équation d'état (4.1) :

$$\int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv = - \sum_{i=2}^5 \frac{C_i k^2 e^{-kT}}{(i-1)(v-b)^{i-1}} - C_6 k^2 e^{-kT} \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{e^{\alpha v}} - c \ln \left(1 + \frac{1}{ce^{\alpha v}} \right) \right] \quad (4.12)$$

Pour le R134a on a d'abord :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = \sum_{i=2}^5 \frac{C_i \left(\frac{k}{T_c} \right)^2 e^{-kT}}{(v-b)^i} \quad (4.13)$$

Puis ;

$$\int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv = - \sum_{i=2}^5 \frac{C_i \left(\frac{k}{T_c} \right)^2 e^{-kT}}{(i-1)(v-b)^{i-1}} \quad (4.14)$$

L'expression de la chaleur latente L_v est tirée de la relation de Clausius-Clapeyron (3.41) et ne peut être explicite, puisqu'il n'est pas possible d'extraire $v''(p, T)$ de l'équation d'état. Il faut donc faire appel, comme on a vu au paragraphe 2.5, à une méthode numérique d'inversion de l'équation d'état pour calculer v'' , et c'était donc la méthode de la sécante.

La dérivée de p_{sat} par rapport à T est :

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = p_{sat} \cdot \left[\sum_{i=1}^9 (i-2) a_i T^{i-3} + \frac{a_{10} + a_{11} T}{T} + a_{11} \ln T - \frac{a_{12} + a_{13} T}{T(a_{14} - T)} - \frac{a_{12}}{T^2} \ln(a_{14} - T) + \right. \\ \left. 14 a_{15} T^{13} - \frac{3}{2} \left(\frac{a_{16}}{T} + a_{17} \right) (a_{18} - T)^{\frac{1}{2}} - \frac{a_{16}}{T^2} (a_{18} - T)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (4.15)$$

L'expression propre au R134a est la suivante :

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = p_{sat} \cdot \left[\sum_{i=1}^4 (i-2) a_i T^{i-3} - \frac{a_{12} + a_{13} T}{T(a_{14} - T)} - \frac{a_{12}}{T^2} \ln(a_{14} - T) \right] \quad (4.16)$$

Cette approche a été écartée de notre démarche, vu les résultats insignifiants qui ont été obtenus. L'expression qui a été finalement programmée est une corrélation donnée par Klea [41], dont l'expression est la suivante :

$$L_v(T) = A + B \cdot y + C \cdot y^2 + D \cdot y^3 + E \cdot y^4 \quad (4.17)$$

Avec :

$$y = (1 - T_r)^{1/3}$$

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, le calcul de l'enthalpie et de l'entropie massiques peut se faire entre deux points donnés de la phase gazeuse. On choisit habituellement un point de référence et des valeurs de référence en ce point. Les références adoptées sont les suivantes dans le système international [12]:

Fluide	$T_{ref} (K)$	$h'_{ref} (kJ / kg)$	$s'_{ref} (kJ / kg.K)$
R717	273.15	500	2
R14	173.15	200	1
Autres	273.15	200	1

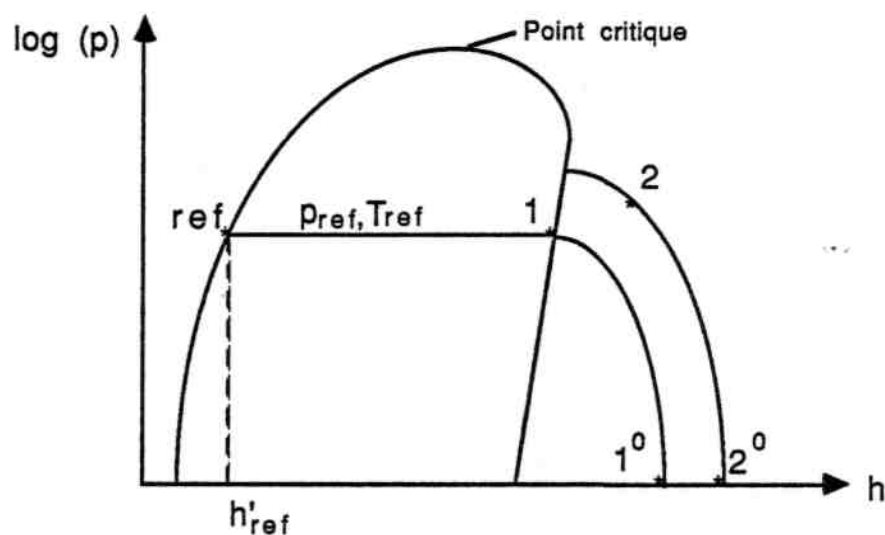


Figure 4.2 : Calcul de l'enthalpie au point 2 en fonction de l'enthalpie au point de référence.

Le calcul de h et s en un point donné 2 va donc se faire de la façon suivante :

- Le point 1 choisi est celui correspondant à la vapeur saturée à T_{ref} , ce qui permet d'écrire :

$$\begin{cases} h_1 = h'_{ref} + L_v(T_{ref}) \\ s_1 = s'_{ref} + \frac{L_v(T_{ref})}{T_{ref}} \end{cases}$$

- On peut ensuite calculer h_2 et s_2 grâce aux relations (3.60) et (3.66).

Les expressions analytiques de l'enthalpie et de l'entropie massiques en un point donné de la phase gazeuse (p, v, T) sont alors obtenues à partir des relations suivantes :

$$h = h'_{ref} + L_v(T_{ref}) + \int_{\infty}^v \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right)_T dv + \int_{v_{ref}''}^v \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right)_{T_{ref}} dv + \int_{T_{ref}}^T C_v^0(T) dT + pv - p_{ref} v_{ref}''$$

$$s = s'_{ref} + \frac{L_v(T_{ref})}{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_v^0(T)}{T} dT + \int_v^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_T dv + \int_{\infty}^{v_{ref}''} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_{T_{ref}} dv$$

Expressions dans lesquelles v_{ref}'' est le volume massique de la vapeur saturée à la température de référence.

La corrélation utilisée pour C_v^0 aboutit aux expressions :

$$\int_{T_{ref}}^T C_v^0(T) dT = \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq 4}}^{11} \frac{C_i}{i-4} (T^{i-4} - T_{ref}^{i-4}) + C_4 \ln \frac{T}{T_{ref}} \quad (4.18)$$

$$\int_{T_{ref}}^T \frac{C_v^0(T)}{T} dT = \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq 5}}^{11} \frac{C_i}{i-5} (T^{i-5} - T_{ref}^{i-5}) + C_5 \ln \frac{T}{T_{ref}} \quad (4.29)$$

Les expressions propres au R134a, sont :

$$\int_{T_{ref}}^T C_v^0(T) dT = \sum_{\substack{i=5 \\ i \neq 4}}^7 \frac{C_i}{i-4} (T^{i-4} - T_{ref}^{i-4}) + C_4 \ln \frac{T}{T_{ref}} \quad (4.20)$$

$$\int_{T_{ref}}^T \frac{C_v^0(T)}{T} dT = \sum_{\substack{i=4 \\ i \neq 5}}^7 \frac{C_i}{i-5} (T^{i-5} - T_{ref}^{i-5}) + C_5 \ln \frac{T}{T_{ref}} \quad (4.21)$$

Les expressions finalement programmées seront alors, en fonction de l'équation d'état (4.1) :

$$h = h'_{ref} + L_v(T_{ref}) + \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq 4}}^{11} \frac{C_i}{i-4} T^{i-4} + C_4 \ln T + pv + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + C_i (1+kT) e^{-kT}}{(i-1)(v-b)^{i-1}} + \\ (A_6 + C_6 (1+kT) e^{-kT}) \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{e^{\alpha v}} - c \ln \left(1 + \frac{1}{ce^{\alpha v}} \right) \right] \end{array} \right\} - f(p_{ref}, v''_{ref}, T_{ref}) \quad (4.22)$$

Celle spécifique au R134a, est la suivante :

$$h = h'_{ref} + L_v(T_{ref}) + \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=5}^7 \frac{C_i}{i-4} T^{i-4} + C_4 \ln T + pv + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + C_i (1+k \frac{T}{T_c}) e^{-kT}}{(i-1)(v-b)^{i-1}} \end{array} \right\} - f(p_{ref}, v''_{ref}, T_{ref}) \quad (4.23)$$

Relation dans laquelle $f(p_{ref}, v''_{ref}, T_{ref})$ est la même expression qu'entre accolades, prises à la température de référence à l'état vapeur saturée.

$$s = s'_{ref} + \frac{L_v(T_{ref})}{T_{ref}} + \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq 5}}^{11} \frac{C_i}{i-5} T^{i-5} + C_5 \ln T + r \ln(v-b) - \sum_{i=2}^5 \frac{B_i - C_i \frac{k}{T_c} e^{-kT}}{(i-1)(v-b)^{i-1}} + \\ (B_6 - C_6 k e^{-kT}) \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{e^{\alpha v}} - c \ln \left(1 + \frac{1}{ce^{\alpha v}} \right) \right] \end{array} \right\} - g(v''_{ref}, T_{ref}) \quad (4.24)$$

Celle spécifique au R134a, est la suivante :

$$s = s'_{ref} + \frac{L_v(T_{ref})}{T_{ref}} + \left\{ \sum_{\substack{i=4 \\ i \neq 5}}^7 \frac{C_i}{i-5} T^{i-5} + C_5 \ln T + r \ln(v-b) - \sum_{i=2}^5 \frac{B_i - C_i \frac{k}{T_c} e^{-kT_r}}{(i-1)(v-b)^{i-1}} \right\} - g(v''_{ref}, T_{ref}) \quad (4.25)$$

Relation dans laquelle $g(v''_{ref}, T_{ref})$ est la même expression qu'entre accolades, prises à la température de référence à l'état vapeur saturée.

2.7 EXPRESSIONS DE LA VISCOSITE [41]

➤ Viscosité du liquide saturé :

$$\eta'(T) = A + B/T + C \cdot T + D \cdot T^2 \quad (4.26)$$

➤ Viscosité de la vapeur saturée :

$$\eta''(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (4.27)$$

➤ Viscosité du gaz idéal :

$$\eta_0(T) = A + B \cdot T \quad (4.28)$$

2.8 EXPRESSIONS DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE [41]

➤ Conductivité thermique du liquide saturé :

$$\lambda'(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (4.29)$$

➤ Conductivité thermique de la vapeur saturée :

$$\lambda''(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (4.30)$$

➤ Conductivité thermique du gaz idéal :

$$\lambda_0(T) = A + B \cdot T \quad (4.31)$$

2.9 EXPRESSION DE LA TENSION SUPERFICIELLE [41]

$$\sigma(T) = A (1 - T_r)^{1.26} \quad (4.32)$$

2.10 EXPRESSION DE LA VITESSE DU SON DE LA VAPEUR SATUREE [41]

$$\mu(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E/T \quad (4.33)$$

Remarque : on trouve dans l'annexe A les coefficients des différentes corrélations donnant les expressions de la conductivité, la viscosité (du gaz idéal et de la saturation), la tension superficielle et la vitesse de son de la phase gazeuse.

3 FONCTIONS IMPLANTEES DANS LE PROGRAMME

A partir des modèles choisis et des expressions établies, On peut écrire un ensemble de fonctions permettant ainsi de calculer ces expressions vues aux paragraphes précédents. Les unités utilisées sont celles du système international. Les paragraphes qui vont suivre donnent la liste de quelques unes de ces fonctions.

Lorsqu'un fluide réfrigérant est choisi, il est nécessaire de déterminer en premier lieu les valeurs de référence pour le calcul de h et s. Ces valeurs de référence, constantes pour un fluide donné, sont celles des fonctions $f(p_{ref}, v_{ref}'' , T_{ref})$ et $g(v_{ref}'' , T_{ref})$ vues en paragraphe 2.6. Une procédure permet de calculer ces valeurs de référence en fonction du fluide de notre choix.

3.1 FONCTIONS APPLICABLES A LA PHASE GAZEUSE

INTITULE	AFFECTATION
Fonction p_vT	Calcule p en fonction de v et T
Fonction dpdvT_vT	$(\partial p / \partial v)_T$
Fonction dpdTv_vT	$(\partial p / \partial T)_v$
Fonction T_pv (*)	Calcule T en fonction de p et v
Fonction v_pT (*)	Calcule v en fonction de p et T
Fonction h_pvT	Calcule h en fonction de p, v et T
Fonction s_vT	Calcule s en fonction de v et T
Fonction Cv	Calcule Cv en fonction de v et T
Fonction Cp	Calcule Cp en fonction de v et T

Les fonctions non explicites sont repérées par un astérisque (*), elles nécessitent un calcul itératif d'inversion. Par exemple, la fonction v_pT sera obtenue par inversion de l'équation d'état p_vT.

Les fonctions T_pv et v_pT, obtenues par inversion de l'équation d'état p_vT, peuvent être utilisées par exemple pour le calcul des évolutions isothermes ou isochores.

La fonction enthalpie h_pvT nécessite le passage des trois paramètres p, v et T, il est évident que physiquement deux paramètres suffisent, mais nous avons préféré les imposer tous les trois, étant donné la forme de la relation (4.22). Cela nous évite par exemple de recalculer deux fois v_pT ou T_pv (itération).

3.2 FONCTIONS APPLICABLES A L'ETAT SATURE

INTITULE	AFFECTATION
Fonction DensLiq_T	Masse volumique du liquide saturé ρ'
Fonction psat_T	Pression de la vapeur saturante par rapport à T
Fonction Tsat_p (*)	Inversion de la relation 4.8
Fonction Cliq	Capacité calorifique le long de la courbe du liquide saturant
Fonction Cvap	Capacité calorifique le long de la courbe de vapeur saturante

3.3 FONCTIONS APPLICABLES A L'ETAT DIPHASIQUE LIQUIDE-VAPEUR

Intitulé	Affectation
Fonction ChLatent (*)	Chaleur latente de vaporisation (3.36)
Fonction h_Tx	Calcule l'enthalpie massique en fonction de la température et du titre de la vapeur
Fonction s_Tx	Calcule l'entropie en fonction de la température et du titre de la vapeur
Fonction Cv_Diph	Capacité calorifique à volume massique constant en fonction de T et x

La fonction Cv_Diph qui donne la capacité calorifique à volume constant en double phase, pourra être calculée comme suit :

$$C_v = \left(\frac{\Delta u}{\Delta T} \right)_v$$

En prenant une valeur de ΔT égale à un degré le long d'une isochore dans le domaine liquide-vapeur :

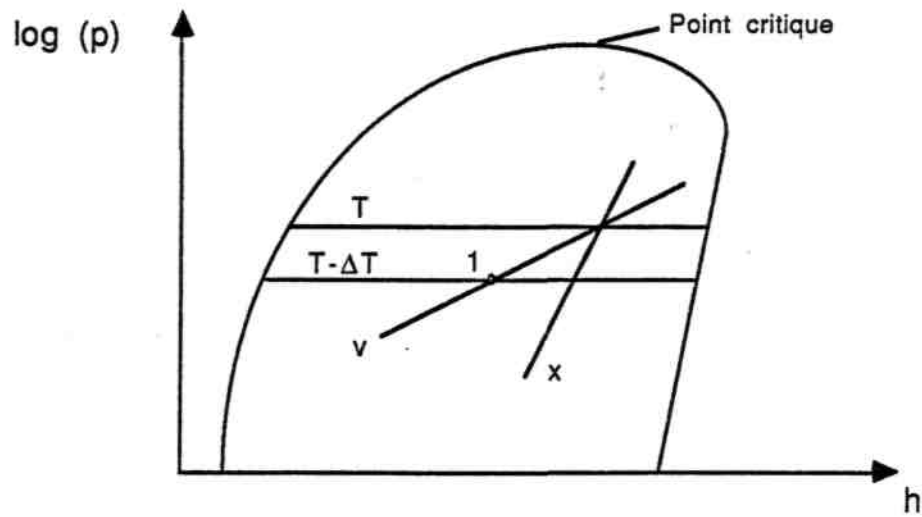


Figure 4.3 : Calcul de Cv_Diph . Représentation dans un diagramme de Mollier.

L'algorithme de calcul est alors le suivant :

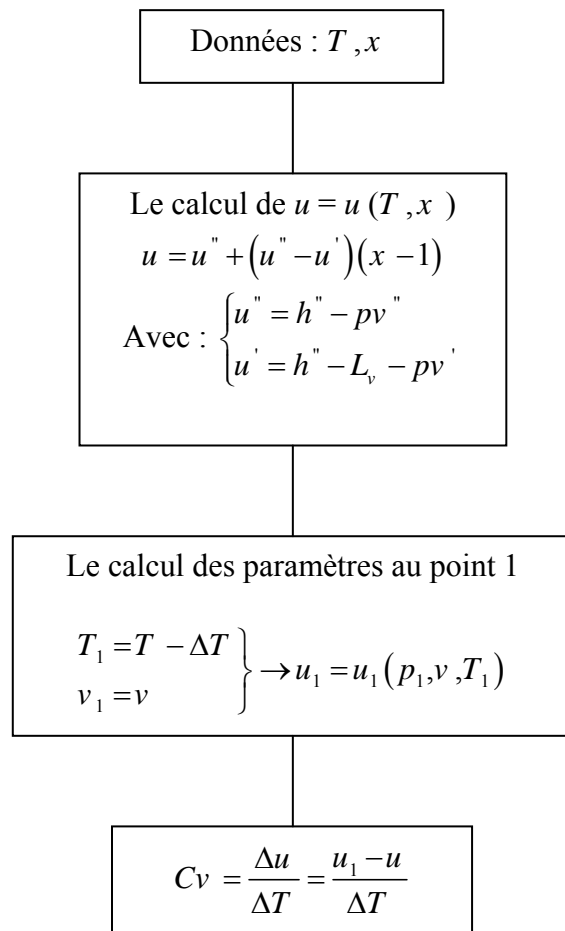


Figure 4.4 : Algorithme de calcul de Cv en diphasique liquide-vapeur.

4. APERÇU SUR LES METHODES NUMERIQUE D'INVERSION

4.1 METHODES D'INVERSIONS CLASSIQUES

Supposons qu'il existe une relation entre trois variables x , y et z : $z = f(x,y)$. Cette relation peut être représentée sur un diagramme z - x dans lequel on dispose d'une famille de courbes $y = \text{constante}$, voir figure 4.4.

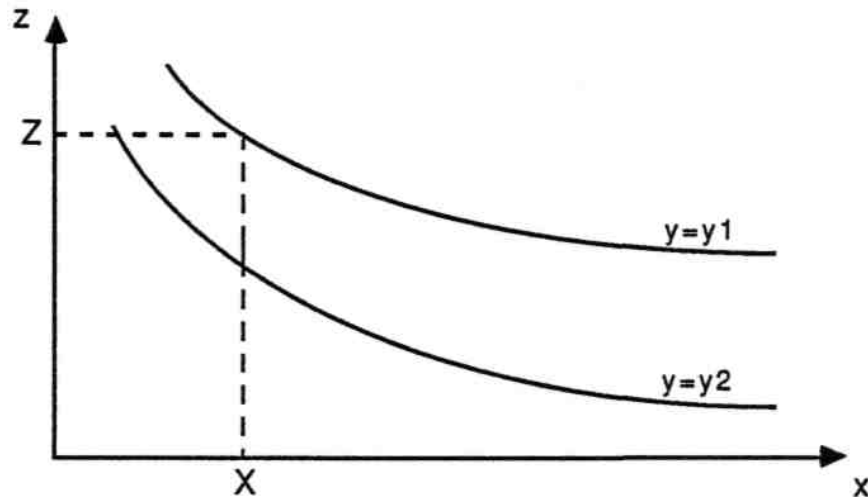


Figure 4.5 : Représentation graphique d'une relation $z = f(x,y)$.

Le problème consiste par exemple à déterminer la valeur inconnue de $z = Z$ connaissant x et y ($x = X$ et $y = y_1$). Trois méthodes d'inversion ont été utilisées :

4.1.1 La méthode de la dichotomie

Qui assure une convergence à coup sûr si la relation $z = f(x,y_1)$ est continues entre les deux bornes choisies. Cette méthode nécessite un nombre d'itération important et ne doit être utilisée qu'en dernier recours.

4.1.2 La méthode de la sécante

Qui permet de diminuer sensiblement le nombre d'itérations. Elle ne peut être applicable que si sa pente n'est pas trop faible, sinon le point cherché risque d'être rejeté en dehors du domaine de calcul (à fortiori si cette pente est nulle, le point est rejeté à l'infini). La méthode de

la sécante permet alors de converger rapidement et ne nécessite pas la connaissance de la dérivée de $f(x, y_1)$.

4.1.3 La méthode de Newton-Raphson

Nécessite quant à elle de connaître la dérivée $(\partial f / \partial x)_{y_1}$. Ses avantages et inconvénients sont les mêmes que ceux de la méthode de la sécante (ordre 2).

Pour les procédures et fonctions marquées d'un astérisque un panache des trois méthodes peut être utilisé. A chaque fois qu'on dispose de l'expression analytique de la dérivée (ce qui est le cas pour `p_vT`, `psat_T` et `DensLiq_T`), on peut tout d'abord commencé par la méthode de Newton-Raphson en contrôlant la convergence à chaque pas de calcul. Lorsque cette convergence ne pouvait être assurée jusqu'à la précision souhaitée, on peut avoir recours à l'utilisation de la dichotomie.

Dans le cas où la dérivée n'est pas explicitement connue, on peut faire alors le même type de travail itératif en jumelant la méthode de la sécante et celle de la dichotomie. Deux procédures spécifiques peuvent être écrites (une pour la dichotomie et une pour la sécante). La fonction $f(x, y_1)$ est passée comme paramètre de type pointeur à la procédure correspondante. Cette dernière nous retourne alors une valeur booléenne (convergence assurée ou non) et bien entendu la valeur numérique de Z , si elle a pu être calculée, avec une précision prédéfinie.

Il reste malgré tout un cas pour lequel ces trois méthodes ne peuvent s'appliquer : lorsque la relation $z = f(x, y)$ n'existe pas. Ce problème est posé pour la procédure `pT_hs` qui calcule p (et T , que nous calculons par la même occasion) en fonction de h et s . En effet aucune relation analytique entre p , h et s n'est disponible, donc une méthode d'inversion dite originale, une combine des trois méthodes citées, a été proposée par M. Barret.

4.2 METHODE D'INVERSION ORIGINALE

Observons l'allure des isentropes et isothermes dans un diagramme de Mollier. La figure 4.6 représente les courbes obtenues à partir des modèles `p_vT` et `Cv` choisis pour le R22. Sur ce diagramme l'allure des isothermes va apparaître jusqu'à l'intérieur du domaine

liquide-vapeur, elles n'ont alors pas nécessairement de réalité physique, mais sont intéressantes d'un point de vue mathématique.

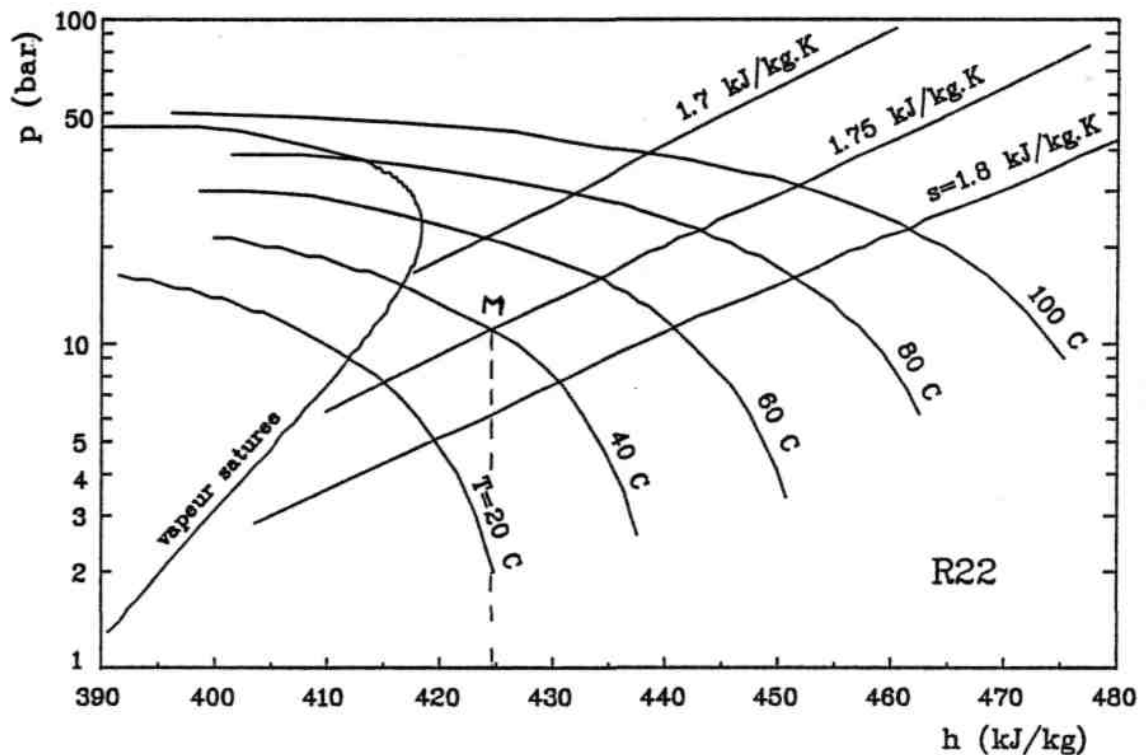


Figure 4.6 : Isothermes et isotropes obtenues à partir des modèles dans le diagramme de Mollier (exemple du R22)

Supposons que soient données les valeurs de h et s correspondant au point marqué M sur le diagramme. L'idée consiste à utiliser les isobares et isothermes pour converger rapidement vers le point cherché.

Nous choisissons une première estimation arbitraire de la pression cherchée, notée p_0 , puis nous appliquons l'algorithme indiqué sur l'organigramme ci-après :

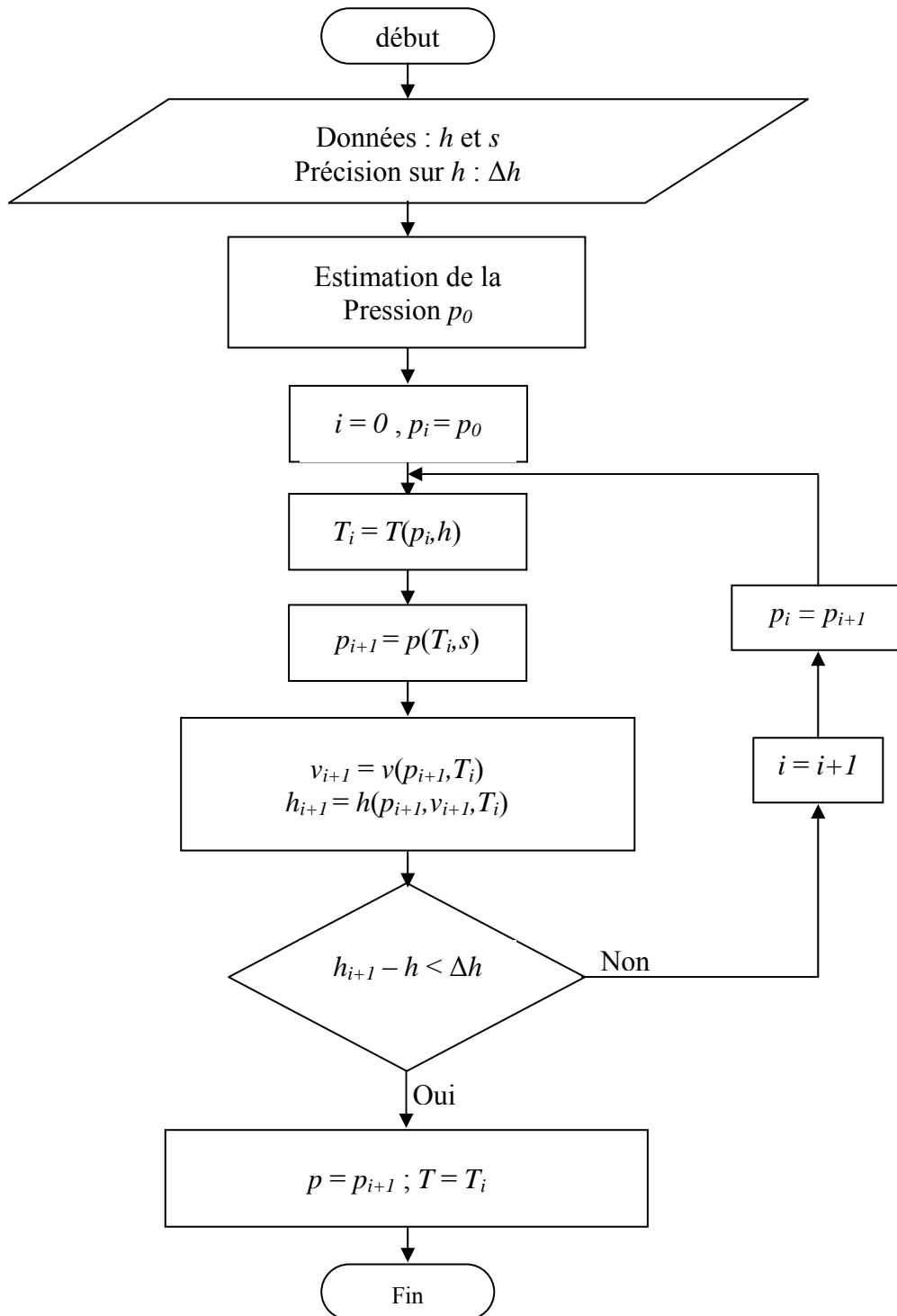


Figure 4.7 : Algorithme utilisé pour le calcul de pT_hs.

La figure suivante indique le déroulement de cet algorithme sur un diagramme de Mollier.

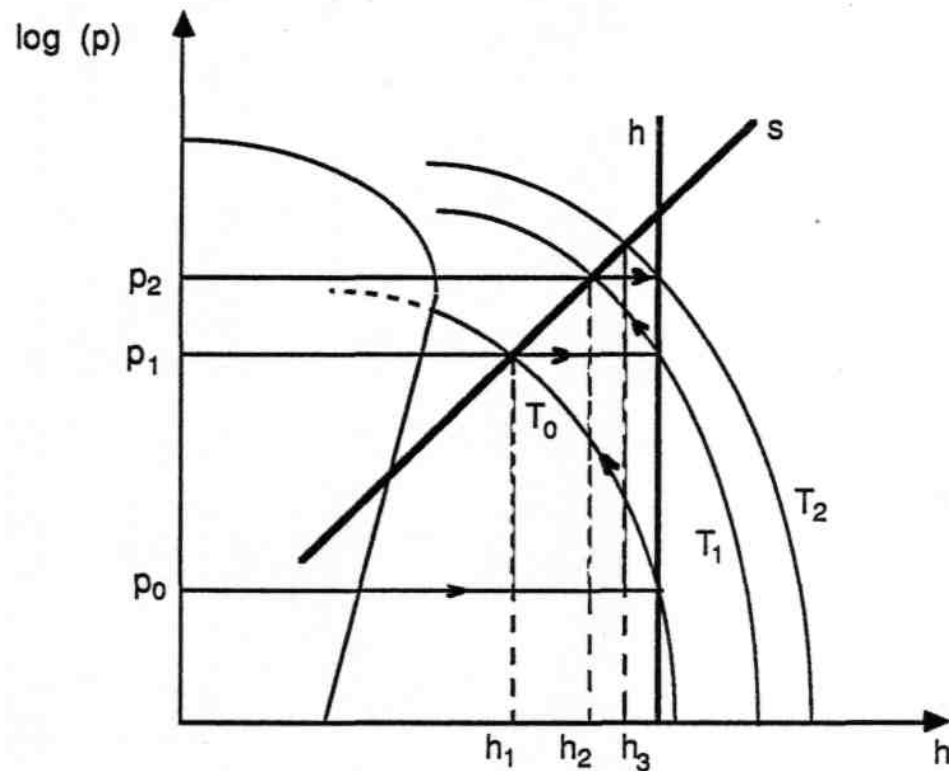


Figure 4.8 : Déroulement de l'algorithme utilisé pour le calcul de pT_{hs} dans un diagramme de Mollier.

- 1) h et s sont données. On cherche la pression correspondante, c'est-à-dire l'intersection des courbes h et s dans le diagramme de Mollier.
- 2) On choisit une première valeur arbitraire p_0 .
- 3) On calcule la température T_0 correspondante à p_0 et h par inversion de l'expression (3.60), donnant h en fonction de p , v et T .
- 4) On va alors calculer une nouvelle estimation de p , notée p_1 , en recherchant l'intersection de l'isotherme T_0 avec l'isentrope s , cela sera possible par l'inversion de l'expression (3.66) donnant s en fonction de v et T .
- 5) Cette nouvelle valeur p_1 nous donnera l'enthalpie h_1 située à l'intersection de p_1 et T_0 .

6) Le test de fin de calcul est effectué par comparaison de h_1 et h , moyennant une précision prédéfinie.

7) Si la précision atteinte sur la valeur de l'enthalpie h_1 n'est pas satisfaisante, on recommence la même procédure en repartant de la phase 1.

5. CONCLUSION

On a montré dans ce chapitre comment il été possible d'implanter sur micro-ordinateur par le biais d'un programme en langage Fortran, les relations permettant de calculer différents paramètres thermodynamiques du R134a et de pouvoir appliquer ce code à un grand nombre de fluides frigorigènes. Les méthodes numériques classiques d'inversion de certaines relations analytiques ont été rappelées, l'une d'entre elles qui est la méthode de la sécante à été adaptée à notre cas.

1. INTRODUCTION

En associant l'équation d'état de Martin-Hou de la phase vapeur, aux différentes corrélations citées aux chapitres précédents, on a pu élaborer un programme dans le langage Fortran calculant les principales propriétés thermodynamiques du fluide frigorigène R134a, en voici les résultats obtenus.

2. SUR LA COURBE DE SATURATION

2.1 PAR INCREMENTS DE LA TEMPERATURE

Dans ce domaine qui est la saturation liquide ou vapeur, le paramètre d'entrée peut être la température qui varie entre deux points l'un minimal l'autre maximal (entre -100 et 100°C). Obtenant ainsi à chaque pas de température les autres paramètres qui sont :

- La pression et la chaleur latente de vaporisation ;
- Le volume, l'enthalpie, l'entropie, la viscosité, la conductivité du liquide saturé ;
- Le volume, l'enthalpie, l'entropie, la viscosité, la conductivité de la vapeur saturée.

Dans cette partie et pour bon nombre de paramètres thermodynamiques, les valeurs ont été obtenues d'une part par l'utilisation de l'équation de Martin-Hou et les corrélations qui lui ont associées, d'une autre part des corrélations utilisées par Klea, les résultats obtenus sont comparé à ceux de NIST (National Institute of Standards and Technology) [45].

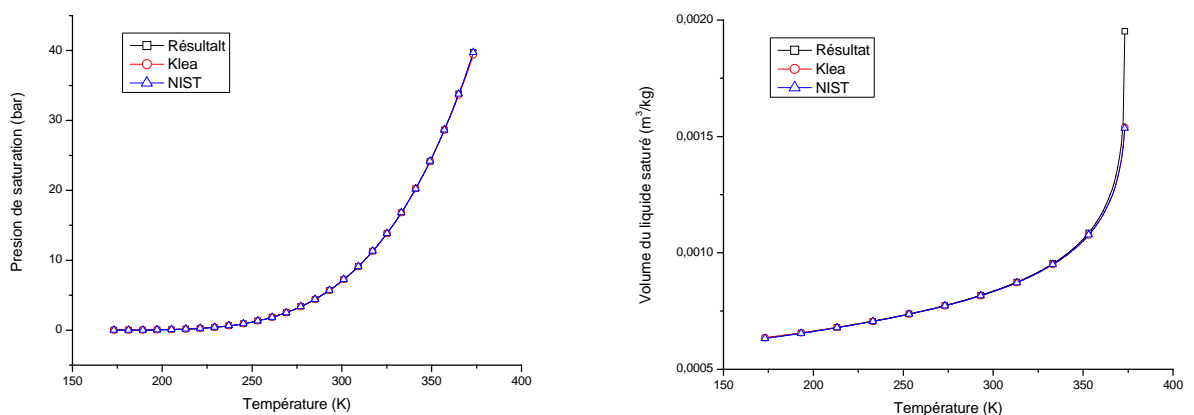


Figure 5.1 : La pression de saturation et le volume du liquide saturé.

A gauche de la figure 5.1, on montre une comparaison entre la corrélation de la pression de saturation donnée par Klea et la corrélation qu'on a utilisé aux valeurs données par NIST, ces valeurs de pression ont été appliquées par la suite pour le calcul des autres paramètres, alors on a constaté une parfaite superposition des trois courbes. La même constatation est faite à la droite de la même figure quand-t-on compare les volumes massiques du liquide saturé

Le calcul du volume massique de la vapeur saturée a été effectué par l'utilisation de la méthode de la sécante modifiée, ces résultats et ceux obtenus d'une corrélation de Klea, sont comparés aux valeurs données par NIST. Nous constatons sur le graphe à gauche de la figure 5.2 que les trois courbes sont confondues sur un intervalle de température utilisé par Klea, allant de -50°C à 80°C . À droite de la figure, la comparaison est faite sur un intervalle plus large, ce qui montre la convenance de la méthode d'inversion utilisée, celle de la sécante.

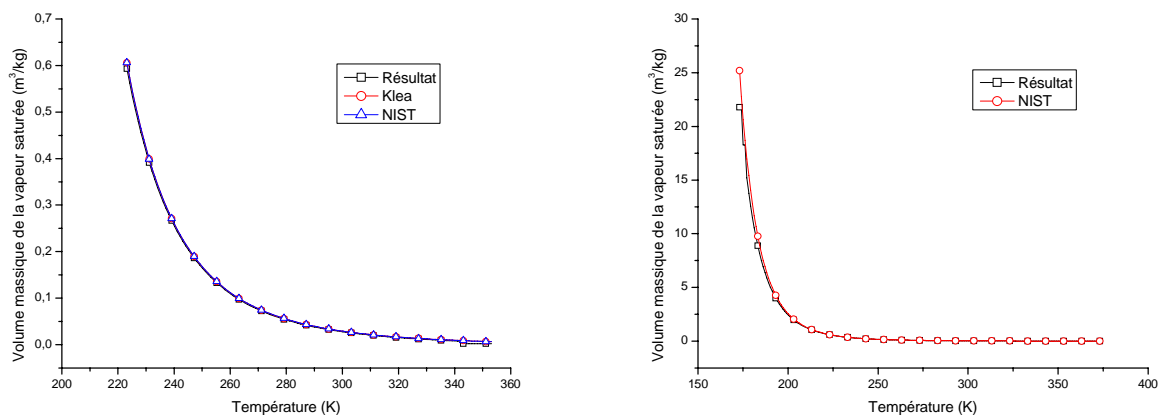


Figure 5.2 : Comparaison du volume massique de la vapeur surchauffée.

La relation (4.23) qui nous a conduit à calculer l'enthalpie de la vapeur saturée, en utilisant le volume massique de la vapeur saturée obtenu à partir de la méthode de la sécante et la pression de saturation obtenue grâce à la corrélation de Martin-Hou, a donné des résultats satisfaisants dans un large domaine de température, mais on remarque quand même un écart croissant mais limité à partir de 288 K, voir figure 5.3 (droite).

On peut faire la même remarque concernant l'enthalpie du liquide saturé (divergence à partir de 283 K) puisse que cette dernière est liée à l'enthalpie de la vapeur saturée par la relation linéaire : $h' = h'' - L_v$, voir figure 5.3 (gauche)

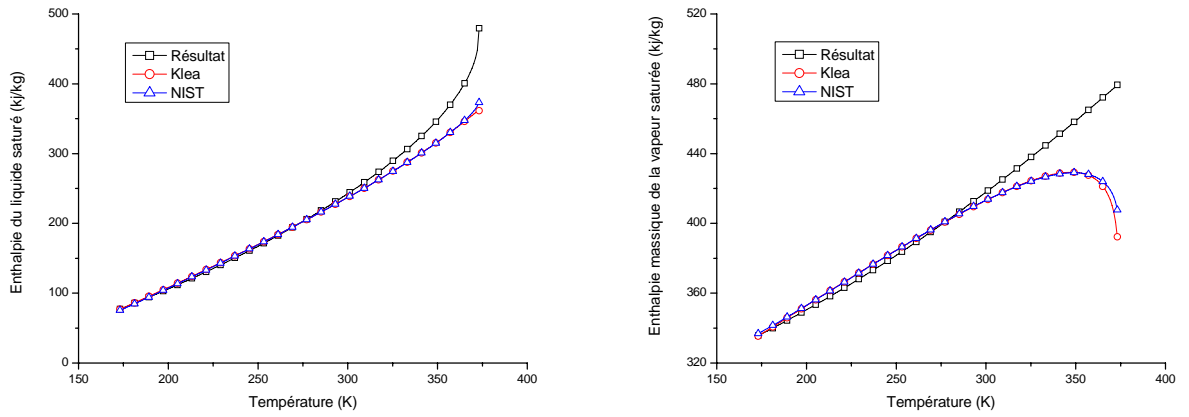


Figure 5.3 : Comparaison des enthalpies du liquide et vapeur saturés.

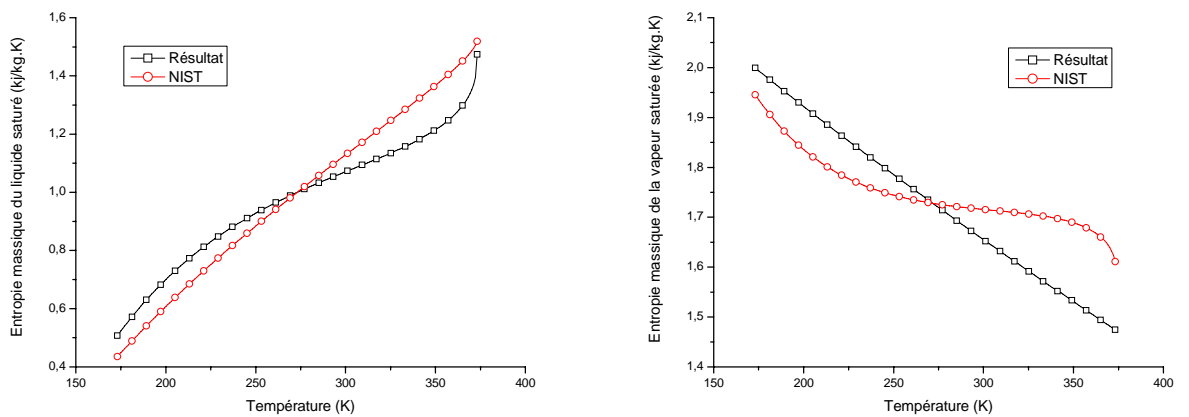
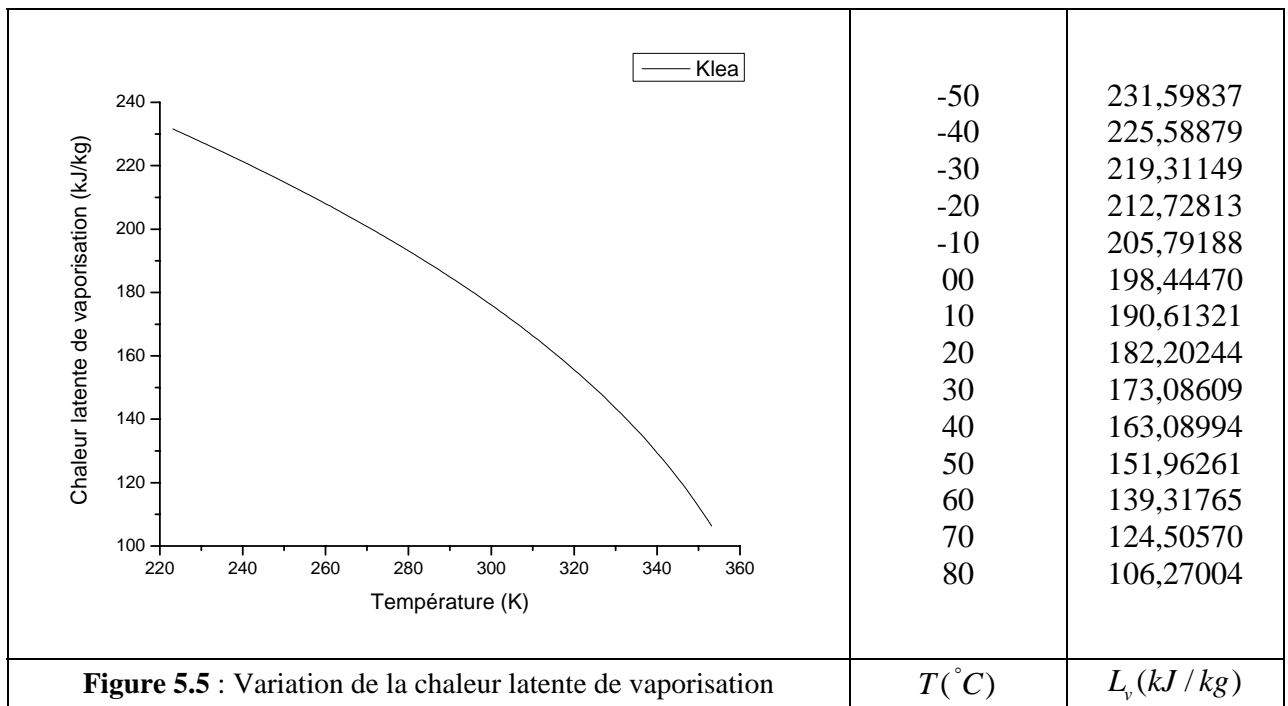
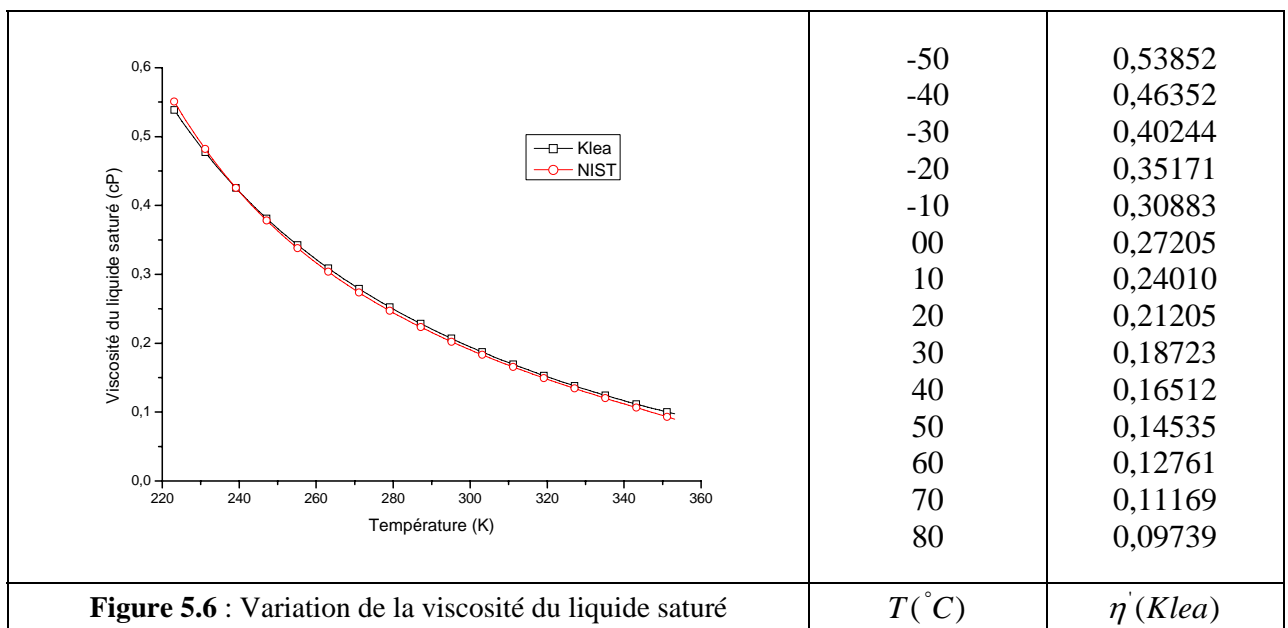


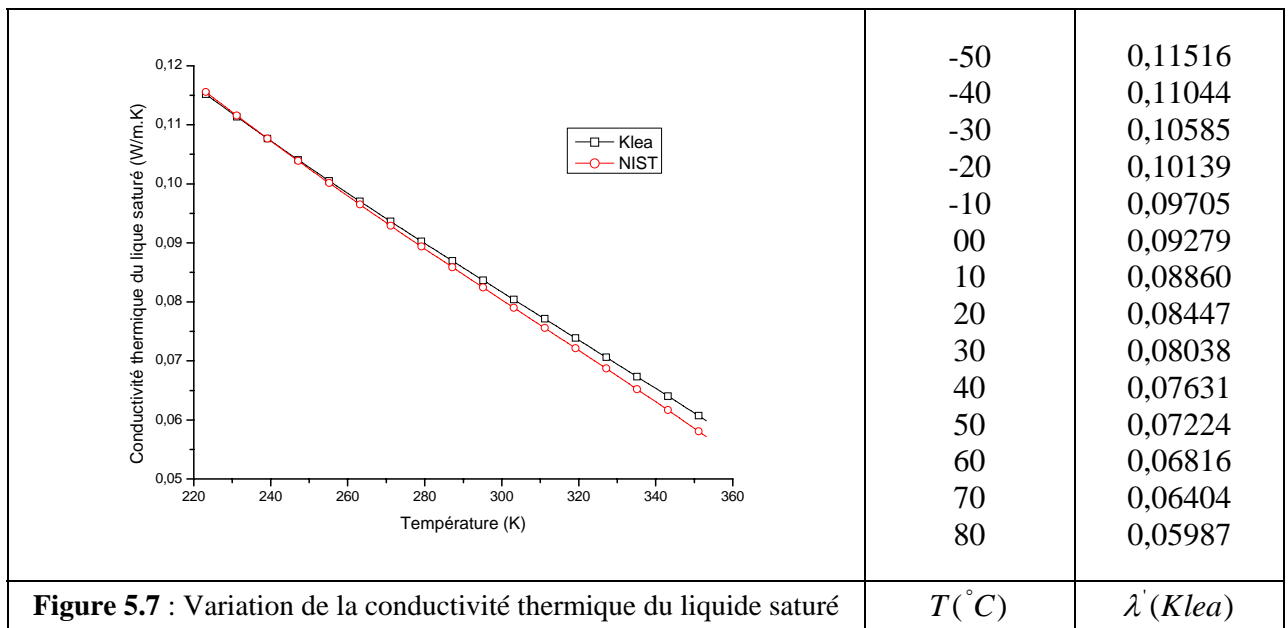
Figure 5.4 : Comparaison des entropies du liquide et vapeur saturés.

Les deux graphes de la figure 5.4, montrent des allures en concordance avec la théorie et les résultats de l'entropie du liquide (gauche) et de la vapeur saturée (droite) obtenus par l'application de la méthodologie de calcul mentionnée au chapitre précédent aboutissant à l'application de l'équation (4.25).

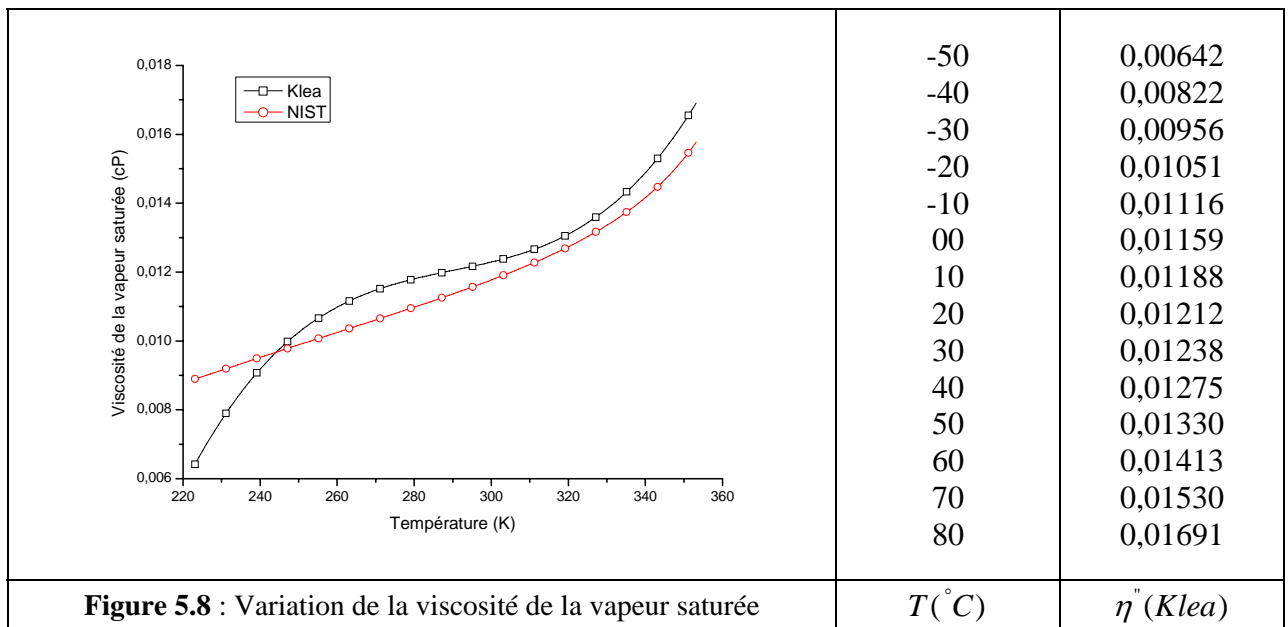


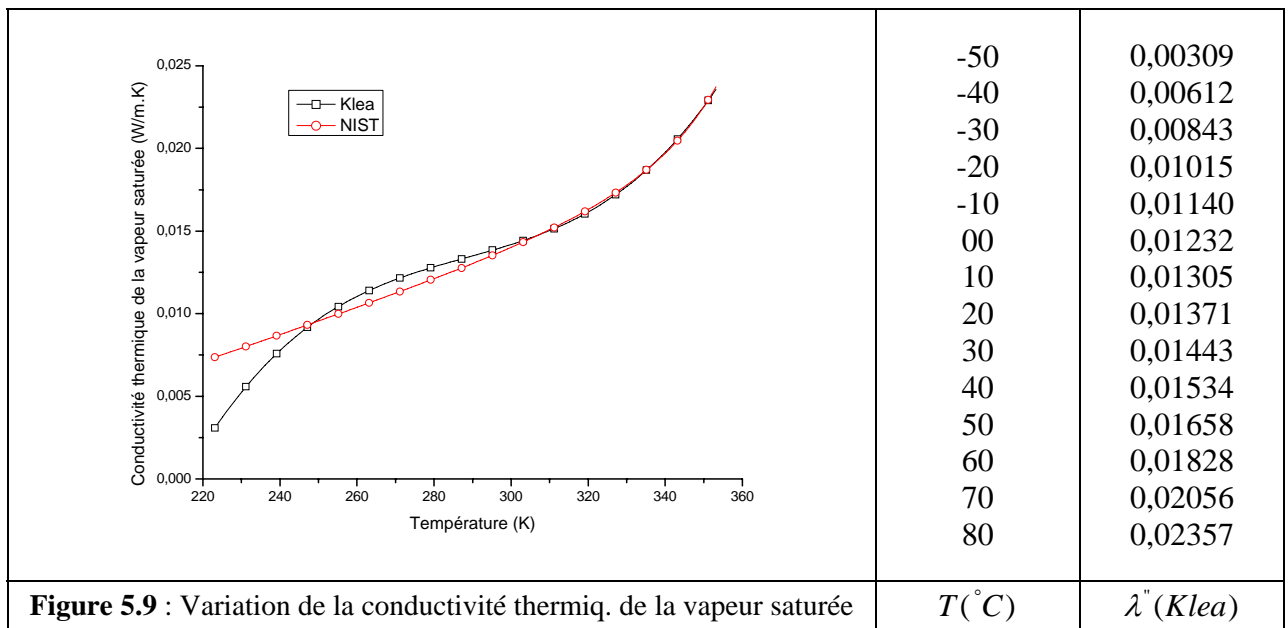
Le calcul de la chaleur latente de vaporisation, a été effectué au moyen d'une corrélation donnée par Klea, figure 5.5.



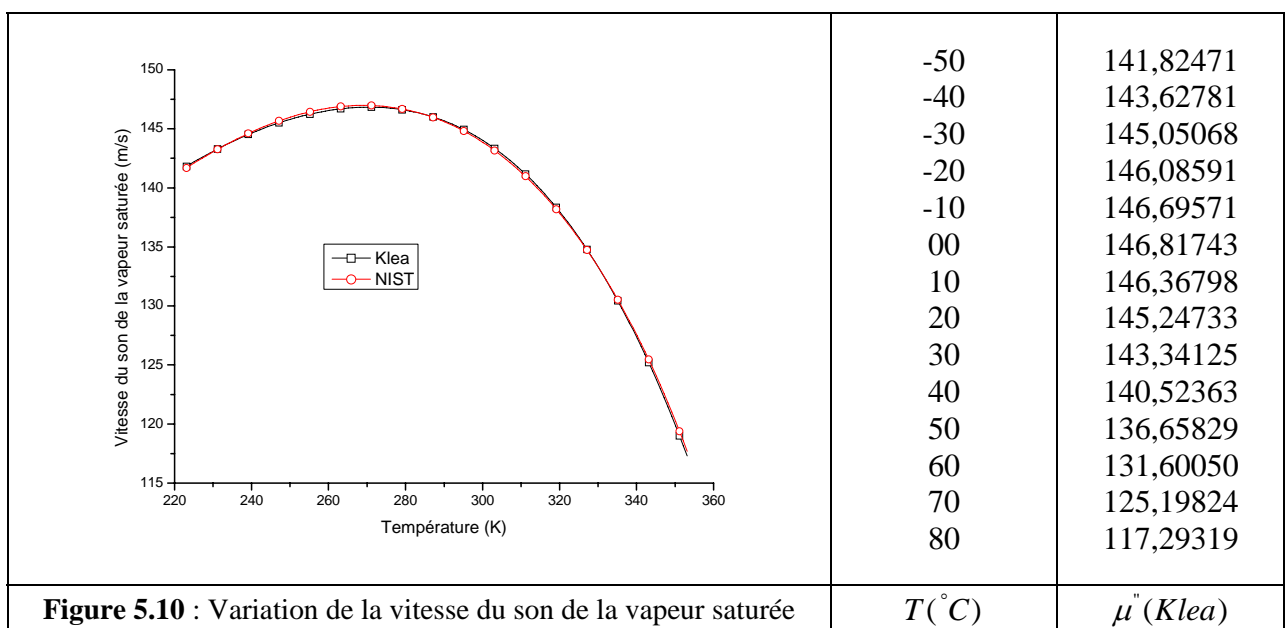


Parmi les propriétés à considérer dans une étude qui touche aux fluides frigorigènes, il y a la viscosité et la conductivité thermique. Les variations de ces deux propriétés sont représentées par les figures 5.6 et 5.7 (liquide saturé) et les figures 5.8 et 5.9 (vapeur surchauffée). Constatons par la même occasion qu'il y a un différence entre les valeurs données par ces deux institutions de la thermodynamique appliquée aux fluides frigorigènes.

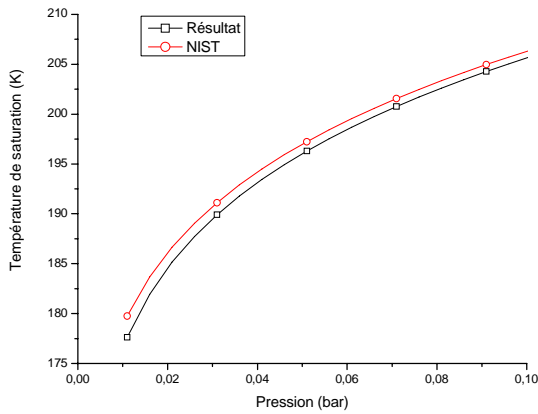




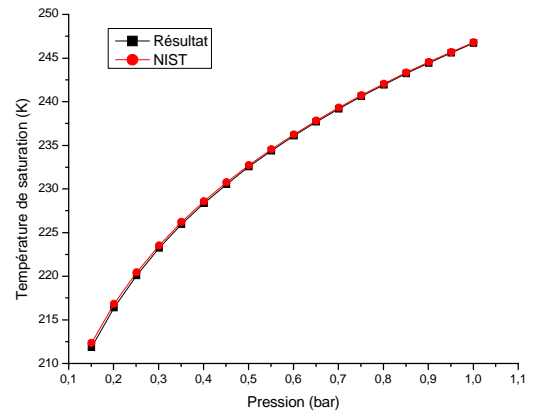
En représentant sur la figure 5.10, les valeurs et la courbe de la vitesse du son de la vapeur surchauffée, on a voulu rassembler la quasi-totalité des propriétés thermodynamiques et physiques et qui ont parfois des applications bien particulières dans des domaines de l'industrie du froid.



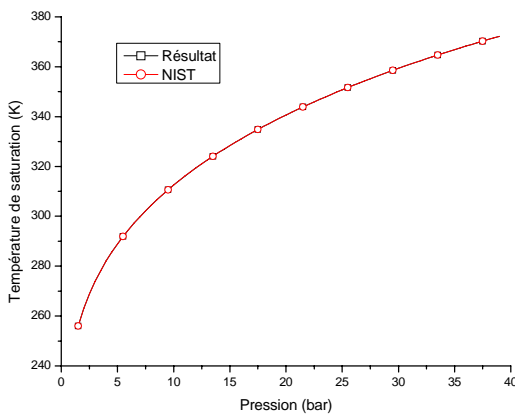
2.2 PAR INCREMENTS DE LA PRESSION



$$p = 0.011 - 0.101 \text{ (pas} = 0.005\text{)}$$



$$p = 0.151 - 1.001 \text{ (pas} = 0.05\text{)}$$



$$p = 1.501 - 39.001 \text{ (pas} = 0.5\text{)}$$

La méthode numérique des substitutions successives nous a permis de calculer les températures de saturation à partir de la pression de saturation, par inversion de l'expression de cette dernière, les résultats obtenus sont satisfaisants, permettant ainsi le calcul des autres paramètres thermodynamiques, quand-on ne dispose pas de la température au préalable.

Figure 5.11 : Variation de la température en fonction de la pression.

3. DANS LA ZONE DE VAPEUR SURCHAUFFÉE

Tous les points qui se trouvent à droite de la ligne de rosée sont considérés comme points de la phase de vapeur surchauffée. Pour calculer les propriétés thermodynamiques en ces points notamment le volume massique, l'enthalpie, l'entropie et la chaleur spécifique, on a appliqué la méthode suivante :

Une pression donnée et inférieure à la pression critique, à partir de laquelle on calcule la température de saturation par inversion de la relation (4.8), alors on détermine les propriétés citées ci-dessus par variation de la température commençant à chaque fois d'une valeur supérieure à la température de saturation correspondant à la pression donnée.

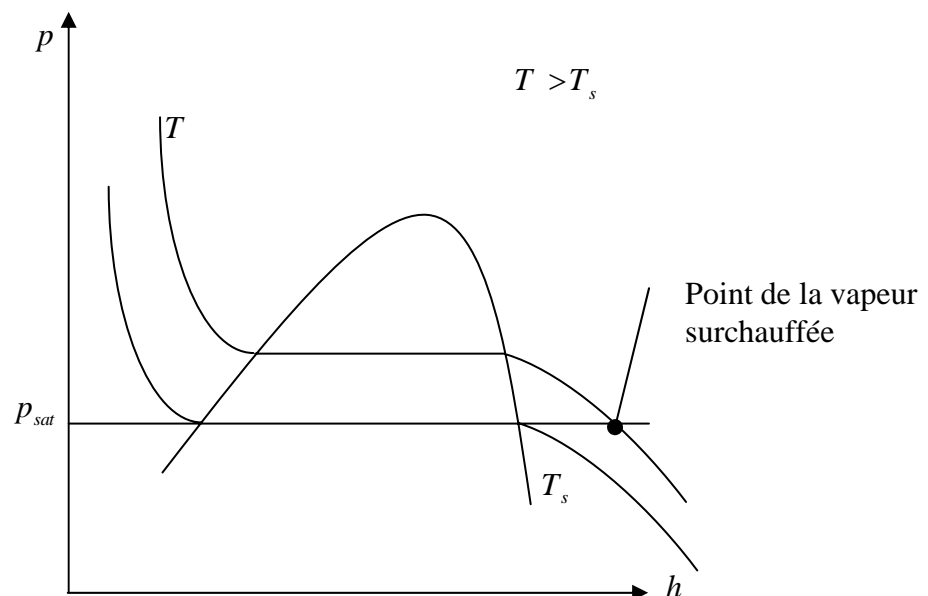
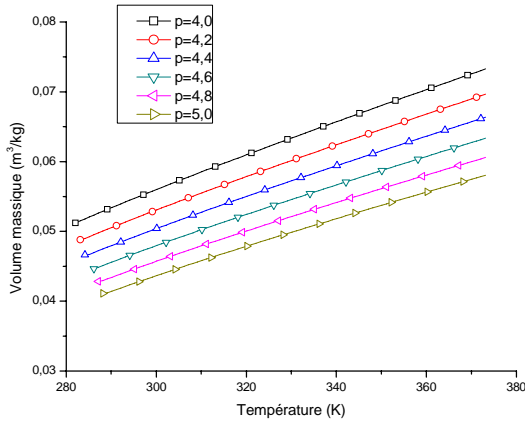


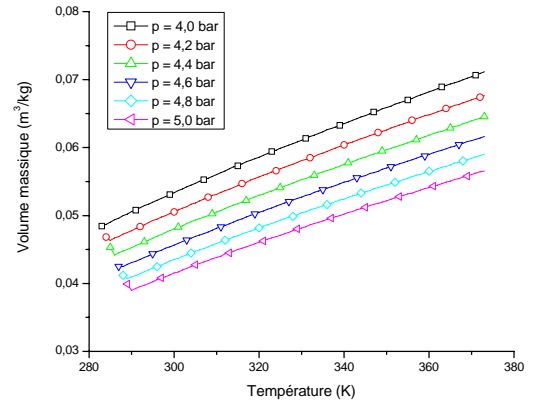
Figure 5.12 : Localisation des points situés dans la zone surchauffée.

Des échantillons de tables représentant les différents paramètres (volume massique, enthalpie, entropie, chaleur spécifique à pression constante) de la vapeur surchauffée pour des pressions qui varient de 4 à 5 bar, sont représentées dans l'annexe D.

Dans cette partie, nous avons constaté que le volume augmente avec l'augmentation de la température, et qu'à une température fixe, ce volume diminue avec l'augmentation de la pression. Comme cela peut être illustrée dans la figure 5.13 :



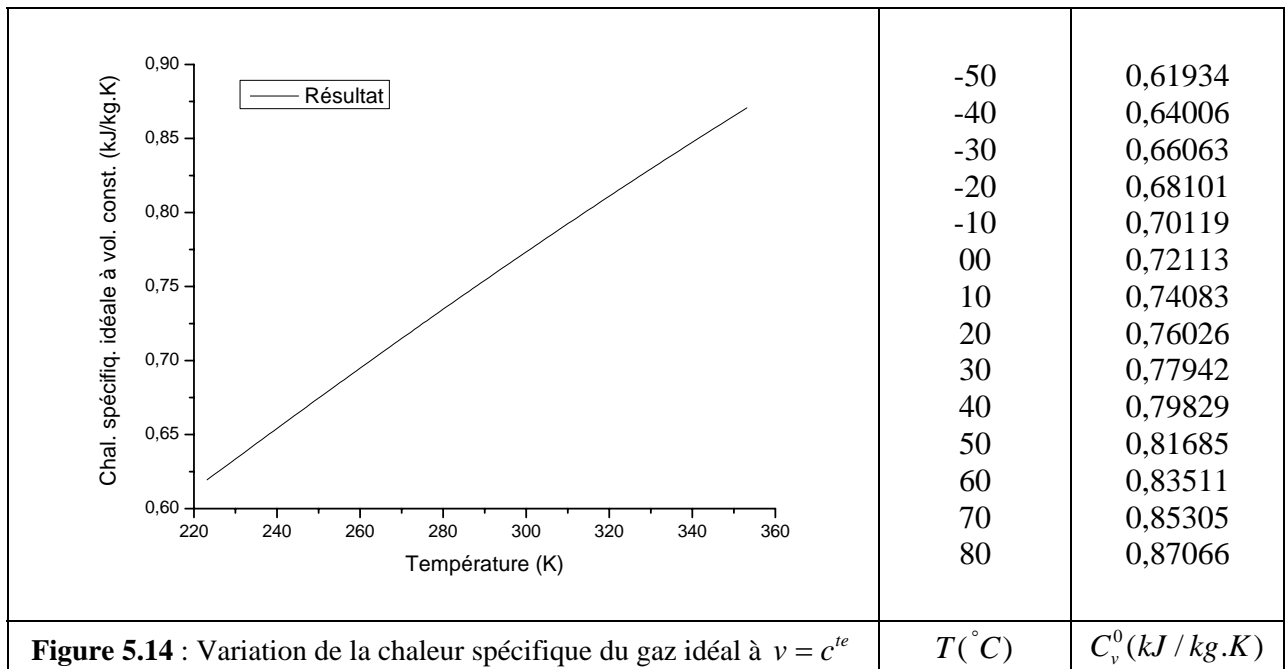
NIST



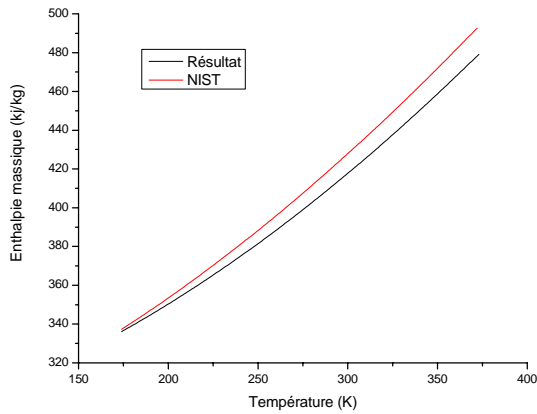
Résultat

Figure 5.13 : Variation du volume pour différentes valeurs de pressions.

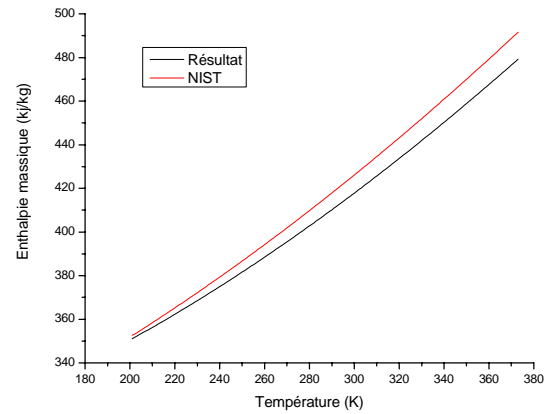
La figure suivante montre la variation de $C_v^0(T)$ indépendante de la pression (équation : 4.12) conduisant au calcul de $C_p(T)$ selon les relations (3.70 et 3.73).



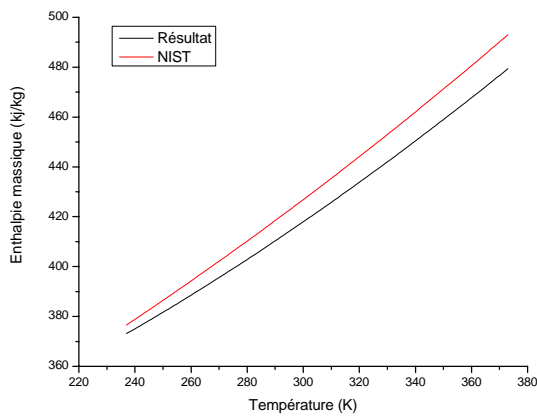
L'enthalpie, une grandeur thermodynamique parmi d'autres, qui a une grande importance dans le calcul des cycles frigorifiques, on a représenté les résultats obtenus sur la figure 5.15. En comparant ces résultats avec ceux de NIST, on observe une concordance importante, cette dernière varie suivant la pression.



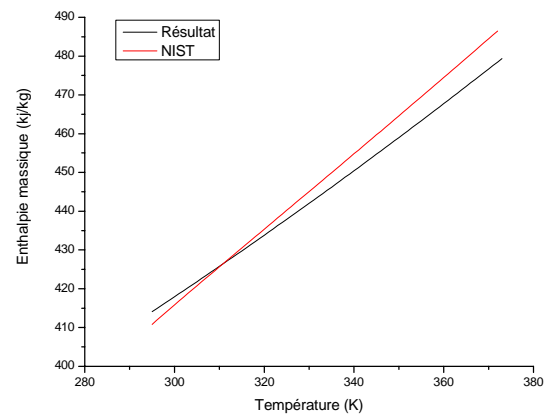
$p = 0.006 \text{ bar}$



$p = 0.06 \text{ bar}$



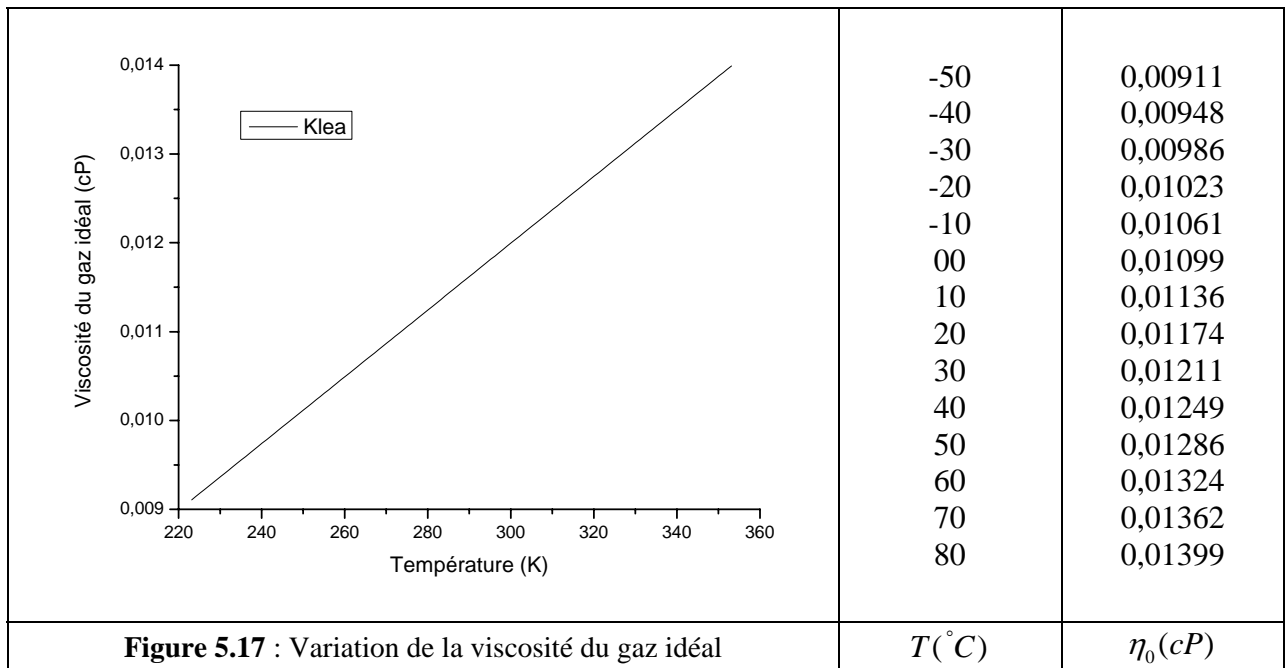
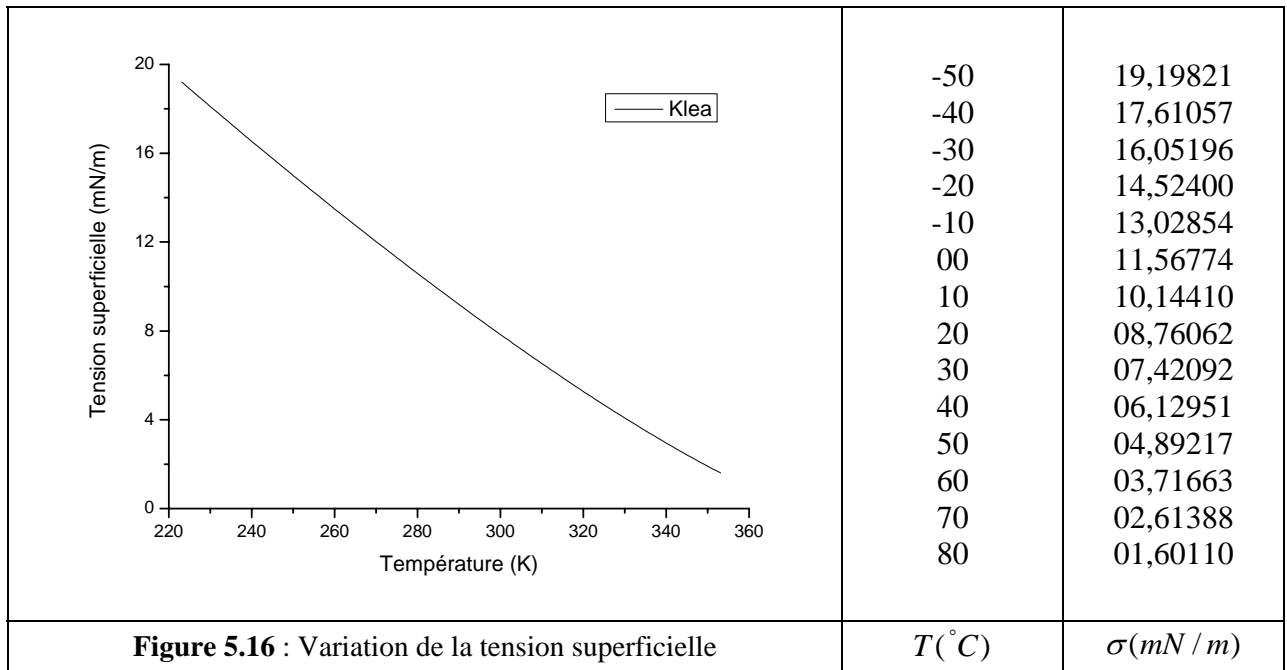
$p = 0.6 \text{ bar}$

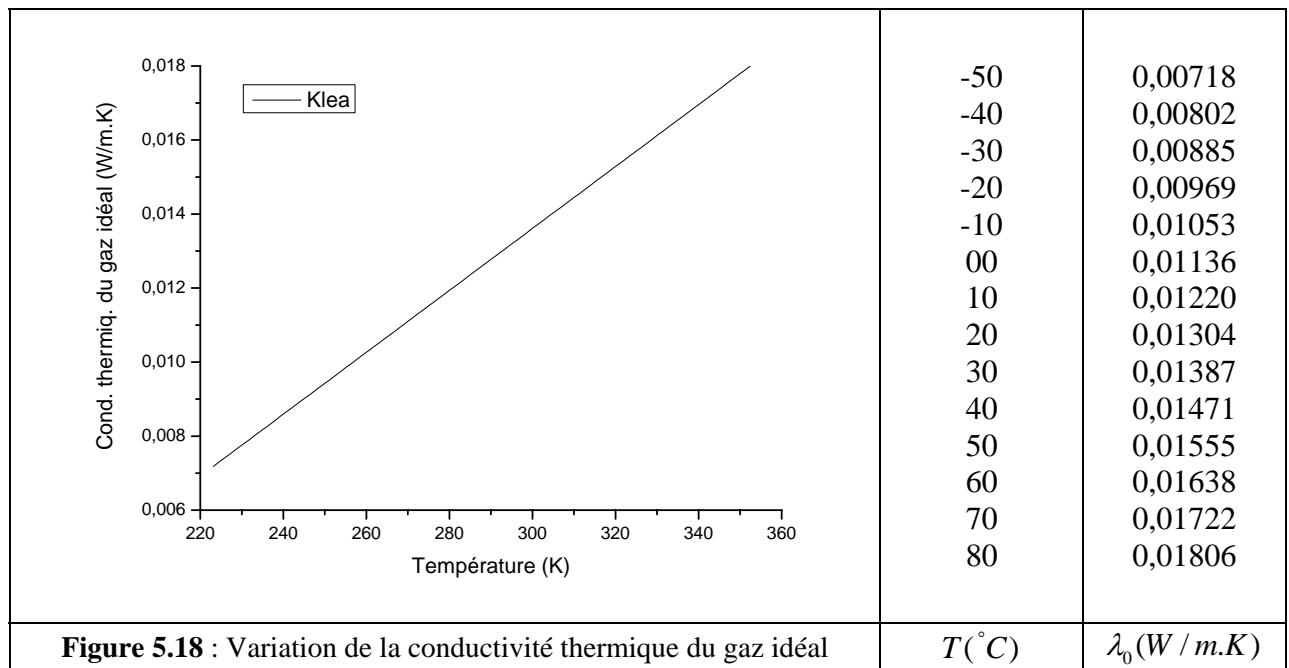


$p = 6 \text{ bar}$

Figure 5.15 : Variation de l'enthalpie pour différentes valeurs de la pression

Voici d'autres paramètres obtenus par l'utilisation de corrélations retenues par Klea :





4. CONCLUSION

D'une manière générale, les résultats obtenus sont satisfaisants. Les paramètres de la saturation qu'on a calculé sont presque identiques à ceux de NIST, cela grâce en partie à l'efficacité des méthodes d'inversions utilisées comme la méthode de la sécante pour le calcul du volume de la vapeur saturée ou la méthode des substitutions successives pour le calcul de la température à partir de la pression de saturation.

Dans la zone surchauffée, on retient les bons résultats qui ont été obtenus, concernant l'enthalpie massique de la vapeur surchauffée, cela conduira à un calcul minutieux des cycles frigorifiques, notamment ceux à compression de vapeur utilisant le R134a comme réfrigérant.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Nous avons évoqué respectivement dans les premier et deuxième chapitres l'importance des fluides frigorigènes d'un point de vue économique et social mais aussi d'un point de vue écologique dans le sens où il est nécessaire de protéger notre planète des effets destructeurs dus aux émissions de ces gaz, et puis le principe de la machine frigorifique à compression de vapeur et les changements d'état des corps purs qui se produisent au cours d'un cycle frigorifique.

En passant en revue certains modèles qui régissent le calcul des propriétés des gaz réels, nous avons essayé d'implanter un certain nombre de ces modèles représentant des états thermodynamiques des fluides frigorigènes sur micro-ordinateur. Cette implantation a donné naissance à un programme de calcul dans le langage Fortran qui permet l'édition de résultats concernant bon nombre de propriétés thermodynamiques employés pour des applications diverses dans le domaine de la thermodynamique, comme l'aide au dimensionnement des installations frigorifiques utile dans le milieu des spécialistes industriels du froid que dans celui de l'enseignement.

En perspectives, le code de simulation élaboré au cours de ce travail sera donc conduit dans l'avenir à être étendu vers la conception d'un logiciel, dont on intègre différents modèles d'états des plus réputés parmi ceux qu'on utilise actuellement, et envisager son extension à d'autres fluides frigorigènes purs ou mélanges. Tout en tenant compte des exigences de la communauté internationale vis-à-vis la protection de l'environnement contre les méfaits des gaz qui provoquent, entre autres la destruction de la couche d'ozone.

L'utilisation de ce logiciel de calcul des propriétés d'état thermodynamiques sera nécessaire pour d'autres travaux de recherche pouvant être entrepris dans le laboratoire de recherche des technologies industrielles au niveau du département de Génie Mécanique.

- [1] C. Coquelet, études des fluides frigorigènes. Mesures et modélisation, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, Octobre 2003.
- [2] D. Clodic, L. Palandre, Inventaires des émissions des fluides frigorigènes, 2002.
- [3] ASHRAE Handbook, American society of heating, refrigerating and air conditioning engineers, Inc., Atlanta ; McGraw-Hill, New York, 1993
- [4] M. Clodic, Journées techniques, Ecole des Mines de Paris, 1999.
- [5] J. G. Conan, Réfrigération industrielle, Eyrolles, 1988.
- [6] N. Pavloff, Résumé du cours de thermodynamique, Université d'Orsay, Mars 2006.
- [7] M. Frère, Réfrigération solaire, Faculté polytechnique de Mons, 2005.
- [8] Y. A. Cengel, M. A. Boles, Thermodynamics, An Engineering approach, 3^{ème} Edition, 2001.
- [9] G. J. Van Wylen, R. E. Sonntag, P. Desrochers, Thermodynamique appliqué, Editions du renouveau pédagogique, 1981.
- [10] L. Borel, Thermodynamique et énergétique. Presses polytechniques romandes, 1984.
- [11] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, John Wiley and sons Ed., 1964.
- [12] M. Barret, La modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides réels. Application, Thèse de l'université Paris 12, Février 1991.
- [13] J. D. Van Der Waals, Phys. Chem. Vol. 13, 1894.
- [14] J. J. Martin, Y. C. Hou, Development of an equation of state for gases, AIChE JI. Vol. 01, 1955.
- [15] L. C. Nelson, E. F. Obert, ASME, 1953.
- [16] K. S. Pitzer, R. F. Curl, The volumetric and thermodynamic properties of fluids, Part I: theoretical basis and virial coefficients, Jnal of the Am. Chem. Soc. Vol. 77, 1955.
- [17] O. Redlich, J. N. S. Kwong, On the Thermodynamics of solutions. V. An Equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions, Chem. Rev, 1949,
- [18] D. Y. Peng, D. B. Robinson, A new two parameters Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976.
- [19] G. Soave, Chem. Eng. Sci., 1972.
- [20] G. Schmidt, H. Wenzel, A modified van der Waals Type Equation of State, Chem. Eng. Sci., 1980,
- [21] M. A. Trebble, P. R. Bischnoi, Development of a new four-parameter Equation of State, Fluid phase Equilib., 1987.
- [22] C. H. Twu, J. E. Coon, J. R. Cunningham, A new generalized alpha function for a cubic equation of state. PR and SRK Equations, fluid phase Equilib., 1995.
- [23] M. Abbott, H.C. Van Ness, Théorie et application de la Thermodynamique, Series Schaum, M. Graw Hill Ed., 1976.
- [24] J. J. Martin, R. M. Kapor, Noel de Nevers, An improved equation of state for gases. A.I.Ch.E. JI. Vol. 5, 1959.
- [25] J.E. Lennard-Jones, Proc. Royal Society. London, 1924.
- [26] B.I. Lee, M.G. Kesler, A generalized a thermodynamic correlation based on three parameter corresponding states, AIChE JL vol. 21, 1975.
- [27] C. Antoine, G R, 1888.
- [28] I. Ekroth, Termodynamiska egenspar för Kølmedier. Institutionen för Mekanisk värmeteri och Kylteknik kungl tekniska Högskolan. Suède, 1979.
- [29] R.D. Gunn, T. Yamada, AIChE Jnal., 1971.
- [30] L.C. Yen, S.S. Woods, A generalized equation for computer calculation of liquid density. AIChE Jnal. Vol. 12, 1966.
- [31] M.O. Mc Linden et al., Measurement and formulation of the thermodynamic properties of réfrigérants 134a and 123. ASHRAE Trans. Vol. 95, 1989.
- [32] D.P. Wilson, R.S. Basu, Thermodynamic properties of a new stratospherically safe working fluid - Réfrigérant 134a. ASHRAE Trans. Vol. 94, 1988.

- [33] J. J. Martin, Correlations and equations used in calculating the thermodynamic properties of freon refrigerants, Mc Graw Hill Book Company, Inc.. New York, 1959.
- [34] D.F. Harnisch, R.P. Hirschmann, Vibrational fundamentals of CF₃CH₂I, CF₃CH₂Br and CF₃CH₂F. Applied Spectroscopy. Vol. 24, 1970.
- [35] P. Papon, J. Leblond, Thermodynamique des états de la matière. Hermann Ed., 1990.
- [36] R. Pollak, A canonical equation of state for water representing both the gaseous and liquid phases, 8^o International Conference on Properties of Steam (ICPS). Giens, 1974.
- [37] S. Shulz, A fundamental equation of state for ammonia. International Institute of Refrigeration Conference. Zurich, 1973.
- [38] M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, an empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures, Journal of chemical physics, Vol. 8, 1951.
- [39] V. Kirillin, V. Sytcheff, A. Sheindlin, Thermodynamique technique, Editions Mir, 1976.
- [40] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, The properties of gases and liquids. Mc Graw-Hill, 1977.
- [41] Cite internet: www.iciklea.co.uk/klea (Février 2006)
- [42] P. Tobaly, Ecoulement sonique des vapeurs saturées. Application à la détermination du débit massique des soupapes de sûreté. Thèse Paris 12. Juin 1984.
- [43] E.A. Guggenheim, The principle of corresponding states. JI Chem. Phys., 1945.
- [44] L. Riedel, Chem. Eng. Tech., 1954.
- [45] Eric W. Lemmon, Propriétés Thermophysiques des Systèmes Fluides, NIST (National Institute of Standards and Technology), Novembre 2006.

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Chapitre 1	Choix des fluides frigorigènes
Tableau 1 : Nom, nomenclature et formule chimique de quelques réfrigérants naturels	05
Tableau 2 : Identification des fluides frigorigènes	05
Tableau 3 : ODP et GWP de quelques réfrigérants	08
Tableau 4 : Valeurs du GWP relatif	08
Tableau 5 : Gaz à effet de serre, émissions de l'an 2000 en tonne	09
Tableau 6 : Résultats d'une étude comparative sur l'efficacité énergétique	10
Figure 1 : Zones d'efficacité maximale pour l'évaporation et la condensation	11
Tableau 7 : Classement de sécurité de fluides frigorigènes	14
Chapitre 2	Changement de phases d'un corps pur
Figure 1 : Schéma d'un système frigorifique à compression de vapeur simple	26
Figure 2 : Représentation des 3 phases d'une substance pure	27
Figure 3 : Transition entre deux phases	28
Figure 4 : Illustration du théorème de Maxwell	29
Figure 5 : Changement de phase le long d'une isobare	30
Figure 6 : Représentation de la courbe de saturation de l'eau sur le diagramme (T,v)	32
Figure 7 : Représentation de la courbe de saturation sur le diagramme (p,v)	33
Figure 8 : Illustration des isothermes d'Andrews sur le diagramme (p,v)	34
Figure 9 : Représentation du diagramme de Mollier du R134a	38
Chapitre 3	La modélisation des propriétés d'état thermodynamiques des fluides réels
Figure 1 : Probabilité de répartition de la composante C_x de la vitesse des molécules d'un gaz monoatomique en théorie cinétique des gaz. Evolution en fonction de la température	46
Figure 2 : Potentiel d'interaction entre deux molécules distantes de r	47
Figure 3 : Potentiel d'interaction de Van der Waals	48
Figure 4 : Comparaison des isothermes de Van der Waals avec les données actuelles de la vapeur d'eau	50
Figure 5 : Diagramme de Nelson et Obert (1953)	51
Tableau 1 : Valeurs de Z au point critique pour quelques fluides	51
Tableau 2 : Quelques équations cubiques et leurs paramètres	54
Figure 6 : Variation de la fonction alpha en fonction de Tr	54

Tableau 3 : les différents paramètres pour les équations cubiques PR et SRK	56
Figure 7 : Potentiel de paire de Lennard-Jones	57
Figure 8 : Diagramme Z en fonction des pression et température réduites pour l'ammoniac	59
Figure 9 : Tangente à l'isotherme $T_r = 0.8$ dans le diagramme Z (p_r, T_r)	59
Figure 10 : Diagramme T_r^* en fonction de Z_c	60
Figure 11 : Diagramme T_B en fonction de T_c pour différents corps purs	61
Figure 12 : Isochores dans le diagramme pression-température	61
Figure 13 : Diagramme $\log(p_r) - 1/T_r$ le long de la courbe de saturation liquide-vapeur	63
Figure 14 : Précision de la relation de Clapeyron	65
Figure 15 : Comparaison des résultats fournis par la corrélation de Yen et Woods avec les valeurs expérimentales pour la densité du liquide saturé du R134a	69
Tableau 4 : Caractéristiques calorifiques des gaz suivant la théorie cinétique	69
Figure 16 : Calcul d'une différence d'enthalpie sur un diagramme h-log(p)	73

Chapitre 4

Calcul des propriétés thermodynamiques du R134a

Figure 1 : Algorithme de calcul du volume massique de la vapeur saturée	84
Figure 2 : Calcul de l'enthalpie au point 2 en fonction de l'enthalpie au point de référence	86
Figure 3 : Calcul de Cv_Diph . Représentation dans un diagramme de Mollier	93
Figure 4 : Algorithme de calcul de Cv en diphasique liquide-vapeur	93
Figure 5 : Représentation graphique d'une relation $z = f(x,y)$	94
Figure 6 : Isothermes et isentropes obtenues à partir des modèles dans le diagramme de Mollier (exemple du R22)	96
Figure 7 : Algorithme utilisé pour le calcul de pT_hs	97
Figure 8 : Déroulement de l'algorithme utilisé pour le calcul de pT_hs dans un diagramme de Mollier	98

Chapitre 5

Résultats et interprétations

Figure 1 : La pression de saturation et le volume du liquide saturé	101
Figure 2 : Comparaison du volume massique de la vapeur surchauffée	102
Figure 3 : Comparaison des enthalpies du liquide et vapeur saturés	103
Figure 4 : Comparaison des entropies du liquide et vapeur saturés	103
Figure 5 : Variation de la chaleur latente de vaporisation	104

Figure 6 : Variation de la viscosité du liquide saturé	104
Figure 7 : Variation de la conductivité thermique du liquide saturé	105
Figure 8 : Variation de la viscosité de la vapeur saturée	105
Figure 9 : Variation de la conductivité thermique de la vapeur saturée	106
Figure 10 : Variation de la vitesse du son de la vapeur saturée	106
Figure 11 : Variation de la température en fonction de la pression	107
Figure 12 : Localisation des points situés dans la zone surchauffée	108
Figure 13 : Variation du volume pour différentes valeurs de pression	109
Figure 14 : Variation de la chaleur spécifique du gaz idéal à volume constant	109
Figure 15 : Variation de l'enthalpie pour différentes valeurs de pression	110
Figure 16 : Variation de la tension superficielle	111
Figure 17 : Variation de la viscosité du gaz idéal	111
Figure 18 : Variation de la conductivité thermique du gaz idéal	112

1 PROPRIETES DU R134a [41]			
Propriété		Unité	Valeur
Masse molaire			102.03
Point d'ébullition	(1atm)	°C	-26.074
Point de solidification		°C	-103
Température critique		°C	101.03
Pression critique		Bar	40.56
Densité critique		Kg/m3	508
Pression de vapeur	(25°C)	Bar	6.652
Chaleur latente de vaporisation		kJ/kg	216.77
Densité de la vapeur saturée		kg/m3	5.229
Coefficient	(Liquide : 0 à 20°C)	1/°C	0.002766
Vitesse du son	(Liquide Sat. : 25°C)	m/s	503
Constante adiabatique	(Vapeur : 25°C/9 bar)		1.142
Facteur acentrique			0.327
Constante diélectrique	(Vapeur : 25°C/1atm)		1.014
Résistivité spécifique		Mohm.cm	180
Résistivité spécifique		Mohm.cm	66000
Pureté		% wt	99.98
Solubilité dans l'eau		% wt	0.0773

2 EQUATION D'ETAT DE MARTIN – HOU [28]		
$p = \frac{r \cdot T}{v - b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + C_i e^{-k \cdot Tr}}{(v - b)^i}$		
$k = 5.4750 \cdot 10^{+00}$ $r = 8.1488 \cdot 10^{-04}$ $b = 3.4555 \cdot 10^{-04}$		<p>p en bar</p> <p>T en kelvin</p> <p>v en m³/kg</p> <p>r en kJ/kg.K</p>
$A_2 = -1.1951 \cdot 10^{-03}$ $A_3 = +1.4478 \cdot 10^{-06}$ $A_4 = -1.0490 \cdot 10^{-09}$ $A_5 = -6.9539 \cdot 10^{-14}$	$B_2 = +1.1376 \cdot 10^{-06}$ $B_3 = -8.0426 \cdot 10^{-10}$ $B_4 = +0.0000 \cdot 10^{+00}$ $B_5 = +1.2698 \cdot 10^{-15}$	$C_2 = -3.5316 \cdot 10^{-02}$ $C_3 = +6.4692 \cdot 10^{-05}$ $C_4 = +0.0000 \cdot 10^{+00}$ $C_5 = -2.0514 \cdot 10^{-11}$

2bis EQUATION D'ETAT DE MARTIN – HOU [41]		
$p_r = \frac{X \cdot T_r}{v_r - b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T_r + C_i e^{-k \cdot T_r}}{(v_r - b)^i}$		
$k = 7.479441939181823$ $X = 3.818866$ $b = 0.154030007$		$T_r = T/T_c$ $p_r = p/p_c$ $v_r = v/v_c$
$A_2 = -10.67565478020$ $A_3 = +12.32969102420$ $A_4 = -09.88578225598$ $A_5 = +02.81413855110$	$B_2 = +5.21550874265$ $B_3 = -7.49002304670$ $B_4 = +6.93628041370$ $B_5 = -2.03421178211$	$C_2 = -531.021431657$ $C_3 = -1021.10297030$ $C_4 = +2523.40618122$ $C_5 = -1020.80913030$

3 PRESSION DE SATURATION [28]		
$\ln p_{sat} = \sum_{i=1}^4 a_i T^{i-2} + \left(\frac{a_{12}}{T} + a_{13}\right) (\ln(a_{14} - T))$		
$a_1 = -3.9804 \cdot 10^{+03}$ $a_2 = +2.0198 \cdot 10^{+01}$ $a_3 = -2.4053 \cdot 10^{-02}$ $a_4 = +2.2452 \cdot 10^{-05}$	$a_{12} = +7.4803 \cdot 10^{+01}$ $a_{13} = -1.9955 \cdot 10^{-01}$ $a_{14} = +3.7485 \cdot 10^{+02}$	$T = \text{Température en K}$ p_{sat} en bar

3bis PRESSION DE SATURATION (EQUATION D'ANTOINE) [41]	
$\ln p_{sat} = A + \frac{B}{C + T} + D \cdot T + E \ln(T)$	
$A = +102.5338784$ $B = -5238.8786$ $C = 0$ $D = +0.02398227$ $E = -15.8343842$	$T = \text{température en K}$ $p_{sat} = \text{pression de vapeur en bar}$

4 CAPACITE CALORIFIQUE DU GAZ IDEAL (à volume constant) [28]	
$C_v^0(T) = C_4 T^{-1} + C_5 + C_6 T + C_7 T^2$	
$C_4 = +1.5822 \cdot 10^{+01}$ $C_5 = -8.6746 \cdot 10^{-02}$ $C_6 = +3.2966 \cdot 10^{-03}$ $C_7 = -2.0173 \cdot 10^{-06}$	C_v^0 en kJ/kg.K
5 CAPACITE CALORIFIQUE DU GAZ IDEAL (à pression constante) [41]	
$C_p^0(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E/T^2$	
$A = +0.134506400$ $B = +0.003258432$ $C = -4.2343E - 06$ $D = +3.8408E - 09$ $E = -1.370898000$	C_p^0 en kJ/kg.K
6 CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION [41]	
$L_v(T) = A + B \cdot y + C \cdot y^2 + D \cdot y^3 + E \cdot y^4$	
$y = (1 - T_r)^{1/3}$	
$A = +249.0896$ $B = +189.8021$ $C = -753.4700$ $D = +261.1633$ $E = -157.6870$	L_v en kJ/kg
7 DENSITE DU LIQUIDE SATURE [28]	
$\rho' = b_0 + b_1(1 - T_r)^{1/3} + b_2(1 - T_r)^{2/3} + b_3(1 - T_r)^{3/3} + b_4(1 - T_r)^{4/3}$	
$b_0 = +5.1220 \cdot 10^{+02}$ $b_1 = +8.1962 \cdot 10^{+02}$ $b_2 = +1.0236 \cdot 10^{+03}$ $b_3 = -1.1568 \cdot 10^{+03}$ $b_4 = +7.8972 \cdot 10^{+02}$	$T_r = T/T_c$ est la température réduite ρ' en kg/m ³

7bis DENSITE DU LIQUIDE SATURE [41]	
$\rho' = A + B \cdot y + C \cdot y^2 + D \cdot y^3 + E \cdot y^4$	
$A = 508.000000$ $B = 967.576930$ $C = 298.021720$ $D = 079.877831$ $E = 089.838713$	ρ' en kg/m ³

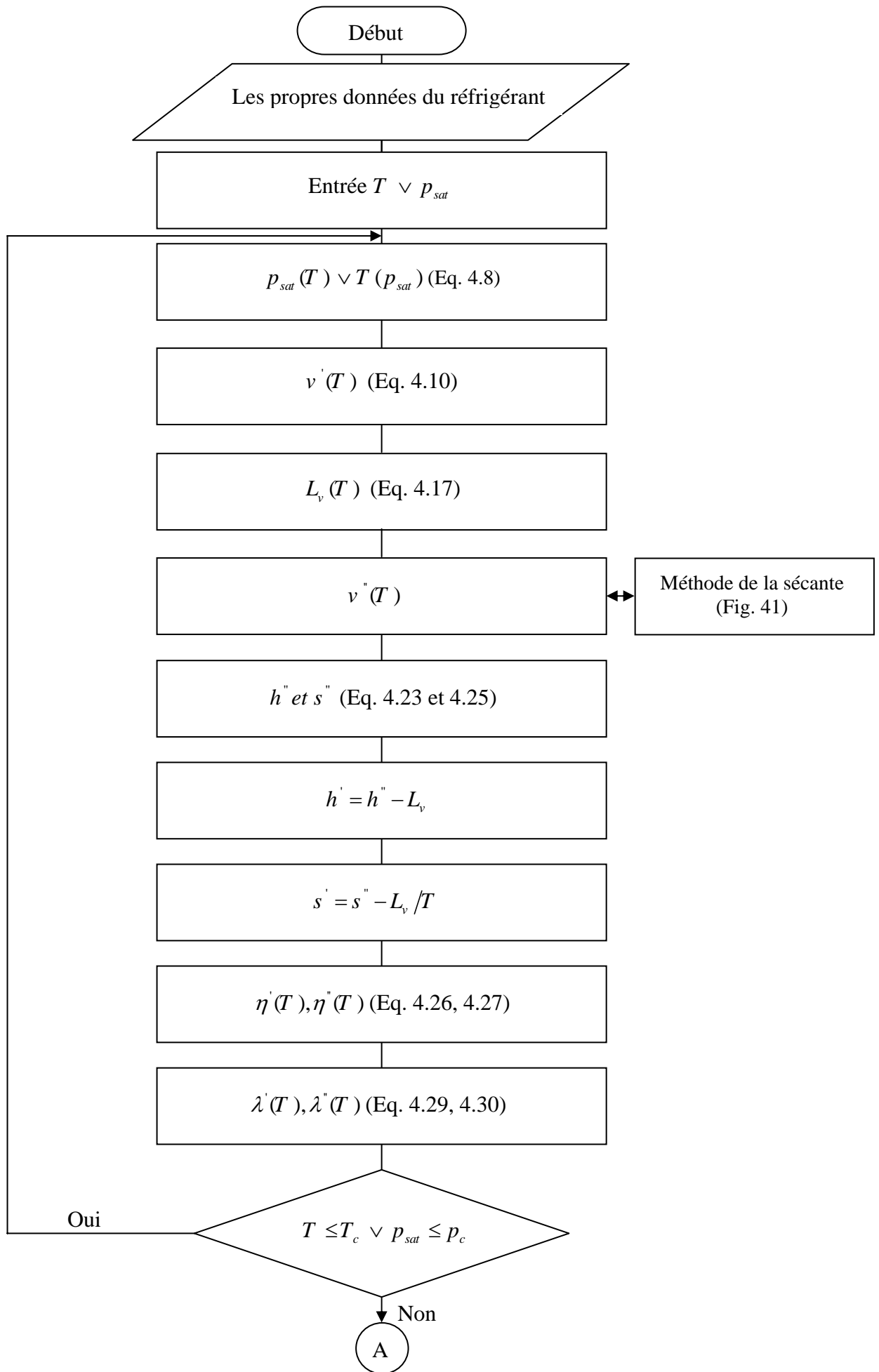
8 DENSITE DE LA VAPEUR SATUREE [41]	
$\rho'' = A + B \cdot y + C \cdot y^2 + D \cdot y^3 + E \cdot y^4$	
Pour $T = -50 \text{ à } 0^\circ \text{C}$	Pour $T = 0 \text{ à } 80^\circ \text{C}$
$A = -00113.501$ $B = +03335.180$ $C = -11368.800$ $D = +13688.750$ $E = -05583.800$	$A = +0388.75200$ $B = +0084.07428$ $C = -3500.71000$ $D = +5252.28400$ $E = -2202.55000$

9 ENTHALPIE DU LIQUIDE SATURE [41]	
$h' = A + B \cdot y + C \cdot y^2 + D \cdot y^3 + E \cdot y^4$	
$A = +249.0896$ $B = +189.8021$ $C = -753.4700$ $D = +261.1633$ $E = -157.6870$	h' en kJ/kg

10 VISCOSITE DU LIQUIDE SATURE [41]	
$\eta'(T) = A + B/T + C \cdot T + D \cdot T^2$	
$A = -0009.7072920$ $B = +1140.7291000$	$C = +0000.0282451$ $D = -4.6720E - 05$

11 VISCOSITE DE LA VAPEUR SATUREE [41]	
$\eta''(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$	
$A = -0.326716940$ $B = +0.003456914$	$C = -1.1836E - 05$ $D = +1.3599E - 08$

12 VISCOSITE DU GAZ IDEAL [41]	
$\eta_0(T) = A + B \cdot T$	
$A = 0.000720275$ $B = 0.000037581$	η_0 en cP
13 CONDUCTIVITE THERMIQUE DU LIQUIDE SATURE [41]	
$\lambda' = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$	
$A = +0.295701$ $B = -0.001285$ $C = +2.7941E - 06$ $D = -2.9630E - 05$	λ' en W/m.K
14 CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA VAPEUR SATUREE [41]	
$\lambda'' = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$	
$A = -0.529383150$ $B = +0.005516987$	$C = -1.8908E - 05$ $D = +2.1859E - 08$
15 CONDUCTIVITE THERMIQUE DU GAZ IDEAL [41]	
$\lambda_0 = A + B \cdot T$	
$A = -0.011484$	$B = 0.000083646$
16 TENSION SUPERFICIELLE [41]	
$\sigma = A(1 - T_r)^{1.26}$	
$A = 60.21747$	σ en mN/m
17 VITESSE DU SON DE LA VAPEUR SATUREE [41]	
$\mu = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E/T$	
$A = +01815.15840$ $B = -00010.48764$ $C = +0.030714080$ $D = -3.4566E - 05$ $E = -106745.3000$	μ en m/s



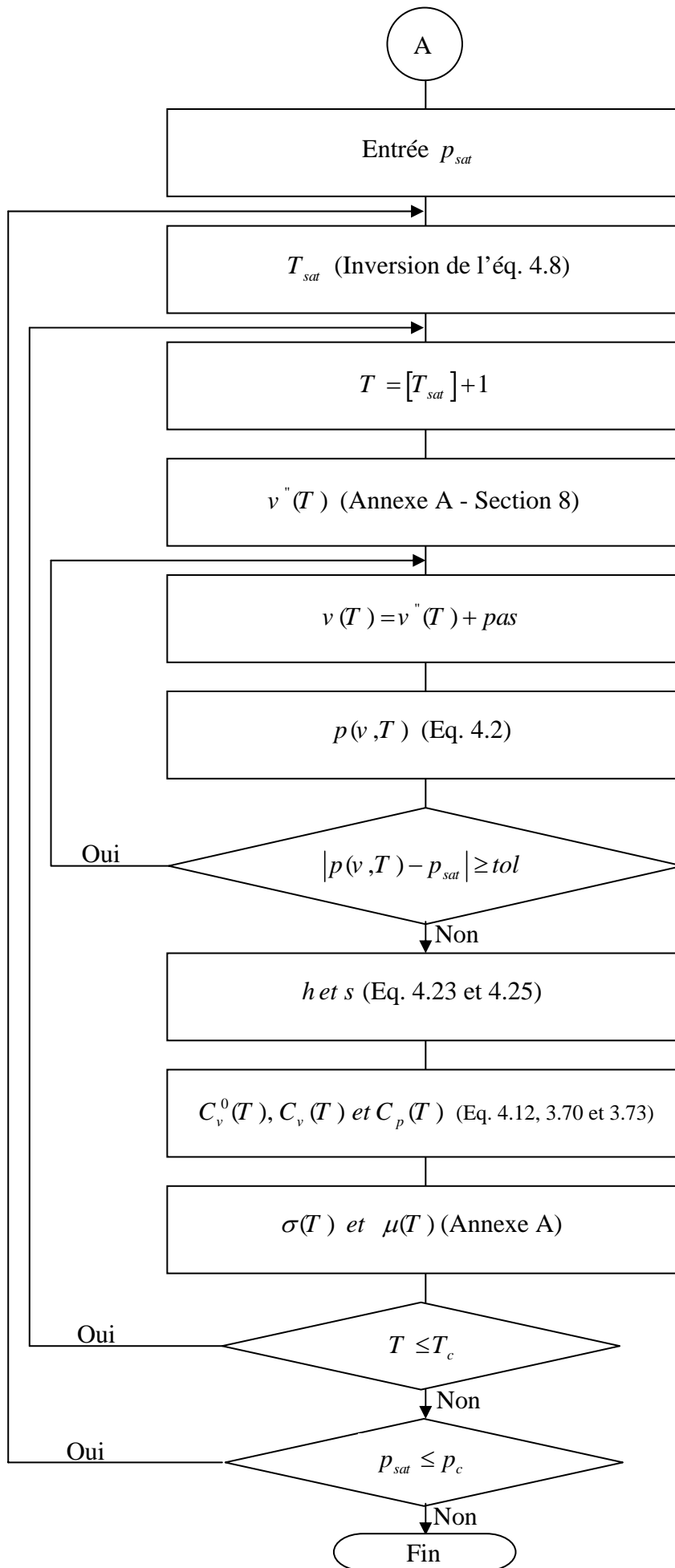


Table de saturation où la température donnée varie de 173,15 à 373,15 avec un pas de 1K.

T	P	v'	v''	h'	L_v	h''	s'	s''
173,15	0,0064	6,3404E-4	21,7754	76,4340	258,3489	334,7828	0,5040	1,9961
174,15	0,0071	6,3507E-4	21,7755	77,4690	257,8470	335,3161	0,5125	1,9931
175,15	0,0079	6,3611E-4	18,2861	78,5236	257,3438	335,8674	0,5208	1,9901
176,15	0,0087	6,3714E-4	18,2862	79,5652	256,8392	336,4043	0,5291	1,9871
177,15	0,0096	6,3819E-4	15,2100	80,6189	256,3331	336,9520	0,5372	1,9842
178,15	0,0105	6,3924E-4	13,7758	81,6688	255,8257	337,4945	0,5452	1,9812
179,15	0,0116	6,4029E-4	12,5885	82,7202	255,3168	338,0370	0,5531	1,9783
180,15	0,0127	6,4135E-4	11,5209	83,7736	254,8064	338,5801	0,5610	1,9754
181,15	0,0140	6,4241E-4	10,5557	84,8292	254,2946	339,1238	0,5687	1,9725
182,15	0,0153	6,4348E-4	9,6820	85,8870	253,7813	339,6683	0,5763	1,9696
183,15	0,0168	6,4455E-4	8,8900	86,9474	253,2665	340,2139	0,5838	1,9667
184,15	0,0183	6,4563E-4	8,1715	88,0103	252,7502	340,7605	0,5913	1,9638
185,15	0,0200	6,4672E-4	7,5189	89,0760	252,2324	341,3084	0,5986	1,9609
186,15	0,0218	6,4781E-4	6,9257	90,1445	251,7130	341,8575	0,6058	1,9580
187,15	0,0238	6,4890E-4	6,3855	91,2160	251,1920	342,4080	0,6130	1,9552
188,15	0,0259	6,5000E-4	5,8935	92,2905	250,6695	342,9600	0,6200	1,9523
189,15	0,0282	6,5111E-4	5,4448	93,3681	250,1454	343,5135	0,6270	1,9494
190,15	0,0306	6,5222E-4	5,0349	94,4489	249,6196	344,0685	0,6338	1,9466
191,15	0,0333	6,5334E-4	4,6603	95,5330	249,0922	344,6252	0,6406	1,9437
192,15	0,0361	6,5447E-4	4,3176	96,6204	248,5632	345,1836	0,6473	1,9409
193,15	0,0391	6,5559E-4	4,0037	97,7112	248,0325	345,7437	0,6539	1,9381
194,15	0,0423	6,5673E-4	3,7159	98,8054	247,5001	346,3056	0,6604	1,9352
195,15	0,0458	6,5787E-4	3,4518	99,9031	246,9661	346,8692	0,6669	1,9324
196,15	0,0495	6,5902E-4	3,2093	101,0044	246,4302	347,4347	0,6732	1,9296
197,15	0,0534	6,6017E-4	2,9864	102,1093	245,8927	348,0020	0,6795	1,9268
198,15	0,0576	6,6133E-4	2,7813	103,2177	245,3534	348,5711	0,6857	1,9239
199,15	0,0621	6,6250E-4	2,5923	104,3299	244,8123	349,1422	0,6918	1,9211
200,15	0,0669	6,6367E-4	2,4182	105,4457	244,2694	349,7152	0,6979	1,9183
201,15	0,0720	6,6485E-4	2,2576	106,5653	243,7247	350,2901	0,7039	1,9155
202,15	0,0774	6,6604E-4	2,1093	107,6887	243,1782	350,8669	0,7098	1,9127
203,15	0,0831	6,6723E-4	1,9722	108,8159	242,6297	351,4457	0,7156	1,9099
204,15	0,0892	6,6843E-4	1,8454	109,9470	242,0795	352,0264	0,7213	1,9071
205,15	0,0957	6,6963E-4	1,7281	111,0819	241,5273	352,6092	0,7270	1,9044
206,15	0,1026	6,7084E-4	1,6194	112,2207	240,9731	353,1939	0,7326	1,9016
207,15	0,1098	6,7206E-4	1,5186	113,3635	240,4171	353,7806	0,7382	1,8988
208,15	0,1175	6,7329E-4	1,4251	114,5103	239,8590	354,3693	0,7437	1,8960
209,15	0,1257	6,7452E-4	1,3383	115,6610	239,2990	354,9600	0,7491	1,8932
210,15	0,1343	6,7576E-4	1,2576	116,8158	238,7369	355,5527	0,7544	1,8905
211,15	0,1434	6,7701E-4	1,1826	117,9747	238,1728	356,1475	0,7597	1,8877
212,15	0,1530	6,7826E-4	1,1128	119,1376	237,6066	356,7443	0,7649	1,8849
213,15	0,1632	6,7952E-4	1,0478	120,3047	237,0384	357,3431	0,7701	1,8822
214,15	0,1738	6,8079E-4	0,9872	121,4759	236,4680	357,9439	0,7752	1,8794
215,15	0,1851	6,8207E-4	0,9307	122,6512	235,8955	358,5468	0,7802	1,8766
216,15	0,1970	6,8335E-4	0,8780	123,8308	235,3209	359,1517	0,7852	1,8739
217,15	0,2095	6,8465E-4	0,8287	125,0146	234,7440	359,7587	0,7901	1,8711
218,15	0,2226	6,8595E-4	0,7827	126,2027	234,1649	360,3677	0,7950	1,8684
219,15	0,2364	6,8725E-4	0,7397	127,3951	233,5836	360,9787	0,7998	1,8656
220,15	0,2509	6,8857E-4	0,6995	128,5918	233,0000	361,5918	0,8045	1,8629
221,15	0,2662	6,8989E-4	0,6618	129,7928	232,4141	362,2069	0,8092	1,8602
222,15	0,2822	6,9123E-4	0,6265	130,9982	231,8259	362,8241	0,8139	1,8574
223,15	0,2990	6,9257E-4	0,5934	132,2080	231,2353	363,4434	0,8185	1,8547
224,15	0,3165	6,9392E-4	0,5624	133,4223	230,6424	364,0646	0,8230	1,8520
225,15	0,3350	6,9528E-4	0,5332	134,6410	230,0470	364,6880	0,8275	1,8492
226,15	0,3543	6,9664E-4	0,5059	135,8642	229,4492	365,3134	0,8319	1,8465
227,15	0,3745	6,9802E-4	0,4801	137,0919	228,8489	365,9408	0,8363	1,8438
228,15	0,3956	6,9940E-4	0,4559	138,3242	228,2461	366,5703	0,8406	1,8411
229,15	0,4177	7,0080E-4	0,4332	139,5611	227,6407	367,2018	0,8449	1,8383
230,15	0,4408	7,0220E-4	0,4118	140,8026	227,0328	367,8354	0,8492	1,8356
231,15	0,4649	7,0361E-4	0,3917	142,0488	226,4222	368,4710	0,8534	1,8329

232,15	0,4901	7,0503E-4	0,3727	143,2996	225,8091	369,1087	0,8575	1,8302
233,15	0,5164	7,0647E-4	0,3548	144,5552	225,1932	369,7485	0,8616	1,8275
234,15	0,5438	7,0791E-4	0,3379	145,8156	224,5747	370,3903	0,8657	1,8248
235,15	0,5723	7,0936E-4	0,3220	147,0807	223,9534	371,0341	0,8697	1,8221
236,15	0,6021	7,1082E-4	0,3069	148,3506	223,3293	371,6800	0,8737	1,8194
237,15	0,6331	7,1229E-4	0,2927	149,6254	222,7024	372,3279	0,8776	1,8167
238,15	0,6654	7,1377E-4	0,2793	150,9052	222,0727	372,9778	0,8815	1,8140
239,15	0,6990	7,1527E-4	0,2666	152,1898	221,4400	373,6298	0,8854	1,8113
240,15	0,7340	7,1677E-4	0,2545	153,4794	220,8044	374,2839	0,8892	1,8086
241,15	0,7703	7,1828E-4	0,2432	154,7741	220,1659	374,9400	0,8930	1,8059
242,15	0,8081	7,1981E-4	0,2324	156,0738	219,5243	375,5981	0,8967	1,8033
243,15	0,8473	7,2134E-4	0,2222	157,3785	218,8797	376,2582	0,9004	1,8006
244,15	0,8881	7,2289E-4	0,2125	158,6885	218,2320	376,9204	0,9041	1,7979
245,15	0,9304	7,2445E-4	0,2033	160,0035	217,5811	377,5846	0,9077	1,7952
246,15	0,9743	7,2602E-4	0,1946	161,3239	216,9270	378,2509	0,9113	1,7925
247,15	1,0198	7,2760E-4	0,1863	162,6494	216,2697	378,9192	0,9148	1,7899
248,15	1,0670	7,2920E-4	0,1785	163,9803	215,6092	379,5895	0,9183	1,7872
249,15	1,1159	7,3081E-4	0,1710	165,3165	214,9453	380,2618	0,9218	1,7845
250,15	1,1666	7,3243E-4	0,1639	166,6581	214,2780	380,9362	0,9253	1,7819
251,15	1,2191	7,3406E-4	0,1572	168,0052	213,6074	381,6125	0,9287	1,7792
252,15	1,2735	7,3570E-4	0,1508	169,3577	212,9332	382,2909	0,9321	1,7765
253,15	1,3297	7,3736E-4	0,1447	170,7159	212,2555	382,9714	0,9354	1,7739
254,15	1,3880	7,3903E-4	0,1389	172,0795	211,5742	383,6538	0,9388	1,7712
255,15	1,4481	7,4072E-4	0,1333	173,4489	210,8894	384,3382	0,9420	1,7686
256,15	1,5104	7,4242E-4	0,1281	174,8239	210,2008	385,0247	0,9453	1,7659
257,15	1,5747	7,4413E-4	0,1231	176,2047	209,5085	385,7132	0,9485	1,7633
258,15	1,6412	7,4586E-4	0,1183	177,5912	208,8124	386,4036	0,9518	1,7606
259,15	1,7098	7,4760E-4	0,1137	178,9837	208,1124	387,0961	0,9549	1,7580
260,15	1,7807	7,4936E-4	0,1093	180,3820	207,4086	387,7906	0,9581	1,7553
261,15	1,8538	7,5113E-4	0,1052	181,7864	206,7007	388,4871	0,9612	1,7527
262,15	1,9293	7,5292E-4	0,1012	183,1967	205,9888	389,1855	0,9643	1,7501
263,15	2,0071	7,5472E-4	0,0974	184,6132	205,2728	389,8860	0,9674	1,7474
264,15	2,0874	7,5654E-4	0,0938	186,0358	204,5527	390,5885	0,9704	1,7448
265,15	2,1702	7,5837E-4	0,0903	187,4647	203,8283	391,2929	0,9734	1,7422
266,15	2,2555	7,6022E-4	0,0870	188,8998	203,0996	391,9994	0,9764	1,7395
267,15	2,3434	7,6209E-4	0,0838	190,3413	202,3665	392,7078	0,9794	1,7369
268,15	2,4339	7,6398E-4	0,0808	191,7892	201,6290	393,4182	0,9824	1,7343
269,15	2,5271	7,6588E-4	0,0779	193,2437	200,8870	394,1306	0,9853	1,7317
270,15	2,6231	7,6780E-4	0,0751	194,7047	200,1404	394,8450	0,9882	1,7291
271,15	2,7218	7,6974E-4	0,0725	196,1723	199,3891	395,5614	0,9911	1,7264
272,15	2,8234	7,7169E-4	0,0699	197,6467	198,6330	396,2797	0,9940	1,7238
273,15	2,9280	7,7367E-4	0,0675	199,1278	197,8722	397,0000	0,9968	1,7212
274,15	3,0354	7,7567E-4	0,0651	200,6159	197,1063	397,7223	0,9996	1,7186
275,15	3,1459	7,7768E-4	0,0629	202,1109	196,3356	398,4465	1,0024	1,7160
276,15	3,2595	7,7972E-4	0,0607	203,6130	195,5597	399,1727	1,0052	1,7134
277,15	3,3762	7,8177E-4	0,0586	205,1222	194,7786	399,9009	1,0080	1,7108
278,15	3,4960	7,8385E-4	0,0566	206,6387	193,9923	400,6310	1,0108	1,7082
279,15	3,6191	7,8595E-4	0,0547	208,1625	193,2006	401,3630	1,0135	1,7056
280,15	3,7455	7,8806E-4	0,0529	209,6937	192,4034	402,0971	1,0162	1,7030
281,15	3,8753	7,9021E-4	0,0511	211,2324	191,6007	402,8330	1,0189	1,7004
282,15	4,0085	7,9237E-4	0,0494	212,7787	190,7923	403,5710	1,0216	1,6978
283,15	4,1451	7,9456E-4	0,0478	214,3327	189,9781	404,3108	1,0243	1,6952
284,15	4,2853	7,9677E-4	0,0463	215,8946	189,1581	405,0526	1,0269	1,6926
285,15	4,4290	7,9901E-4	0,0447	217,4644	188,3320	405,7964	1,0296	1,6900
286,15	4,5765	8,0127E-4	0,0433	219,0423	187,4998	406,5421	1,0322	1,6875
287,15	4,7276	8,0355E-4	0,0419	220,6283	186,6614	407,2897	1,0348	1,6849
288,15	4,8825	8,0586E-4	0,0406	222,2226	185,8167	408,0392	1,0374	1,6823
289,15	5,0412	8,0820E-4	0,0393	223,8253	184,9654	408,7907	1,0400	1,6797
290,15	5,2038	8,1057E-4	0,0380	225,4366	184,1076	409,5441	1,0426	1,6771
291,15	5,3703	8,1296E-4	0,0368	227,0565	183,2430	410,2994	1,0452	1,6746
292,15	5,5409	8,1539E-4	0,0357	228,6852	182,3715	411,0567	1,0478	1,6720
293,15	5,7155	8,1784E-4	0,0345	230,3229	181,4930	411,8158	1,0503	1,6694

294,15	5,8943	8,2032E-4	0,0335	231,9696	180,6073	412,5769	1,0529	1,6669
295,15	6,0773	8,2283E-4	0,0324	233,6256	179,7143	413,3399	1,0554	1,6643
296,15	6,2645	8,2538E-4	0,0314	235,2910	178,8138	414,1048	1,0579	1,6617
297,15	6,4561	8,2795E-4	0,0305	236,9660	177,9056	414,8716	1,0605	1,6592
298,15	6,6520	8,3056E-4	0,0295	238,6506	176,9896	415,6402	1,0630	1,6566
299,15	6,8524	8,3321E-4	0,0286	240,3452	176,0657	416,4108	1,0655	1,6541
300,15	7,0573	8,3589E-4	0,0278	242,0498	175,1335	417,1833	1,0680	1,6515
301,15	7,2669	8,3860E-4	0,0269	243,7646	174,1931	417,9577	1,0705	1,6490
302,15	7,4810	8,4136E-4	0,0261	245,4899	173,2440	418,7339	1,0730	1,6464
303,15	7,6999	8,4415E-4	0,0253	247,2259	172,2862	419,5121	1,0755	1,6439
304,15	7,9236	8,4698E-4	0,0246	248,9726	171,3195	420,2921	1,0781	1,6413
305,15	8,1521	8,4985E-4	0,0238	250,7305	170,3435	421,0740	1,0806	1,6388
306,15	8,3855	8,5276E-4	0,0231	252,4995	169,3582	421,8578	1,0831	1,6362
307,15	8,6240	8,5572E-4	0,0224	254,2801	168,3633	422,6434	1,0856	1,6337
308,15	8,8674	8,5872E-4	0,0218	256,0725	167,3584	423,4309	1,0881	1,6312
309,15	9,1161	8,6176E-4	0,0211	257,8768	166,3435	424,2203	1,0906	1,6286
310,15	9,3699	8,6485E-4	0,0205	259,6933	165,3182	425,0115	1,0931	1,6261
311,15	9,6289	8,6799E-4	0,0199	261,5224	164,2822	425,8046	1,0956	1,6236
312,15	9,8933	8,7118E-4	0,0193	263,3643	163,2353	426,5996	1,0981	1,6210
313,15	10,1632	8,7442E-4	0,0187	265,2192	162,1772	427,3963	1,1006	1,6185
314,15	10,4385	8,7772E-4	0,0182	267,0875	161,1075	428,1950	1,1032	1,6160
315,15	10,7193	8,8107E-4	0,0177	268,9695	160,0260	428,9955	1,1057	1,6135
316,15	11,0058	8,8447E-4	0,0171	270,8655	158,9322	429,7978	1,1082	1,6110
317,15	11,2980	8,8794E-4	0,0166	272,7759	157,8260	430,6019	1,1108	1,6084
318,15	11,5959	8,9147E-4	0,0161	274,7011	156,7069	431,4079	1,1134	1,6059
319,15	11,8998	8,9505E-4	0,0157	276,6413	155,5744	432,2157	1,1159	1,6034
320,15	12,2095	8,9871E-4	0,0152	278,5971	154,4283	433,0254	1,1185	1,6009
321,15	12,5252	9,0243E-4	0,0148	280,5688	153,2681	433,8368	1,1211	1,5984
322,15	12,8471	9,0623E-4	0,0143	282,5568	152,0933	434,6501	1,1238	1,5959
323,15	13,1751	9,1009E-4	0,0139	284,5617	150,9035	435,4652	1,1264	1,5934
324,15	13,5093	9,1404E-4	0,0135	286,5838	149,6982	436,2821	1,1291	1,5909
325,15	13,8499	9,1806E-4	0,0131	288,6238	148,4770	437,1007	1,1317	1,5884
326,15	14,1968	9,2216E-4	0,0127	290,6821	147,2391	437,9212	1,1344	1,5859
327,15	14,5503	9,2635E-4	0,0123	292,7593	145,9842	438,7435	1,1372	1,5834
328,15	14,9103	9,3063E-4	0,0120	294,8560	144,7115	439,5676	1,1399	1,5809
329,15	15,2770	9,3501E-4	0,0116	296,9728	143,4206	440,3934	1,1427	1,5784
330,15	15,6504	9,3948E-4	0,0113	299,1105	142,1105	441,2210	1,1455	1,5759
331,15	16,0306	9,4405E-4	0,0109	301,2696	140,7808	442,0504	1,1483	1,5734
332,15	16,4178	9,4873E-4	0,0106	303,4510	139,4306	442,8815	1,1512	1,5709
333,15	16,8120	9,5352E-4	0,0103	305,6554	138,0591	443,7145	1,1541	1,5685
334,15	17,2133	9,5843E-4	0,0099	307,8837	136,6654	444,5491	1,1570	1,5660
335,15	17,6217	9,6347E-4	0,0096	310,1368	135,2487	445,3855	1,1600	1,5635
336,15	18,0375	9,6863E-4	0,0093	312,4156	133,8080	446,2237	1,1630	1,5610
337,15	18,4606	9,7393E-4	0,0090	314,7212	132,3423	447,0635	1,1660	1,5586
338,15	18,8913	9,7937E-4	0,0087	317,0547	130,8504	447,9051	1,1691	1,5561
339,15	19,3295	9,8497E-4	0,0084	319,4173	129,3311	448,7484	1,1723	1,5536
340,15	19,7753	9,9073E-4	0,0082	321,8102	127,7832	449,5934	1,1755	1,5512
341,15	20,2290	9,9665E-4	0,0079	324,2348	126,2053	450,4401	1,1788	1,5487
342,15	20,6906	0,0010	0,0076	326,6925	124,5958	451,2884	1,1821	1,5462
343,15	21,1601	0,0010	0,0020	329,0716	122,9533	452,0248	1,1867	1,5450
344,15	21,6378	0,0010	0,0020	331,6043	121,2758	452,8801	1,1901	1,5425
345,15	22,1237	0,0010	0,0020	334,1756	119,5616	453,7372	1,1936	1,5400
346,15	22,6180	0,0010	0,0020	336,7876	117,8085	454,5961	1,1972	1,5375
347,15	23,1207	0,0010	0,0020	339,4426	116,0142	455,4569	1,2008	1,5350
348,15	23,6320	0,0010	0,0021	342,1431	114,1763	456,3194	1,2046	1,5325
349,15	24,1520	0,0011	0,0021	344,8919	112,2919	457,1838	1,2084	1,5300
350,15	24,6808	0,0011	0,0021	347,6919	110,3581	458,0500	1,2124	1,5276
351,15	25,2187	0,0011	0,0021	350,5467	108,3713	458,9181	1,2165	1,5251
352,15	25,7656	0,0011	0,0022	353,4600	106,3279	459,7879	1,2207	1,5226
353,15	26,3218	0,0011	0,0022	356,4361	104,2235	460,6596	1,2250	1,5201
354,15	26,8875	0,0011	0,0022	359,4798	102,0533	461,5330	1,2295	1,5176
355,15	27,4627	0,0011	0,0022	362,5965	99,8118	462,4083	1,2341	1,5152

356,15	28,0477	0,0011	0,0023	365,7925	97,4928	463,2853	1,2390	1,5127
357,15	28,6426	0,0011	0,0023	369,0751	95,0891	464,1642	1,2440	1,5102
358,15	29,2476	0,0011	0,0023	372,4525	92,5922	465,0448	1,2492	1,5078
359,15	29,8630	0,0012	0,0023	375,9347	89,9925	465,9271	1,2547	1,5053
360,15	30,4888	0,0012	0,0024	379,5332	87,2781	466,8113	1,2605	1,5028
361,15	31,1254	0,0012	0,0024	383,2619	84,4351	467,6971	1,2666	1,5004
362,15	31,7730	0,0012	0,0024	387,1380	81,4466	468,5846	1,2730	1,4979
363,15	32,4318	0,0012	0,0024	391,1825	78,2913	469,4738	1,2799	1,4955
364,15	33,1022	0,0012	0,0024	395,4220	74,9427	470,3647	1,2872	1,4930
365,15	33,7845	0,0013	0,0024	399,8909	71,3663	471,2572	1,2951	1,4906
366,15	34,4791	0,0013	0,0025	404,6351	67,5163	472,1514	1,3037	1,4881
367,15	35,1863	0,0013	0,0025	409,7180	63,3292	473,0472	1,3132	1,4857
368,15	35,9068	0,0013	0,0025	415,2317	58,7130	473,9447	1,3238	1,4832
369,15	36,6411	0,0014	0,0025	421,3188	53,5250	474,8438	1,3358	1,4808
370,15	37,3900	0,0014	0,0025	428,2226	47,5219	475,7445	1,3500	1,4784
371,15	38,1547	0,0015	0,0025	436,4260	40,2209	476,6469	1,3676	1,4760
372,15	38,9366	0,0016	0,0024	447,2136	30,3373	477,5509	1,3920	1,4735
373,15	39,7385	0,0020	0,0024	478,4566	-	478,4566	1,4711	1,4711

Table de saturation où la pression donnée varie de 0,006 à 0,096 bar.

P	T	v'	v''	h'	L_v	h''	s'	s''
0,006	173,150	0,634	39,526	76,318	258,349	334,667	0,504	1,996
0,011	177,618	0,639	13,003	81,126	256,096	337,222	0,541	1,983
0,016	181,935	0,643	8,010	85,661	253,892	339,553	0,575	1,970
0,021	185,153	0,647	6,150	89,074	252,231	341,304	0,599	1,961
0,026	187,732	0,650	5,104	91,832	250,888	342,720	0,617	1,954
0,031	189,901	0,652	4,404	94,170	249,751	343,920	0,632	1,947
0,036	191,780	0,654	3,891	96,208	248,759	344,967	0,645	1,942
0,041	193,439	0,656	3,494	98,018	247,879	345,897	0,656	1,937
0,046	194,928	0,658	3,176	99,651	247,085	346,736	0,666	1,933
0,051	196,287	0,659	2,913	101,148	246,357	347,505	0,674	1,929
0,056	197,537	0,661	2,691	102,530	245,684	348,215	0,682	1,926
0,061	198,686	0,662	2,503	103,807	245,064	348,871	0,689	1,922
0,066	199,765	0,663	2,339	105,010	244,478	349,489	0,696	1,919
0,071	200,775	0,664	2,195	106,140	243,929	350,069	0,702	1,917
0,076	201,724	0,666	2,068	107,205	243,411	350,616	0,707	1,914
0,081	202,614	0,667	1,957	108,207	242,924	351,131	0,713	1,911
0,086	203,463	0,668	1,856	109,166	242,458	351,624	0,717	1,909
0,091	204,273	0,669	1,765	110,083	242,012	352,094	0,722	1,907
0,096	205,052	0,670	1,682	110,968	241,581	352,549	0,727	1,905

Table de saturation où la pression donnée varie de 0,1 à 0,95 bar.

P	T	v'	v''	h'	L_v	h''	s'	s''
0,100	205,642	0,670	1,622	111,639	241,255	352,894	0,730	1,903
0,150	211,749	0,678	1,121	118,669	237,834	356,503	0,763	1,886
0,200	216,316	0,684	0,858	124,026	235,225	359,251	0,786	1,873
0,250	220,024	0,688	0,696	128,440	233,074	361,513	0,804	1,863
0,300	223,153	0,693	0,586	132,210	231,234	363,443	0,818	1,855
0,350	225,891	0,696	0,507	135,545	229,604	365,149	0,831	1,847
0,400	228,310	0,700	0,447	138,520	228,150	366,669	0,841	1,841
0,450	230,498	0,703	0,399	141,234	226,820	368,055	0,851	1,835
0,500	232,497	0,706	0,362	143,733	225,595	369,329	0,859	1,829
0,550	234,336	0,708	0,330	146,049	224,459	370,508	0,866	1,824
0,600	236,055	0,711	0,304	148,228	223,388	371,617	0,873	1,820
0,650	237,655	0,713	0,282	150,268	222,385	372,653	0,880	1,815
0,700	239,154	0,715	0,263	152,192	221,438	373,630	0,885	1,811
0,750	240,573	0,717	0,246	154,024	220,535	374,559	0,891	1,808
0,800	241,922	0,719	0,232	155,775	219,671	375,446	0,896	1,804
0,850	243,201	0,721	0,219	157,444	218,846	376,290	0,901	1,800
0,900	244,421	0,723	0,207	159,042	218,056	377,098	0,905	1,797
0,950	245,580	0,725	0,197	160,569	217,300	377,869	0,909	1,794

Table de saturation où la pression donnée varie de 1 à 9,7 bar.

P	T	v'	v''	h'	L_v	h''	s'	s''
1,000	246,700	0,727	0,188	162,050	216,566	378,616	0,913	1,791
1,300	252,616	0,736	0,146	169,988	212,618	382,606	0,934	1,775
1,600	257,526	0,745	0,120	176,724	209,247	385,971	0,950	1,762
1,900	261,760	0,752	0,102	182,645	206,267	388,912	0,963	1,751
2,200	265,494	0,759	0,089	187,957	203,578	391,535	0,974	1,741
2,500	268,857	0,765	0,079	192,816	201,105	393,921	0,984	1,732
2,800	271,920	0,771	0,070	197,307	198,807	396,114	0,993	1,724
3,100	274,733	0,777	0,064	201,486	196,658	398,144	1,001	1,717
3,400	277,345	0,782	0,058	205,418	194,625	400,044	1,009	1,710
3,700	279,788	0,787	0,054	209,139	192,693	401,832	1,015	1,704
4,000	282,080	0,792	0,050	212,671	190,849	403,520	1,021	1,698
4,300	284,252	0,797	0,046	216,056	189,074	405,130	1,027	1,692
4,600	286,304	0,802	0,043	219,288	187,371	406,659	1,033	1,687

4,900	288,256	0,806	0,041	222,394	185,727	408,121	1,038	1,682
5,200	290,128	0,811	0,039	225,403	184,127	409,530	1,043	1,677
5,500	291,909	0,815	0,036	228,296	182,582	410,877	1,047	1,673
5,800	293,621	0,819	0,035	231,101	181,077	412,177	1,052	1,668
6,100	295,273	0,823	0,033	233,833	179,604	413,437	1,056	1,664
6,400	296,864	0,827	0,031	236,490	178,166	414,656	1,060	1,660
6,700	298,396	0,831	0,030	239,070	176,763	415,834	1,064	1,656
7,000	299,827	0,835	0,029	241,503	175,435	416,939	1,067	1,652
7,300	301,269	0,839	0,027	243,974	174,081	418,055	1,071	1,649
7,600	302,660	0,843	0,026	246,379	172,757	419,136	1,074	1,645
7,900	304,001	0,847	0,025	248,718	171,464	420,182	1,078	1,642
8,200	305,323	0,850	0,024	251,041	170,174	421,215	1,081	1,638
8,500	306,594	0,854	0,024	253,295	168,918	422,213	1,084	1,635
8,800	307,835	0,858	0,023	255,513	167,676	423,189	1,087	1,632
9,100	309,046	0,861	0,022	257,696	166,449	424,145	1,090	1,629
9,400	310,237	0,865	0,021	259,860	165,228	425,088	1,093	1,626
9,700	311,388	0,869	0,021	261,968	164,034	426,002	1,096	1,623

Table de saturation où la pression donnée varie de 10 à 39 bar.

P	T	v'	v''	h'	L_v	h''	s'	s''
10,000	312,520	0,872	0,020	264,056	162,846	426,902	1,099	1,620
10,500	314,341	0,878	0,019	267,455	160,901	428,356	1,104	1,615
11,000	316,103	0,884	0,018	270,785	158,984	429,769	1,108	1,611
11,500	317,805	0,890	0,017	274,044	157,095	431,139	1,112	1,607
12,000	319,446	0,896	0,016	277,229	155,236	432,465	1,117	1,603
12,500	321,048	0,902	0,016	280,377	153,387	433,764	1,121	1,599
13,000	322,589	0,908	0,015	283,447	151,572	435,019	1,125	1,595
13,500	324,101	0,914	0,014	286,495	149,758	436,253	1,129	1,591
14,000	325,562	0,920	0,014	289,482	147,969	437,451	1,133	1,587
14,500	326,984	0,926	0,013	292,425	146,194	438,619	1,137	1,584
15,000	328,375	0,932	0,013	295,344	144,423	439,766	1,140	1,580
15,500	329,726	0,938	0,012	298,216	142,668	440,884	1,144	1,577
16,000	331,048	0,944	0,012	301,062	140,918	441,980	1,148	1,574
16,500	332,339	0,950	0,011	303,881	139,173	443,054	1,152	1,570
17,000	333,600	0,956	0,011	306,671	137,434	444,106	1,155	1,567
17,500	334,831	0,962	0,011	309,432	135,703	445,135	1,159	1,564
18,000	336,043	0,968	0,010	312,186	133,964	446,150	1,163	1,561
18,500	337,224	0,974	0,010	314,910	132,233	447,143	1,166	1,558
19,000	338,385	0,981	0,010	317,625	130,496	448,122	1,170	1,555
19,500	339,516	0,987	0,009	320,309	128,768	449,077	1,173	1,553
20,000	340,627	0,994	0,009	322,983	127,034	450,017	1,177	1,550
20,500	341,718	1,000	0,009	325,648	125,295	450,943	1,181	1,547
21,000	342,799	1,007	0,009	328,329	123,533	451,862	1,184	1,545
21,500	343,850	1,014	0,008	330,976	121,783	452,758	1,188	1,542
22,000	344,881	1,020	0,008	333,613	120,026	453,639	1,191	1,539
22,500	345,902	1,027	0,008	336,266	118,247	454,512	1,195	1,537
23,000	346,893	1,035	0,008	338,883	116,479	455,362	1,199	1,534
23,500	347,874	1,042	0,007	341,517	114,688	456,205	1,202	1,532
24,000	348,845	1,049	0,007	344,169	112,872	457,041	1,206	1,530
24,500	349,796	1,057	0,007	346,813	111,049	457,861	1,210	1,527
25,000	350,737	1,065	0,007	349,476	109,199	458,674	1,214	1,525
25,500	351,658	1,073	0,007	352,131	107,341	459,472	1,218	1,523
26,000	352,559	1,081	0,006	354,778	105,476	460,253	1,221	1,521
26,500	353,450	1,089	0,006	357,447	103,581	461,027	1,225	1,518
27,000	354,330	1,098	0,006	360,139	101,654	461,794	1,229	1,516
27,500	355,201	1,106	0,006	362,858	99,695	462,553	1,233	1,514
28,000	356,062	1,116	0,006	365,605	97,700	463,305	1,238	1,512
28,500	356,903	1,125	0,006	368,349	95,691	464,040	1,242	1,510
29,000	357,734	1,135	0,005	371,124	93,644	464,768	1,246	1,508
29,500	358,555	1,145	0,005	373,934	91,554	465,488	1,251	1,506

30,000	359,355	1,155	0,005	376,747	89,445	466,192	1,255	1,504
30,500	360,156	1,166	0,005	379,635	87,261	466,896	1,260	1,502
31,000	360,947	1,177	0,005	382,569	85,024	467,593	1,265	1,500
31,500	361,718	1,189	0,005	385,516	82,758	468,274	1,270	1,498
32,000	362,488	1,202	0,005	388,556	80,399	468,955	1,275	1,497
32,500	363,239	1,214	0,004	391,618	78,001	469,619	1,280	1,495
33,000	363,990	1,228	0,004	394,791	75,493	470,285	1,285	1,493
33,500	364,721	1,243	0,004	398,000	72,933	470,933	1,291	1,491
34,000	365,451	1,258	0,004	401,344	70,238	471,582	1,297	1,489
34,500	366,172	1,275	0,004	404,795	67,428	472,223	1,303	1,488
35,000	366,883	1,293	0,004	408,370	64,486	472,856	1,310	1,486
35,500	367,583	1,313	0,004	412,093	61,388	473,481	1,317	1,484
36,000	368,274	1,334	0,004	415,993	58,104	474,098	1,325	1,483
36,500	368,955	1,358	0,004	420,113	54,593	474,706	1,333	1,481
37,000	369,625	1,385	0,003	424,511	50,795	475,306	1,342	1,479
37,500	370,286	1,416	0,003	429,276	46,621	475,897	1,352	1,478
38,000	370,937	1,453	0,003	434,551	41,929	476,480	1,363	1,476
38,500	371,587	1,500	0,003	440,702	36,362	477,064	1,377	1,475
39,000	372,218	1,563	0,003	448,139	29,490	477,629	1,394	1,473

Table donnant les autres propriétés thermodynamiques :

T	η'	η''	λ'	λ''	μ''
223,15	0,5385	0,0064	0,1152	0,0031	141,8247
228,15	0,4990	0,0074	0,1128	0,0047	142,7747
233,15	0,4635	0,0082	0,1104	0,0061	143,6278
238,15	0,4315	0,0089	0,1081	0,0074	144,3864
243,15	0,4024	0,0096	0,1059	0,0084	145,0507
248,15	0,3760	0,0101	0,1036	0,0094	145,6185
253,15	0,3517	0,0105	0,1014	0,0101	146,0859
258,15	0,3294	0,0109	0,0992	0,0108	146,4474
263,15	0,3088	0,0112	0,0970	0,0114	146,6957
268,15	0,2898	0,0114	0,0949	0,0119	146,8223
273,15	0,2721	0,0116	0,0928	0,0123	146,8174
278,15	0,2555	0,0117	0,0907	0,0127	146,6700
283,15	0,2401	0,0119	0,0886	0,0130	146,3680
288,15	0,2256	0,0120	0,0865	0,0134	145,8984
293,15	0,2121	0,0121	0,0845	0,0137	145,2473
298,15	0,1993	0,0122	0,0824	0,0141	144,4001
303,15	0,1872	0,0124	0,0804	0,0144	143,3412
308,15	0,1759	0,0125	0,0783	0,0149	142,0547
313,15	0,1651	0,0127	0,0763	0,0153	140,5236
318,15	0,1550	0,0130	0,0743	0,0159	138,7308
323,15	0,1453	0,0133	0,0722	0,0166	136,6583
328,15	0,1362	0,0137	0,0702	0,0174	134,2878
333,15	0,1276	0,0141	0,0682	0,0183	131,6005
338,15	0,1194	0,0147	0,0661	0,0193	128,5772
343,15	0,1117	0,0153	0,0640	0,0206	125,1982
348,15	0,1043	0,0160	0,0620	0,0220	121,4437
353,15	0,0974	0,0169	0,0599	0,0236	117,2932

Vapeur surchauffée :

T	$p = 4.0 (T_s = 282.0799)$				$p = 4.2 (T_s = 283.5413)$			
	v	h	s	C_p	v	h	s	C_p
283	0,0485	404,1953	1,7468	0,7421	-	-	-	-
284	0,0487	404,9379	1,7495	0,7440	0,0468	404,9396	1,7494	0,7441
285	0,0490	405,6826	1,7521	0,7460	0,0463	405,6811	1,7520	0,7460
286	0,0494	406,4295	1,7547	0,7479	0,0467	406,4280	1,7546	0,7480
287	0,0496	407,1777	1,7573	0,7498	0,0469	407,1763	1,7573	0,7499
288	0,0500	407,9286	1,7599	0,7518	0,0473	407,9272	1,7599	0,7518
289	0,0502	408,6807	1,7625	0,7537	0,0475	408,6794	1,7625	0,7537
290	0,0506	409,4354	1,7651	0,7556	0,0478	409,4338	1,7651	0,7557
291	0,0508	410,1914	1,7677	0,7576	0,0481	410,1902	1,7677	0,7576
292	0,0511	410,9499	1,7703	0,7595	0,0483	410,9484	1,7703	0,7595
293	0,0514	411,7101	1,7729	0,7614	0,0486	411,7086	1,7729	0,7614
294	0,0517	412,4720	1,7755	0,7633	0,0490	412,4710	1,7755	0,7633
295	0,0520	413,2359	1,7781	0,7652	0,0493	413,2350	1,7781	0,7653
296	0,0523	414,0020	1,7807	0,7671	0,0495	414,0007	1,7807	0,7672
297	0,0525	414,7697	1,7833	0,7690	0,0498	414,7688	1,7833	0,7691
298	0,0528	415,5394	1,7859	0,7709	0,0500	415,5382	1,7859	0,7710
299	0,0531	416,3112	1,7885	0,7728	0,0503	416,3100	1,7884	0,7729
300	0,0533	417,0846	1,7911	0,7747	0,0505	417,0835	1,7910	0,7748
301	0,0537	417,8604	1,7936	0,7766	0,0508	417,8590	1,7936	0,7767
302	0,0539	418,6375	1,7962	0,7785	0,0511	418,6365	1,7962	0,7786
303	0,0542	419,4170	1,7988	0,7804	0,0513	419,4156	1,7988	0,7805
304	0,0545	420,1980	1,8014	0,7823	0,0517	420,1972	1,8013	0,7824
305	0,0547	420,9811	1,8039	0,7842	0,0518	420,9799	1,8039	0,7842
306	0,0550	421,7662	1,8065	0,7861	0,0521	421,7650	1,8065	0,7861
307	0,0552	422,5528	1,8091	0,7880	0,0524	422,5521	1,8090	0,7880
308	0,0555	423,3415	1,8117	0,7899	0,0527	423,3408	1,8116	0,7899
309	0,0557	424,1320	1,8142	0,7917	0,0529	424,1314	1,8142	0,7918
310	0,0560	424,9246	1,8168	0,7936	0,0531	424,9236	1,8167	0,7936
311	0,0563	425,7191	1,8193	0,7955	0,0534	425,7182	1,8193	0,7955
312	0,0565	426,5152	1,8219	0,7974	0,0536	426,5143	1,8218	0,7974
313	0,0569	427,3136	1,8244	0,7992	0,0539	427,3124	1,8244	0,7992
314	0,0571	428,1136	1,8270	0,8011	0,0541	428,1124	1,8270	0,8011
315	0,0573	428,9151	1,8295	0,8029	0,0544	428,9144	1,8295	0,8030
316	0,0576	429,7189	1,8321	0,8048	0,0547	429,7182	1,8321	0,8048
317	0,0579	430,5246	1,8346	0,8067	0,0549	430,5236	1,8346	0,8067
318	0,0581	431,3319	1,8372	0,8085	0,0552	431,3313	1,8371	0,8085
319	0,0583	432,1411	1,8397	0,8104	0,0554	432,1406	1,8397	0,8104
320	0,0586	432,9522	1,8423	0,8122	0,0557	432,9517	1,8422	0,8122
321	0,0588	433,7652	1,8448	0,8140	0,0559	433,7648	1,8448	0,8141
322	0,0591	434,5801	1,8473	0,8159	0,0561	434,5793	1,8473	0,8159
323	0,0594	435,3968	1,8499	0,8177	0,0564	435,3961	1,8498	0,8177
324	0,0596	436,2151	1,8524	0,8196	0,0566	436,2144	1,8524	0,8196
325	0,0599	437,0357	1,8549	0,8214	0,0569	437,0351	1,8549	0,8214
326	0,0601	437,8577	1,8575	0,8232	0,0571	437,8571	1,8574	0,8232
327	0,0603	438,6816	1,8600	0,8250	0,0573	438,6811	1,8599	0,8251
328	0,0606	439,5074	1,8625	0,8269	0,0576	439,5069	1,8625	0,8269
329	0,0608	440,3351	1,8650	0,8287	0,0578	440,3346	1,8650	0,8287
330	0,0611	441,1646	1,8675	0,8305	0,0581	441,1642	1,8675	0,8305
331	0,0614	441,9959	1,8701	0,8323	0,0583	441,9952	1,8700	0,8323
332	0,0616	442,8292	1,8726	0,8341	0,0585	442,8285	1,8725	0,8341
333	0,0618	443,6638	1,8751	0,8359	0,0587	443,6632	1,8750	0,8359
334	0,0621	444,5007	1,8776	0,8377	0,0590	444,5002	1,8775	0,8377
335	0,0623	445,3391	1,8801	0,8395	0,0592	445,3385	1,8801	0,8395
336	0,0626	446,1797	1,8826	0,8413	0,0594	446,1788	1,8826	0,8413
337	0,0628	447,0217	1,8851	0,8431	0,0597	447,0212	1,8851	0,8431
338	0,0630	447,8655	1,8876	0,8449	0,0599	447,8651	1,8876	0,8449
339	0,0633	448,7112	1,8901	0,8467	0,0602	448,7108	1,8901	0,8467

340	0,0635	449,5587	1,8926	0,8485	0,0604	449,5584	1,8926	0,8485
341	0,0638	450,4080	1,8951	0,8503	0,0607	450,4077	1,8951	0,8503
342	0,0640	451,2591	1,8976	0,8521	0,0608	451,2585	1,8975	0,8521
343	0,0643	452,1120	1,9001	0,8538	0,0611	452,1114	1,9000	0,8538
344	0,0645	452,9667	1,9026	0,8556	0,0613	452,9662	1,9025	0,8556
345	0,0647	453,8228	1,9051	0,8574	0,0615	453,8223	1,9050	0,8574
346	0,0650	454,6811	1,9075	0,8591	0,0618	454,6807	1,9075	0,8592
347	0,0652	455,5412	1,9100	0,8609	0,0619	455,5404	1,9100	0,8609
348	0,0654	456,4027	1,9125	0,8627	0,0622	456,4024	1,9125	0,8627
349	0,0657	457,2664	1,9150	0,8644	0,0624	457,2656	1,9149	0,8644
350	0,0659	458,1314	1,9175	0,8662	0,0626	458,1307	1,9174	0,8662
351	0,0661	458,9982	1,9199	0,8679	0,0629	458,9980	1,9199	0,8679
352	0,0664	459,8672	1,9224	0,8697	0,0631	459,8666	1,9224	0,8697
353	0,0666	460,7375	1,9249	0,8714	0,0633	460,7370	1,9248	0,8714
354	0,0668	461,6096	1,9273	0,8732	0,0635	461,6091	1,9273	0,8732
355	0,0670	462,4835	1,9298	0,8749	0,0637	462,4830	1,9298	0,8749
356	0,0672	463,3591	1,9323	0,8766	0,0640	463,3591	1,9322	0,8766
357	0,0675	464,2369	1,9347	0,8784	0,0642	464,2365	1,9347	0,8784
358	0,0678	465,1160	1,9372	0,8801	0,0645	465,1157	1,9371	0,8801
359	0,0680	465,9968	1,9396	0,8818	0,0647	465,9966	1,9396	0,8818
360	0,0682	466,8794	1,9421	0,8835	0,0648	466,8788	1,9421	0,8835
361	0,0684	467,7637	1,9445	0,8852	0,0650	467,7631	1,9445	0,8853
362	0,0687	468,6498	1,9470	0,8870	0,0653	468,6492	1,9470	0,8870
363	0,0689	469,5375	1,9494	0,8887	0,0655	469,5370	1,9494	0,8887
364	0,0691	470,4270	1,9519	0,8904	0,0657	470,4265	1,9519	0,8904
365	0,0694	471,3182	1,9543	0,8921	0,0660	471,3178	1,9543	0,8921
366	0,0695	472,2107	1,9568	0,8938	0,0662	472,2107	1,9567	0,8938
367	0,0697	473,1053	1,9592	0,8955	0,0663	473,1049	1,9592	0,8955
368	0,0700	474,0016	1,9617	0,8972	0,0666	474,0013	1,9616	0,8972
369	0,0702	474,8995	1,9641	0,8989	0,0668	474,8993	1,9641	0,8989
370	0,0704	475,7992	1,9665	0,9006	0,0670	475,7990	1,9665	0,9006
371	0,0706	476,7005	1,9690	0,9022	0,0672	476,7003	1,9689	0,9022
372	0,0709	477,6037	1,9714	0,9039	0,0674	477,6032	1,9714	0,9039
373	0,0711	478,5084	1,9738	0,9056	0,0676	478,5080	1,9738	0,9056

T	$p = 4.4 (T_s = 284.9527)$				$p = 4.6 (T_s = 286.3040)$			
	ν	h	s	C_p	ν	h	s	C_p
285	0,0453	405,6859	1,7520	0,7461	-	-	-	-
286	0,0442	406,4264	1,7546	0,7480	-	-	-	-
287	0,0445	407,1752	1,7572	0,7499	0,0425	407,1749	1,7572	0,7500
288	0,0448	407,9257	1,7598	0,7519	0,0425	407,9241	1,7598	0,7519
289	0,0450	408,6779	1,7624	0,7538	0,0428	408,6768	1,7624	0,7538
290	0,0453	409,4323	1,7650	0,7557	0,0431	409,4313	1,7650	0,7558
291	0,0456	410,1888	1,7676	0,7576	0,0433	410,1874	1,7676	0,7577
292	0,0458	410,9470	1,7702	0,7596	0,0435	410,9456	1,7702	0,7596
293	0,0461	411,7074	1,7728	0,7615	0,0438	411,7060	1,7728	0,7615
294	0,0464	412,4693	1,7754	0,7634	0,0441	412,4681	1,7754	0,7634
295	0,0467	413,2334	1,7780	0,7653	0,0444	413,2322	1,7780	0,7653
296	0,0470	413,9996	1,7806	0,7672	0,0447	413,9984	1,7806	0,7672
297	0,0472	414,7674	1,7832	0,7691	0,0449	414,7662	1,7832	0,7691
298	0,0475	415,5372	1,7858	0,7710	0,0452	415,5361	1,7858	0,7710
299	0,0478	416,3091	1,7884	0,7729	0,0454	416,3076	1,7884	0,7730
300	0,0480	417,0826	1,7910	0,7748	0,0456	417,0812	1,7909	0,7748
301	0,0483	417,8582	1,7936	0,7767	0,0459	417,8568	1,7935	0,7767
302	0,0485	418,6353	1,7961	0,7786	0,0462	418,6344	1,7961	0,7786
303	0,0488	419,4149	1,7987	0,7805	0,0464	419,4136	1,7987	0,7805
304	0,0491	420,1961	1,8013	0,7824	0,0467	420,1949	1,8013	0,7824
305	0,0493	420,9793	1,8039	0,7843	0,0469	420,9781	1,8038	0,7843
306	0,0495	421,7640	1,8064	0,7862	0,0471	421,7629	1,8064	0,7862

307	0,0497	422,5507	1,8090	0,7880	0,0473	422,5497	1,8090	0,7881
308	0,0500	423,3395	1,8116	0,7899	0,0476	423,3384	1,8115	0,7899
309	0,0502	424,1302	1,8141	0,7918	0,0478	424,1292	1,8141	0,7918
310	0,0505	424,9228	1,8167	0,7937	0,0481	424,9219	1,8167	0,7937
311	0,0507	425,7170	1,8192	0,7955	0,0483	425,7162	1,8192	0,7956
312	0,0510	426,5136	1,8218	0,7974	0,0485	426,5124	1,8218	0,7974
313	0,0513	427,3117	1,8244	0,7993	0,0488	427,3105	1,8243	0,7993
314	0,0515	428,1118	1,8269	0,8011	0,0490	428,1106	1,8269	0,8012
315	0,0517	428,9134	1,8295	0,8030	0,0493	428,9127	1,8294	0,8030
316	0,0520	429,7173	1,8320	0,8048	0,0495	429,7162	1,8320	0,8049
317	0,0522	430,5227	1,8346	0,8067	0,0498	430,5221	1,8345	0,8067
318	0,0525	431,3305	1,8371	0,8085	0,0500	431,3295	1,8371	0,8086
319	0,0527	432,1398	1,8396	0,8104	0,0502	432,1389	1,8396	0,8104
320	0,0530	432,9510	1,8422	0,8122	0,0505	432,9501	1,8421	0,8123
321	0,0531	433,7636	1,8447	0,8141	0,0506	433,7628	1,8447	0,8141
322	0,0534	434,5786	1,8473	0,8159	0,0509	434,5778	1,8472	0,8159
323	0,0536	435,3951	1,8498	0,8178	0,0511	435,3943	1,8497	0,8178
324	0,0539	436,2139	1,8523	0,8196	0,0514	436,2132	1,8523	0,8196
325	0,0541	437,0341	1,8548	0,8214	0,0516	437,0335	1,8548	0,8214
326	0,0543	437,8563	1,8574	0,8233	0,0518	437,8556	1,8573	0,8233
327	0,0545	438,6803	1,8599	0,8251	0,0520	438,6797	1,8599	0,8251
328	0,0548	439,5061	1,8624	0,8269	0,0523	439,5056	1,8624	0,8269
329	0,0550	440,3339	1,8649	0,8287	0,0525	440,3334	1,8649	0,8287
330	0,0553	441,1635	1,8675	0,8305	0,0527	441,1626	1,8674	0,8305
331	0,0555	441,9945	1,8700	0,8323	0,0530	441,9941	1,8699	0,8324
332	0,0557	442,8279	1,8725	0,8342	0,0531	442,8271	1,8724	0,8342
333	0,0559	443,6626	1,8750	0,8360	0,0534	443,6623	1,8750	0,8360
334	0,0562	444,4996	1,8775	0,8378	0,0536	444,4989	1,8775	0,8378
335	0,0564	445,3381	1,8800	0,8396	0,0538	445,3374	1,8800	0,8396
336	0,0566	446,1783	1,8825	0,8414	0,0540	446,1777	1,8825	0,8414
337	0,0568	447,0204	1,8850	0,8432	0,0542	447,0199	1,8850	0,8432
338	0,0570	447,8644	1,8875	0,8449	0,0544	447,8638	1,8875	0,8450
339	0,0573	448,7101	1,8900	0,8467	0,0547	448,7096	1,8900	0,8467
340	0,0575	449,5577	1,8925	0,8485	0,0549	449,5573	1,8925	0,8485
341	0,0578	450,4071	1,8950	0,8503	0,0551	450,4062	1,8950	0,8503
342	0,0579	451,2579	1,8975	0,8521	0,0553	451,2575	1,8975	0,8521
343	0,0582	452,1109	1,9000	0,8539	0,0556	452,1106	1,9000	0,8539
344	0,0584	452,9657	1,9025	0,8556	0,0557	452,9650	1,9024	0,8556
345	0,0586	453,8219	1,9050	0,8574	0,0559	453,8212	1,9049	0,8574
346	0,0589	454,6803	1,9075	0,8592	0,0562	454,6796	1,9074	0,8592
347	0,0590	455,5401	1,9099	0,8609	0,0563	455,5394	1,9099	0,8609
348	0,0592	456,4016	1,9124	0,8627	0,0565	456,4010	1,9124	0,8627
349	0,0595	457,2654	1,9149	0,8644	0,0568	457,2649	1,9149	0,8645
350	0,0597	458,1305	1,9174	0,8662	0,0570	458,1300	1,9173	0,8662
351	0,0599	458,9974	1,9198	0,8679	0,0572	458,9969	1,9198	0,8680
352	0,0601	459,8660	1,9223	0,8697	0,0574	459,8656	1,9223	0,8697
353	0,0603	460,7365	1,9248	0,8714	0,0576	460,7361	1,9247	0,8714
354	0,0605	461,6086	1,9273	0,8732	0,0578	461,6083	1,9272	0,8732
355	0,0607	462,4826	1,9297	0,8749	0,0580	462,4823	1,9297	0,8749
356	0,0609	463,3583	1,9322	0,8766	0,0582	463,3581	1,9321	0,8767
357	0,0611	464,2357	1,9346	0,8784	0,0584	464,2356	1,9346	0,8784
358	0,0614	465,1149	1,9371	0,8801	0,0587	465,1148	1,9371	0,8801
359	0,0616	465,9959	1,9396	0,8818	0,0588	465,9953	1,9395	0,8818
360	0,0618	466,8785	1,9420	0,8835	0,0590	466,8780	1,9420	0,8836
361	0,0620	467,7629	1,9445	0,8853	0,0592	467,7625	1,9444	0,8853
362	0,0623	468,6491	1,9469	0,8870	0,0595	468,6487	1,9469	0,8870
363	0,0624	469,5365	1,9494	0,8887	0,0596	469,5361	1,9493	0,8887
364	0,0626	470,4261	1,9518	0,8904	0,0598	470,4257	1,9518	0,8904
365	0,0629	471,3173	1,9543	0,8921	0,0601	471,3170	1,9542	0,8921
366	0,0631	472,2103	1,9567	0,8938	0,0602	472,2096	1,9567	0,8938
367	0,0632	473,1046	1,9591	0,8955	0,0604	473,1044	1,9591	0,8955

368	0,0635	474,0010	1,9616	0,8972	0,0607	474,0008	1,9615	0,8972
369	0,0637	474,8990	1,9640	0,8989	0,0609	474,8989	1,9640	0,8989
370	0,0639	475,7988	1,9665	0,9006	0,0610	475,7982	1,9664	0,9006
371	0,0641	476,7001	1,9689	0,9023	0,0612	476,6996	1,9689	0,9023
372	0,0643	477,6031	1,9713	0,9039	0,0614	477,6026	1,9713	0,9039
373	0,0645	478,5079	1,9737	0,9056	0,0616	478,5074	1,9737	0,9056

T	$p = 4.8 (T_s = 287.6153)$				$p = 5.0 (T_s = 288.8965)$			
	ν	h	s	C_p	ν	h	s	C_p
288	0,0412	407,9263	1,7598	0,7520	-	-	-	-
289	0,0407	408,6753	1,7623	0,7539	0,0399	408,6795	1,7623	0,7539
290	0,0410	409,4298	1,7650	0,7558	0,0390	409,4280	1,7649	0,7559
291	0,0412	410,1860	1,7676	0,7577	0,0393	410,1847	1,7675	0,7578
292	0,0414	410,9443	1,7702	0,7596	0,0395	410,9431	1,7701	0,7597
293	0,0417	411,7047	1,7728	0,7616	0,0397	411,7031	1,7727	0,7616
294	0,0420	412,4668	1,7754	0,7635	0,0400	412,4652	1,7753	0,7635
295	0,0423	413,2310	1,7780	0,7654	0,0403	413,2294	1,7779	0,7654
296	0,0425	413,9968	1,7805	0,7673	0,0406	413,9958	1,7805	0,7673
297	0,0427	414,7647	1,7831	0,7692	0,0408	414,7637	1,7831	0,7692
298	0,0430	415,5346	1,7857	0,7711	0,0410	415,5332	1,7857	0,7711
299	0,0433	416,3067	1,7883	0,7730	0,0413	416,3053	1,7883	0,7730
300	0,0435	417,0803	1,7909	0,7749	0,0415	417,0790	1,7909	0,7749
301	0,0437	417,8554	1,7935	0,7768	0,0417	417,8542	1,7934	0,7768
302	0,0440	418,6331	1,7961	0,7787	0,0420	418,6319	1,7960	0,7787
303	0,0442	419,4124	1,7986	0,7806	0,0422	419,4112	1,7986	0,7806
304	0,0445	420,1937	1,8012	0,7824	0,0425	420,1926	1,8012	0,7825
305	0,0447	420,9769	1,8038	0,7843	0,0427	420,9759	1,8037	0,7844
306	0,0449	421,7618	1,8064	0,7862	0,0429	421,7608	1,8063	0,7862
307	0,0451	422,5486	1,8089	0,7881	0,0431	422,5476	1,8089	0,7881
308	0,0454	423,3374	1,8115	0,7900	0,0434	423,3365	1,8115	0,7900
309	0,0456	424,1282	1,8141	0,7918	0,0436	424,1273	1,8140	0,7919
310	0,0459	424,9210	1,8166	0,7937	0,0438	424,9197	1,8166	0,7937
311	0,0461	425,7153	1,8192	0,7956	0,0440	425,7140	1,8191	0,7956
312	0,0463	426,5115	1,8217	0,7975	0,0443	426,5108	1,8217	0,7975
313	0,0466	427,3097	1,8243	0,7993	0,0445	427,3085	1,8242	0,7993
314	0,0468	428,1099	1,8268	0,8012	0,0447	428,1088	1,8268	0,8012
315	0,0470	428,9115	1,8294	0,8030	0,0450	428,9109	1,8293	0,8031
316	0,0473	429,7156	1,8319	0,8049	0,0452	429,7145	1,8319	0,8049
317	0,0475	430,5211	1,8345	0,8067	0,0454	430,5201	1,8344	0,8068
318	0,0477	431,3285	1,8370	0,8086	0,0456	431,3276	1,8370	0,8086
319	0,0479	432,1379	1,8396	0,8104	0,0458	432,1370	1,8395	0,8105
320	0,0482	432,9492	1,8421	0,8123	0,0461	432,9483	1,8421	0,8123
321	0,0484	433,7624	1,8446	0,8141	0,0462	433,7611	1,8446	0,8141
322	0,0486	434,5770	1,8472	0,8160	0,0465	434,5762	1,8471	0,8160
323	0,0488	435,3935	1,8497	0,8178	0,0467	435,3928	1,8497	0,8178
324	0,0491	436,2124	1,8522	0,8196	0,0469	436,2113	1,8522	0,8197
325	0,0493	437,0328	1,8548	0,8215	0,0471	437,0316	1,8547	0,8215
326	0,0495	437,8550	1,8573	0,8233	0,0473	437,8539	1,8573	0,8233
327	0,0497	438,6791	1,8598	0,8251	0,0475	438,6780	1,8598	0,8251
328	0,0499	439,5046	1,8623	0,8269	0,0478	439,5040	1,8623	0,8269
329	0,0501	440,3324	1,8649	0,8287	0,0480	440,3319	1,8648	0,8288
330	0,0504	441,1621	1,8674	0,8306	0,0482	441,1612	1,8673	0,8306
331	0,0506	441,9932	1,8699	0,8324	0,0484	441,9923	1,8699	0,8324
332	0,0508	442,8267	1,8724	0,8342	0,0486	442,8258	1,8724	0,8342
333	0,0510	443,6615	1,8749	0,8360	0,0488	443,6607	1,8749	0,8360
334	0,0512	444,4981	1,8774	0,8378	0,0490	444,4974	1,8774	0,8378
335	0,0514	445,3366	1,8799	0,8396	0,0492	445,3359	1,8799	0,8396
336	0,0516	446,1770	1,8824	0,8414	0,0494	446,1763	1,8824	0,8414
337	0,0518	447,0192	1,8849	0,8432	0,0496	447,0186	1,8849	0,8432

338	0,0520	447,8632	1,8874	0,8450	0,0498	447,8626	1,8874	0,8450
339	0,0523	448,7091	1,8899	0,8468	0,0500	448,7080	1,8899	0,8468
340	0,0524	449,5562	1,8924	0,8485	0,0502	449,5557	1,8924	0,8486
341	0,0527	450,4057	1,8949	0,8503	0,0505	450,4053	1,8949	0,8503
342	0,0529	451,2570	1,8974	0,8521	0,0506	451,2561	1,8974	0,8521
343	0,0531	452,1097	1,8999	0,8539	0,0509	452,1093	1,8999	0,8539
344	0,0533	452,9646	1,9024	0,8557	0,0510	452,9638	1,9024	0,8557
345	0,0535	453,8208	1,9049	0,8574	0,0512	453,8200	1,9049	0,8574
346	0,0537	454,6789	1,9074	0,8592	0,0515	454,6786	1,9073	0,8592
347	0,0539	455,5392	1,9099	0,8609	0,0516	455,5385	1,9098	0,8610
348	0,0541	456,4008	1,9123	0,8627	0,0518	456,4002	1,9123	0,8627
349	0,0543	457,2642	1,9148	0,8645	0,0520	457,2636	1,9148	0,8645
350	0,0545	458,1294	1,9173	0,8662	0,0522	458,1288	1,9173	0,8662
351	0,0547	458,9964	1,9198	0,8680	0,0524	458,9958	1,9197	0,8680
352	0,0549	459,8651	1,9222	0,8697	0,0526	459,8646	1,9222	0,8697
353	0,0551	460,7356	1,9247	0,8715	0,0528	460,7352	1,9247	0,8715
354	0,0553	461,6079	1,9272	0,8732	0,0530	461,6075	1,9271	0,8732
355	0,0555	462,4819	1,9296	0,8749	0,0532	462,4815	1,9296	0,8749
356	0,0557	463,3577	1,9321	0,8767	0,0533	463,3569	1,9321	0,8767
357	0,0559	464,2352	1,9346	0,8784	0,0535	464,2344	1,9345	0,8784
358	0,0561	465,1141	1,9370	0,8801	0,0538	465,1138	1,9370	0,8801
359	0,0563	465,9951	1,9395	0,8818	0,0540	465,9948	1,9395	0,8819
360	0,0565	466,8778	1,9419	0,8836	0,0541	466,8771	1,9419	0,8836
361	0,0566	467,7619	1,9444	0,8853	0,0543	467,7617	1,9444	0,8853
362	0,0569	468,6481	1,9468	0,8870	0,0545	468,6475	1,9468	0,8870
363	0,0571	469,5360	1,9493	0,8887	0,0547	469,5355	1,9493	0,8887
364	0,0572	470,4252	1,9517	0,8904	0,0549	470,4252	1,9517	0,8904
365	0,0575	471,3166	1,9542	0,8921	0,0551	471,3161	1,9542	0,8921
366	0,0577	472,2097	1,9566	0,8938	0,0553	472,2092	1,9566	0,8938
367	0,0578	473,1040	1,9591	0,8955	0,0554	473,1035	1,9590	0,8955
368	0,0581	474,0004	1,9615	0,8972	0,0557	474,0001	1,9615	0,8972
369	0,0582	474,8981	1,9639	0,8989	0,0558	474,8978	1,9639	0,8989
370	0,0584	475,7979	1,9664	0,9006	0,0560	475,7976	1,9663	0,9006
371	0,0586	476,6994	1,9688	0,9023	0,0562	476,6991	1,9688	0,9023
372	0,0588	477,6024	1,9712	0,9040	0,0564	477,6022	1,9712	0,9040
373	0,0590	478,5073	1,9737	0,9056	0,0565	478,5066	1,9736	0,9056