



MODÉLISATION NUMÉRIQUE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU MÉLANGE FRIGORIFIQUE AMMONIAC-EAU

K. Mejbri, N. Ben Ezzine, M. Barhoumi, A. Bellagi *

*U.R. Thermique et Thermodynamique des Procédés Industriels, ENIM,
Av. Ibn Jazzar, 5060 Monastir, Tunisie*

(Reçu le 22 Septembre 2003, accepté le 22 Juin 2004)

RESUME : Ce travail porte sur la modélisation des propriétés thermodynamiques du mélange frigorigère ammoniac-eau à l'aide de la fonction de l'enthalpie libre. D'abord, une équation fondamentale est formulée pour décrire la surface thermodynamique de chacun des deux constituants purs. Ensuite, l'enthalpie libre d'excès du mélange à l'état liquide est établie, la phase gazeuse étant considérée comme une solution idéale. Le modèle obtenu reproduit avec une très bonne précision l'ensemble des données thermodynamiques disponibles du mélange ammoniac-eau dans les trois états de liquide sous pression, de vapeur surchauffée ainsi qu'à l'état de saturation liquide-vapeur, pour des températures allant de 200 K à 500 K et des pressions jusqu'à 6 MPa.

Mots clés : mélange ammoniac-eau, propriétés thermodynamiques, enthalpie libre molaire, propriétés molaires d'excès.

ABSTRACT : This paper deals with the modelling of the thermodynamic properties of the water-ammonia mixture. At first, the Gibbs enthalpy function of each of the pure fluids is established. Then, a model of the excess free enthalpy of the mixture in the liquid phase is formulated, while the vapor phase is considered as an ideal solution. This model describes with very good accuracy the thermodynamic surface of the water-ammonia mixture in the liquid phase, in the vapor phase as well as at the vapor-liquid equilibrium, for temperatures going from 200 K up to 500 K and pressures to 60 bar.

Key words : ammonia-water mixture, thermodynamic properties, Gibbs enthalpy function, excess properties.

1 INTRODUCTION

Le mélange ammoniac-eau est utilisé dans de nombreux procédés industriels. Grâce à ses propriétés thermiques, il est considéré comme l'un des plus importants réfrigérants dans les applications frigorigères et climatiques. Le présent travail [1] est effectué dans le cadre d'une étude sur les machines frigorigères à absorption et plus précisément de l'élaboration d'un logiciel de simulation et d'optimisation du fonctionnement des climatiseurs à gaz opérant avec le mélange eau ammoniac. Son objectif est la description d'une manière cohérente de la surface thermodynamique de ce mélange sur le domaine :

$$P \leq 5 \text{ MPa} ; 200 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$$

d'intérêt pratique pour ce type d'applications, en se basant sur les données bibliographiques disponibles de ses différentes propriétés.

* correspondant, e-mail : A.Bellagi@enim.rnu.tn



La méthode la plus généralement utilisée pour évaluer les propriétés thermodynamiques d'un système consiste à séparer la composante associée aux énergies de translation, rotation et vibration de la totalité ou d'une partie de la molécule, d'un côté, et la composante due aux interactions moléculaires, de l'autre. A cette seconde contribution correspondent les déviations aux lois des fluides ou mélanges de fluides parfaits ou propriétés résiduelles. Les propriétés résiduelles à température et pression données d'une part, à température et volume donnés d'autre part ne sont pas identiques dans tous les cas [2]. La thermodynamique statistique et la plupart des équations d'état conduisent en premier lieu aux propriétés résiduelles à température et volume donnés. Toutefois, les conditions imposées dans la pratique sont le plus souvent la température et la pression.

Des modèles pour les propriétés thermodynamiques du mélange binaire ammoniac-eau existent déjà dans la littérature spécialisée. Le plus récent, développé par TILLNER-ROTH et FRIEND [3], repose sur le potentiel de MASSIEU dont les variables canoniques sont la température T , le volume molaire V et la composition molaire ξ . Dans ce papier, nous cherchons à décrire d'une manière alliant la précision à la simplicité la surface thermodynamique de ce mélange en fonction des données les plus accessibles expérimentalement, la température T , la pression P et la composition ξ . C'est donc à l'enthalpie libre molaire dont les variables canoniques sont T , P et ξ que nous nous intéresserons. Nous considérons qu'une propriété quelconque du mélange est la résultante des propriétés de ses constituants purs et d'un terme d'excès correspondant à la déviation par rapport à la solution idéale. Pour ce faire, une équation fondamentale pour chaque substance pure sera établie au préalable avant de passer à la modélisation de l'enthalpie libre molaire d'excès. Cette approche s'inspire de la démarche adoptée par SCHULTZ [4].

2 SURFACES THERMODYNAMIQUES DES FLUIDES PURS

Les phases liquide et vapeur seront traitées séparément au début et les expressions obtenues pour chaque phase seront mises ensuite en concordance par la contrainte de l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre liquide-vapeur [4].

2.1 Formulation générale

La différentielle totale de la fonction $G = G(T, P)$ d'un corps pur s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (1)$$

où

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S(T, P) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V(T, P). \quad (2)$$

Pour calculer $G(T, P)$ à partir d'un état de référence (P_0, T_0) , nous pouvons procéder le long de l'isobare de P_0 , du point (P_0, T_0) au point (P_0, T) , puis, le long de l'isotherme de T , du point (P_0, T) au point (P, T) , soit

$$G(T, P) = G(T_0, P_0) - \int_{T_0}^T S(T, P_0) dT + \int_{P_0}^P V(T, P) dP. \quad (3)$$

En écrivant pour l'entropie molaire $S = S(T, P)$ et en adoptant la même démarche que précédemment, nous obtenons :

$$G(T, P) = H(T_0, P_0) - T S(T_0, P_0) - \int_{T_0}^T \left(\int_{T_0}^T C_p(T, P_0) \frac{dT}{T} \right) dT + \int_{P_0}^P V(T, P) dP. \quad (4)$$

L'intégration par partie de l'intégrale double dans cette équation et l'introduction de la variable $\tau = \frac{T_c}{T}$, l'inverse de la température réduite, conduisent finalement à

$$G(\tau, P) = H(\tau_0, P_0) - \frac{T_c}{\tau} S(\tau_0, P_0) + T_c \int_{\tau}^{\tau_0} \frac{C_p(\tau, P_0)}{\tau^2} d\tau - \frac{T_c}{\tau} \int_{\tau}^{\tau_0} \frac{C_p(\tau, P_0)}{\tau} d\tau + \int_{P_0}^P V(\tau, P) dP \quad (5)$$

où T_c désigne la température critique. Cette relation montre que si nous disposons de l'expression du volume molaire $V(\tau, P)$ et de la capacité thermique molaire à pression constante, $C_p(\tau, P_0)$, nous serons en mesure de construire l'équation fondamentale d'un corps pur.

Dans ce qui suit, nous allons appliquer (5) pour chacune des deux phases à tour de rôle.

2.2 Equation de la phase liquide

Les données du volume molaire de l'eau et de l'ammoniac en phase liquide, dans le domaine spécifié, peuvent être représentées par le modèle simple [4] :

$$V^l(\tau, P) = a_1 + a_2 P + \frac{a_3}{\tau} + \frac{a_4}{\tau^2}. \quad (6)$$

La capacité thermique molaire de ces deux fluides à l'état liquide le long de l'isobare de référence P_0 peut être mise sous la forme :

$$C_p^l(\tau, P_0) = b_1 + \frac{b_2}{\tau} + \frac{b_3}{\tau^2}. \quad (7)$$

Les a_i et les b_i dans les deux relations précédentes sont des coefficients ajustables.

La prise en considération des équations (6) et (7) dans (5) donne finalement l'équation fondamentale recherchée :

$$G^l(\tau, P) = H^l(\tau_0, P_0) - \frac{T_c}{\tau} S^l(\tau_0, P_0) + T_c b_1 \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right) \right) - \frac{1}{2} T_c b_2 \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)^2 - \frac{1}{6} T_c b_3 \left(\frac{1}{\tau^3} + \frac{2}{\tau_0^3} - \frac{3}{\tau \tau_0^2} \right) + \left(a_1 + \frac{a_3}{\tau} + \frac{a_4}{\tau^2} \right) (P - P_0) + \frac{1}{2} a_2 (P^2 - P_0^2). \quad (8)$$

2.3 Equation de la phase vapeur

L'équation d'état choisie pour décrire le volume molaire de la phase vapeur, dans le domaine qui nous intéresse, est celle du viriel tronquée après le troisième terme :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad (9)$$

où B et C sont respectivement le second et le troisième coefficient de viriel. Ce sont des fonctions de la température pour lesquelles nous posons :

$$B(\tau) = \beta_1 \tau^{\beta_2} + \beta_3 \tau^{\beta_4} ; \quad C(\tau) = \beta_5 \tau^{\beta_6}. \quad (10)$$

Pour la détermination des paramètres ajustables β_i , des valeurs de $B(T)$ et $C(T)$ sont générées à partir de l'équation de PRUSS et WAGNER [5] pour l'eau et de l'équation de TILLNER-ROTH [6] pour l'ammoniac à l'aide des relations [7] :

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{Z-1}{\rho} \right)_T, \quad C = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{Z-1}{\rho} \right)_T \quad (11)$$



où Z est le facteur de compressibilité ($Z = PV/RT$) et ρ , la masse volumique.

L'expression du volume molaire du gaz est trouvée en partant de l'équation du viriel développée en P [8], [9] au lieu de V :

$$V^g(\tau, P) = \frac{RT_c}{\tau P} (1 + B'P + C'P^2) \quad (12)$$

avec

$$B' = \frac{\tau B}{RT_c} \quad \text{et} \quad C' = \frac{\tau^2(C - B^2)}{(RT_c)^2} . \quad (13)$$

La capacité thermique molaire du gaz, $C_p^g(T, P)$, se déduit de celle de l'état de gaz parfait, $C_p^0(T)$, à l'aide de la relation [8] :

$$C_p^g(T, P) = C_p^0(T) - T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP. \quad (14)$$

Pour C_p^0 nous adoptons le modèle général [2] :

$$\frac{C_p^0(\tau)}{R} = c_0 + \sum_{k=1}^m c_k \frac{(\theta_k \tau)^2 \exp(\theta_k \tau)}{(1 - \exp(\theta_k \tau))^2} \quad (15)$$

où c_k et θ_k sont des paramètres ajustables spécifiques à chaque fluide. Un lissage préalable a montré que nous pouvons reproduire fidèlement les données de C_p^0 de nos deux fluides avec un nombre restreint de termes, $m = 2$ pour l'eau et $m = 1$ pour l'ammoniac.

En remplaçant C_p^g et V^g par leurs expressions dans l'équation (5), il vient pour l'enthalpie libre molaire du gaz :

$$\begin{aligned} G^g(\tau, P) = & H^g(\tau_0, P_0) - \frac{T_c}{\tau} S^g(\tau_0, P_0) + RT_c c_0 \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right) \right) + \\ & RT_c \sum_{k=1}^m \frac{c_k}{\tau} \ln \left(\frac{1 - \exp(\theta_k \tau)}{1 - \exp(\theta_k \tau_0)} \right) + RT_c \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau} \right) \sum_{k=1}^m \frac{c_k \theta_k \exp(\theta_k \tau_0)}{1 - \exp(\theta_k \tau_0)} + \\ & RT_c \left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1 \right) \frac{dA}{d\tau}(\tau_0, P_0) + \frac{RT_c}{\tau} \left(A(\tau, P) - A(\tau_0, P_0) + \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right) \quad (16) \end{aligned}$$

où

$$A(\tau, P) = PB'(\tau) + \frac{1}{2}P^2C'(\tau) .$$

Nous disposons maintenant de deux modèles, jusqu'ici indépendants, de l'enthalpie libre molaire d'un fluide pur, un pour l'état liquide (éq. 8) et un autre pour l'état gazeux (éq. 16). Mais ces deux modèles ne peuvent pas être totalement indépendants puisqu'à l'équilibre liquide-vapeur les enthalpies libres molaires des deux phases doivent être égales, $G^l = G^g$. Les coefficients ajustables dans les équations (8) et (16) ne sont pas indépendants et doivent donc être déterminés simultanément. L'état de référence choisi, de coordonnées (P_0, τ_0) , les mêmes pour les deux phases, est un état d'équilibre liquide-vapeur. On en déduit la relation suivante entre les coordonnées de référence :

$$S^l(\tau_0, P_0) = S^g(\tau_0, P_0) - \frac{\tau_0}{T_c} [H^g(\tau_0, P_0) - H^l(\tau_0, P_0)] . \quad (17)$$

Ainsi, seuls 5 des 6 paramètres caractérisant l'état de référence sont nécessaires. Nous avons opté pour $\tau_0, P_0, S_0^g := S^g(\tau_0, P_0), H_0^g := H^g(\tau_0, P_0)$ et $H_0^l := H^l(\tau_0, P_0)$.

2.4 Données et procédure numérique

Pour les données des fluides purs, nous avons utilisé la compilation de NIST [10], [11], générées elles-mêmes à partir des équations fondamentales les plus récentes pour l'eau [5] et pour l'ammoniac [6]. Le domaine d'investigation des températures est $273.16 \text{ K} \leq T \leq 503.16 \text{ K}$ pour l'eau et $200 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ pour l'ammoniac. Les valeurs de la pression ont été limitées à $P \leq 5 \text{ MPa}$. Les valeurs des coordonnées critiques de l'eau ($T_{c1} = 647.1 \text{ K}$, $P_{c1} = 22.064 \text{ MPa}$) et de l'ammoniac ($T_{c2} = 405.4 \text{ K}$, $P_{c2} = 11.333 \text{ MPa}$) sont tirées de la même référence.

Les coefficients des capacités thermiques molaires de la phase liquide (b_i dans l'éq. 7) et du gaz parfait (c_k et θ_k dans l'éq. 15) sont obtenus par lissage des données correspondantes, indépendamment des autres coefficients de l'équation fondamentale, et fixés une fois pour toutes [4]. Les 15 autres constantes dans les équations des volumes des deux phases (a_i et β_i) ainsi que les cinq coordonnées de l'état de référence (τ_0 , P_0 , S_0^g , H_0^g et H_0^l) sont déterminées par une procédure de minimisation numérique de la somme des écarts quadratiques entre valeurs calculées et données des grandeurs thermodynamiques sur les domaines de l'équilibre liquide-vapeur, de liquide sous pression et de vapeur surchauffée. A cet effet, nous avons développé un programme codé en FORTRAN combinant les programmes ODRPACK [12] de moindres carrés généralisés et CONLES [13] de résolution des équations non linéaires. Le premier minimise la somme des carrés des distances orthogonales "verticales et horizontales" pondérées entre un ensemble d'observations et la courbe ou la surface définie par le modèle alors que le second est basé sur les algorithmes de LEVENBERG-MARQUARDT et de NEWTON-RAPHSON aussi bien simple et qu'avec restriction de la taille des pas.

Suivant l'état du fluide, les données utilisées sont différentes. A la saturation liquide-vapeur, le système est monovariant. La donnée de la température suffit donc pour calculer à l'aide du modèle les autres propriétés thermodynamiques (la pression d'équilibre – déterminée par résolution de l'égalité des potentiels chimiques – les volumes du liquide et de la vapeur ainsi que les enthalpies molaires des deux phases) et les comparer aux données. Pour le liquide sous pression et la vapeur surchauffée, le système est bivariant : la température et la pression sont alors toutes les deux données, et les volumes et les enthalpies molaires calculés.

La fonction objectif, Q^2 , dans la procédure de minimisation s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 Q^2 = & \sum_{i=1}^{n_{sat}} \left[\left(\frac{P_i - P_{i,cal}}{P_i} \right)^2 + \left(\frac{V_i^l - V_{i,cal}^l}{V_i^l} \right)^2 + \right. \\
 & \left. \left(\frac{H_i^l - H_{i,cal}^l}{H_i^l} \right)^2 + \left(\frac{V_i^g - V_{i,cal}^g}{V_i^g} \right)^2 + \left(\frac{H_i^g - H_{i,cal}^g}{H_i^g} \right)^2 \right] + \\
 & \sum_{i=1}^{n_{liq}} \left[\left(\frac{V_i^l - V_{i,cal}^l}{V_i^l} \right)^2 + \left(\frac{H_i^l - H_{i,cal}^l}{H_i^l} \right)^2 \right] + \\
 & \sum_{i=1}^{n_{vap}} \left[\left(\frac{V_i^g - V_{i,cal}^g}{V_i^g} \right)^2 + \left(\frac{H_i^g - H_{i,cal}^g}{H_i^g} \right)^2 \right] \quad (18)
 \end{aligned}$$

où n_{sat} , n_{liq} et n_{vap} sont les nombres de données respectivement de saturation, de liquide sous pression et de vapeur surchauffée utilisées, à savoir pour l'eau : $n_{sat} = 118$, $n_{liq} = 141$ et $n_{vap} = 158$ et pour l'ammoniac : $n_{sat} = 95$, $n_{liq} = 128$ et $n_{vap} = 134$.

2.5 Résultats et Discussion

Les valeurs des coefficients des équations fondamentales de l'eau et de l'ammoniac sont données sur le tableau I. Les critères de qualité de la description des surfaces thermodynamiques



Tableau I – Coefficients de la fonction $G(\tau, P)$ pour l'eau et l'ammoniac.

coefficients	H ₂ O	NH ₃
b_1	0.106168061	0.120833704
b_2	-0.122078399	-0.181357507
b_3	0.12004547	0.1747114121
c_0	4.01037858	4.0974297
c_1	0.863162621	3.03030426
c_2	0.789162891	
θ_1	-3.4074649	-4.83287698
θ_2	-6.16230062	
a_1	2.39374917 10 ⁻²	3.09705885 10 ⁻²
a_2	-3.00150707 10 ⁻⁶	2.34942463 10 ⁻⁶
a_3	-2.70000107 10 ⁻²	-3.81964476 10 ⁻²
a_4	3.11770714 10 ⁻²	4.70068278 10 ⁻²
β_1	-7.28393146 10 ⁻²	-5.06410051 10 ⁻³
β_2	3.14808151	6.27514847
β_3	-1.34848114 10 ⁻⁴	-0.10099272
β_4	10.3304825	2.51005679
β_5	-7.26080750 10 ⁻³	-3.81296489 10 ⁻³
β_6	6.7679002	6.85811836
τ_0	2.36893525	1.48313659
P_0	6.11829796 10 ⁻⁴	0.432499807
H_0^l	8.60475994 10 ⁻⁶	5.81928011
H_0^g	45.0539426	27.3279922
S_0^g	0.164936003	0.10364937

sont l'écart relatif moyen, E_{rel}

$$E_{rel} = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{B_k - B_{cal,k}}{B_k} \right| \quad (19)$$

et l'écart absolu moyen, E_{abs} :

$$E_{abs} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |B_k - B_{cal,k}| \quad (20)$$

entre les données, B , et les valeurs calculées, B_{cal} , de la propriété considérée.

Sur le tableau II sont donnés les écarts E_{rel} et E_{abs} observés pour l'eau et l'ammoniac. Nous notons que ces écarts sont très faibles et que les équations fondamentales établies décrivent avec une très grande précision la surface thermodynamique des fluides purs dans le domaine d'investigation : les erreurs relatives moyennes ne dépassent pas 0.21 % dans le cas de H₂O et 0.44 % pour le NH₃ pour toutes les propriétés thermodynamiques considérées.

3 SURFACE THERMODYNAMIQUE DU MELANGE AMMONIAC-EAU

L'enthalpie libre molaire du mélange dépend de T et de P ainsi que de sa composition, exprimée par exemple par la fraction molaire de l'ammoniac, ξ :

$$G = G(T, P, \xi) . \quad (21)$$

Tableau II - Erreurs sur les différentes propriétés calculées de l'eau et de l'ammoniac.

Fluide	H ₂ O		NH ₃	
	<i>E_{rel}</i>	<i>E_{abs}</i>	<i>E_{rel}</i>	<i>E_{abs}</i>
<i>P_{sat}</i>	0.06	0.0008 MPa	0.01	0.000002 MPa
<i>V^l</i>	0.20	0.04 cm ³ /mol	0.44	0.13 cm ³ /mol
<i>V^g</i>	0.02	0.01 l/mol	0.34	0.10 l/mol
<i>H^l</i>	0.14	0.01 kJ/mol	0.44	0.02 kJ/mol
<i>H^g</i>	0.02	0.008 kJ/mol	0.11	0.033 kJ/mol
<i>S^l</i>	0.17	0.03 J/mol/K	0.43	0.10 J/mol/K
<i>S^g</i>	0.02	0.02 J/mol/K	0.40	0.43 J/mol/K
100 $\frac{ G^l - G^g }{G^l}$	0.01		0.20	

G est égale à la somme des potentiels chimiques des composants pondérés par les fractions molaires, soit en affectant les indices 1 et 2 respectivement à l'eau et l'ammoniac,

$$G(T, P, \xi) = (1 - \xi)\mu_1(T, P, \xi) + \xi\mu_2(T, P, \xi). \quad (22)$$

En introduisant l'enthalpie libre molaire d'excès G^E , il vient :

$$G(T, P, \xi) = (1 - \xi)G_1(T, P) + \xi G_2(T, P) + RT [(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi] + G^E(T, P, \xi) \quad (23)$$

où G_1 et G_2 désignent les enthalpies libres molaires des composés purs. Pour les besoins de la procédure numérique ultérieure nous mettons G sous la forme :

$$G(\tau_b, P, \xi) = (1 - \xi)G_1(\alpha_1\tau_b, P) + \xi G_2(\alpha_2\tau_b, P) + \frac{RT_b}{\tau_b} [(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi] + G^E(\tau_b, P, \xi) \quad (24)$$

avec $\tau_b = \frac{T_b}{T}$ où T_b est un facteur arbitraire de réduction de la température. α_1 et α_2 sont deux constantes :

$$\alpha_1 = \frac{T_{c1}}{T_b}; \quad \alpha_2 = \frac{T_{c2}}{T_b}.$$

Dans l'expression de $G(\tau_b, P, \xi)$, seule l'enthalpie libre molaire d'excès, $G^E(\tau_b, P, x)$, reste à déterminer.

3.1 Enthalpie libre molaire d'excès

L'enthalpie libre molaire d'excès G^E est une mesure de la non idéalité du mélange. Elle dépend de la température, de la pression et de la composition du système.

Nous adoptons pour G^E de la phase liquide ($\xi = x$) le développement de REDLICH-KISTER [9] limité aux trois premiers termes :

$$G^E(\tau_b, P, x) = \frac{RT_b}{\tau_b} x(1 - x) [f_1(\tau_b, P) + (2x - 1)f_2(\tau_b, P) + (2x - 1)^2 f_3(\tau_b, P)]. \quad (25)$$

Les coefficients f_1 , f_2 et f_3 sont dans le cas général des fonctions de la température et de la pression. Afin de rendre compte de l'évolution du volume et de l'enthalpie molaires du liquide



en fonction de T et P , nous posons :

$$\begin{aligned} f_1(\tau_b, P) &= \gamma_1 + \gamma_2 P + \gamma_3 P^2 + (\gamma_4 + \gamma_5 P) \tau_b + (\gamma_6 + \gamma_7 P) \tau_b^2 + \left(\frac{\gamma_8}{\tau_b} + \frac{\gamma_9}{\tau_b^2} \right) P \\ f_2(\tau_b, P) &= \gamma_{10} + \gamma_{11} P + \gamma_{12} P^2 + (\gamma_{13} + \gamma_{14} P) \tau_b \\ f_3(\tau_b, P) &= \gamma_{15} + \gamma_{16} P + \gamma_{17} \tau_b. \end{aligned} \quad (26)$$

où les γ_i sont des paramètres ajustables.

Pour la phase vapeur, nous partons du fait expérimental [14] qu'il s'agit d'une solution idéale dans le domaine considéré. Ses propriétés molaires d'excès sont donc négligeables.

3.2 Propriétés thermodynamiques

Nous disposons ainsi d'une fonction de l'enthalpie libre molaire pour chacune des deux phases binaires. Pour la phase liquide, l'équation (24) s'écrit, en remplaçant ξ par x :

$$\begin{aligned} G^l(\tau_b, P, x) &= (1-x)G_1^l(\alpha_1 \tau_b, P) + xG_2^l(\alpha_2 \tau_b, P) + \frac{RT_b}{\tau_b} [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] + \\ &G^E(\tau_b, P, x) \end{aligned} \quad (27)$$

G_1^l et G_2^l , les enthalpies libres molaires des constituants liquides purs, sont données par l'équation (8). Pour la phase gazeuse, de l'autre côté, l'équation (24) s'écrit, en remplaçant ξ par y et éliminant la fonction d'excès :

$$G^g(\tau_b, P, y) = (1-y)G_1^g(\alpha_1 \tau_b, P) + yG_2^g(\alpha_2 \tau_b, P) + \frac{RT_b}{\tau_b} [(1-y) \ln(1-y) + y \ln y] \quad (28)$$

G_1^g et G_2^g sont maintenant données par l'équation (16). Une fois déterminés les coefficients dans la relation (27), toutes les propriétés molaires du mélange peuvent être déduites. C'est ainsi, par exemple, que les potentiels chimiques des constituants dans l'une des deux phases sont calculés à l'aide de la fonction de la phase considérée :

$$\mu_1 = G - \xi \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{\tau, P} \quad \text{et} \quad \mu_2 = G + (1 - \xi) \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{\tau, P}. \quad (29)$$

Pour déterminer les compositions x et y du liquide et de la vapeur en équilibre à P et T données, on résoudra alors le système de deux équations à deux inconnues :

$$\mu_i^g(T, P, y) = \mu_i^l(T, P, x), \quad i = 1, 2. \quad (30)$$

Les expressions du volume, de l'enthalpie ainsi que de l'entropie molaires du mélange s'obtiennent aisément à partir de la fonction G [8], [9] :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{\tau, \xi}, \quad H = \left(\frac{\partial(\tau G)}{\partial \tau} \right)_{P, \xi}, \quad S = \frac{\tau^2}{T_c} \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{P, \xi}. \quad (31)$$

3.3 Procédure numérique

Les données utilisées pour le calcul des 17 paramètres du modèle de l'enthalpie libre molaire d'excès du mélange $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sont prises aux références [3], [14]. Le domaine d'investigation est :

$$P \leq 5.0 \text{ MPa}, \quad 203.16 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K} \quad \text{et} \quad 0 \leq \xi \leq 1.$$

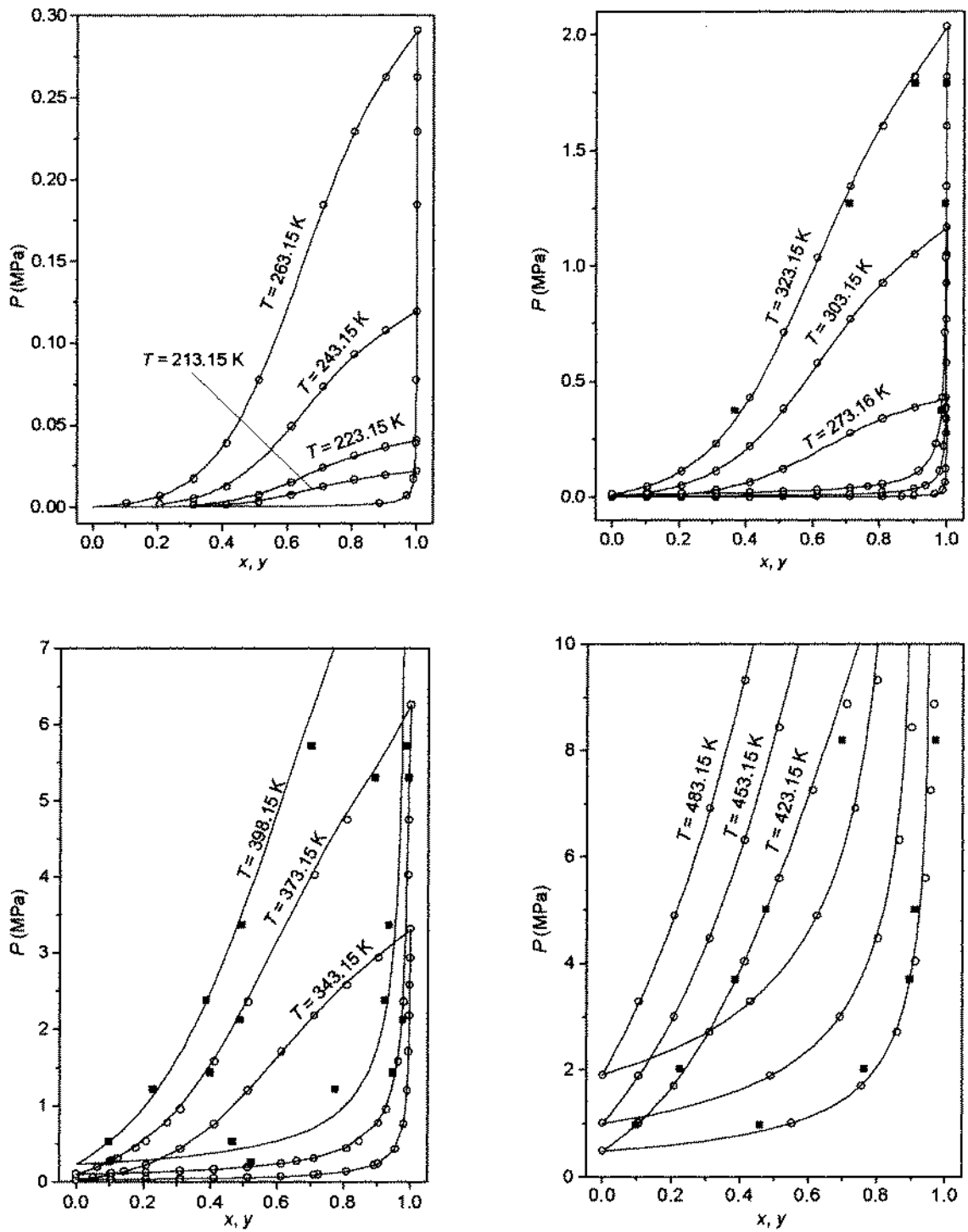


Figure 1 - Comparaison des données d'équilibre isobare liquide-vapeur du mélange (symboles) et des valeurs calculées (lignes continues).



Tous les états fluides du mélange sont considérés : saturation liquide-vapeur, liquide sous pression et vapeur surchauffée. Le facteur de réduction des températures T_b est fixé à 500 K.

Les valeurs optimales des paramètres sont déterminées par une procédure de minimisation de l'écart quadratique entre les valeurs calculées et les données.

A l'équilibre liquide-vapeur, le système est bivariant. A température et pression fixées, les autres propriétés thermodynamiques molaires du mélange sont déduites de la fonction de l'enthalpie libre molaires. En particulier, les compositions molaires (x, y) des deux phases sont calculées par résolution du système d'équations (30).

Pour la phase liquide sous pression, le système est trivariant. Nous donnons la température, la pression et la composition molaire, x , et nous calculons les autres propriétés molaires du mélange.

La fonction objectif pour la procédure de minimisation s'écrit donc :

$$Q = \sum_{i=1}^{n_{sat}=378} \left[(x_i - x_{i,cal})^2 + (y_i - y_{i,cal})^2 + \left(\frac{V_i^l - V_{i,cal}^l}{V_i^l} \right)^2 + \left(\frac{H_i^l - H_{i,cal}^l}{H_i^l} \right)^2 \right] + \sum_{i=1}^{n_{liq}=258} \left[\left(\frac{V_i^l - V_{i,cal}^l}{V_i^l} \right)^2 + \left(\frac{H_i^l - H_{i,cal}^l}{H_i^l} \right)^2 \right] \quad (32)$$

où n_{sat} et n_{liq} sont respectivement le nombre de données d'équilibre liquide-vapeur et du liquide sous pression utilisées.

Tableau III – Coefficients du modèle de G^E .

i	γ_i	i	γ_i	i	γ_i
1	+4.60229536	7	+2.29159122 10^{-3}	13	+1.47789459 10^{-2}
2	-4.89370601 10^{-4}	8	-2.07621002 10^{-5}	14	-6.69907076 10^{-4}
3	-2.40399136 10^{-4}	9	-1.18374174 10^{-6}	15	-2.75681088 10^{-1}
4	-4.12466114	10	+3.35076841 10^{-1}	16	-1.17822596 10^{-5}
5	-5.53519535 10^{-3}	11	-1.46267893 10^{-4}	17	+4.79436175 10^{-1}
6	+9.82214929 10^{-4}	12	+1.10167542 10^{-5}		

3.4 Résultats et discussion

Les valeurs optimales des paramètres du modèle de l'enthalpie libre molaire d'excès sont données sur le tableau III. Les écarts relatifs et absolus moyens entre les données et les valeurs calculées, sont consignés dans le tableau IV. Ces écarts sont très faibles et montrent que le modèle développé est assez flexible et décrit avec une très bonne précision la surface thermodynamique du mélange ammoniac-eau dans le domaine considéré.

Sur la figure 1, nous avons représenté la pression totale en fonction des compositions molaires de l'ammoniac en phase liquide, x , et vapeur, y , pour quelques isothermes entre 200 K et 500 K. Aux températures inférieures à la température triple de l'eau (273.16 K) et supérieures à la température critique de l'ammoniac (405.4 K), l'équilibre liquide-vapeur est calculé par extrapolation et résolution des égalités (30). Une très bonne concordance est constatée entre les courbes calculées (traits continus) et les données bibliographiques (symboles) sur la totalité du domaine considéré.

L'étude des propriétés molaires du mélange à l'état liquide se réduit à l'étude des grandeurs molaires d'excès puisque celles des corps purs sont déjà établies et validées dans la section

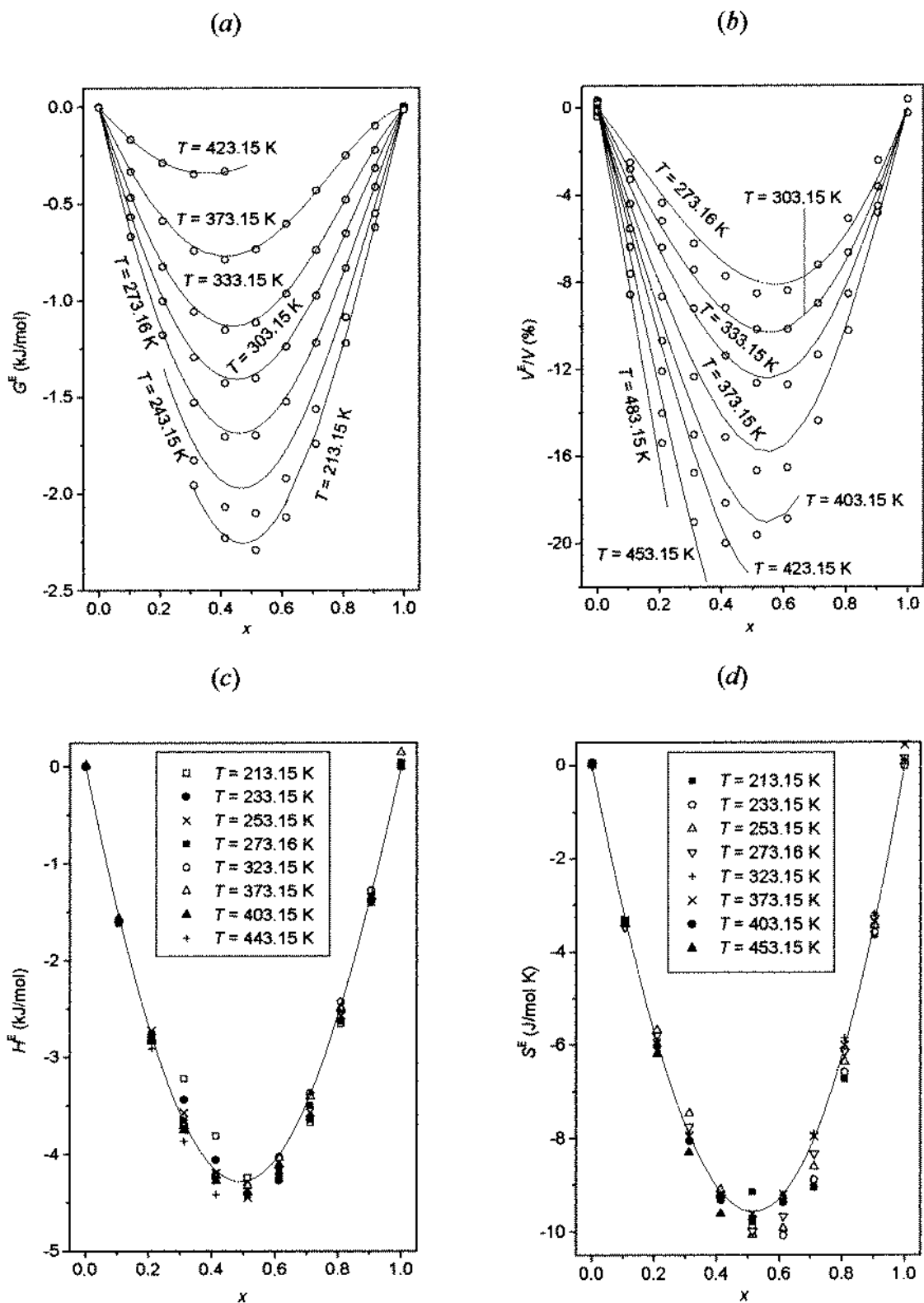


Figure 2 – Grandeurs molaires d’excès du liquide saturé : (a) – enthalpie libre, G^E ; (b) – volume, V^E ; (c) – enthalpie, H^E ; (d) – entropie, S^E ;

Tableau IV - Ecart E_{rel} et E_{abs} pour le mélange.

Propriété	E_{rel} (%)	E_{abs}	N
x	2.77	0.0025	240
y	0.34	0.0016	240
V^l	0.96	0.0002 l/mol	632
V^g	0.38	0.67 l/mol	471
H^l	0.36	0.04 kJ/mol	632
H^g	0.17	0.05 kJ/mol	471

précédente. Sur la figure 2, nous avons représenté l'enthalpie libre d'excès, le volume d'excès, l'enthalpie d'excès et l'entropie d'excès molaires du liquide saturé. Nous constatons une excellente coïncidence entre les valeurs calculées et les données bibliographiques. Il est à noter que les effets de la température et de la pression sur l'enthalpie et l'entropie molaires d'excès sont négligeables comme le montre la figure 2.

Les données expérimentales et les valeurs calculées (courbes continues) de l'enthalpie et de l'entropie molaires du liquide saturé sont représentées pour quelques isothermes respectivement sur les figures 3-*a* et 3-*b*. Sur les figures 3-*c* et 3-*d*, nous avons représenté deux propriétés du mélange à l'état liquide sous pression : l'enthalpie molaire à 4 MPa et le volume molaire à 2 MPa. Là aussi un bon accord est observé entre les valeurs théoriques et les données.

Pour la phase vapeur, nous avons admis qu'il s'agit d'un mélange parfait de gaz réels. Ceci se trouve bien vérifié par les faibles écarts relatifs et absolus moyens entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle (tableau IV). Le volume, l'enthalpie, l'entropie molaires de la vapeur saturée ainsi que les erreurs relatives sur la prédiction de l'enthalpie et du volume molaires sont représentés respectivement sur les figures 4-*a*, 4-*b*, 4-*c* et 4-*d*. Nous constatons une très bonne reproduction des données expérimentales par les modèles théoriques. Afin de tester la qualité du modèle proposé, nous représentons sur la figure 5 les isobares d'équilibre liquide-vapeur calculées à 7 isothermes entre 313.15 K et 519.26 K, en comparaison avec les données du mélange de la référence [15] et qui *n'ont pas été prises en considération* dans la procédure de lissage. On note ici aussi un très bon accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales jusqu'à des pressions d'équilibre de 6 MPa.

4 CONCLUSION

La simulation et l'optimisation du fonctionnement des machines frigorifiques à absorption repose sur une description fiable des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes utilisés. Dans ce travail, la surface thermodynamique du mélange ammoniac-eau, un des deux mélanges les plus utilisés dans ce type d'installation, aussi bien en état d'équilibre liquide-vapeur qu'à l'état liquide sous-refroidi ou de vapeur surchauffée, a été décrite à l'aide d'une équation fondamentale de l'enthalpie libre molaire G . Toutes les autres propriétés molaires du système s'en déduisent par des relations thermodynamiques. L'accord entre les données bibliographiques des propriétés du mélange et les valeurs calculées par les équations établies de ces propriétés, dans la plage de température et de pression considérée, est excellent. L'extension à des hautes pressions et l'application à d'autres mélanges binaires de ces équations sont envisageables.

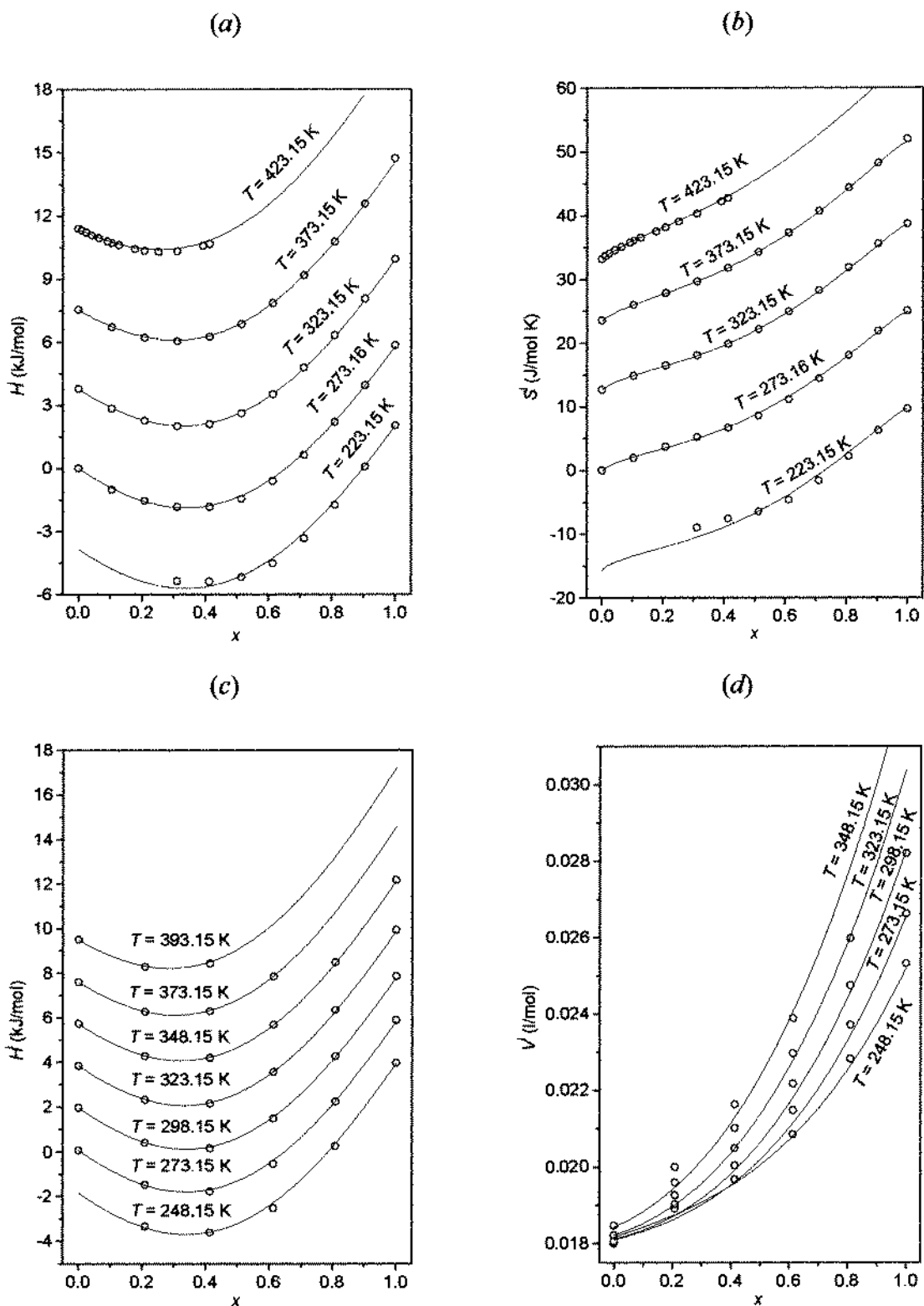


Figure 3 – (a) – Enthalpie molaire du liquide saturé; (b) – Entropie molaire du liquide saturé; (c) – Enthalpie molaire du liquide comprimé à 4 MPa; (d) – Volume molaire du liquide comprimé à 2 MPa.

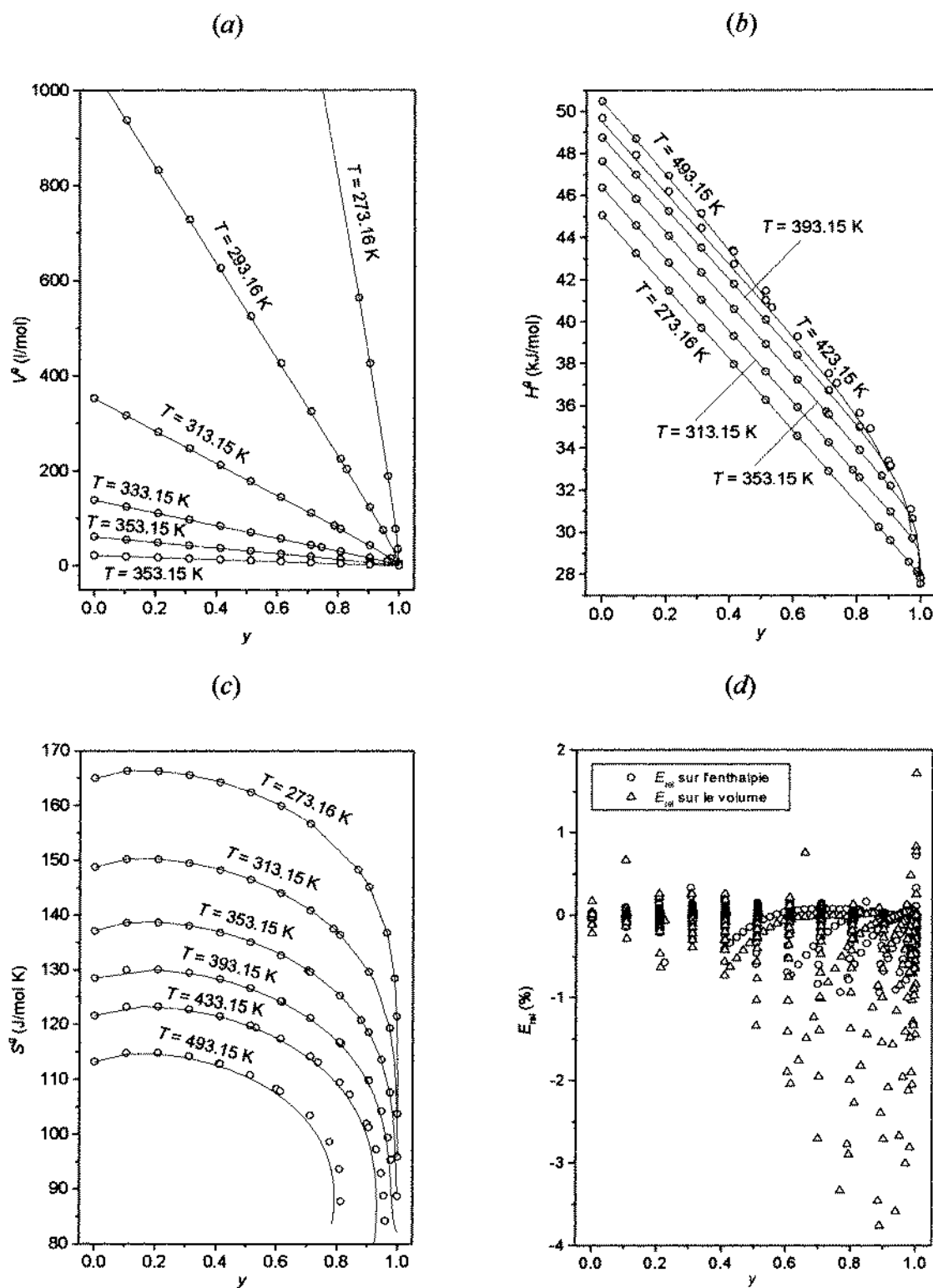


Figure 4 -- Propriétés molaires de la vapeur saturée : (a) -- Volume V ; (b) -- Enthalpie H ; (c) -- Entropie S ; (d) -- Ecartés relatifs entre données et valeurs calculées de l'enthalpie et du volume.

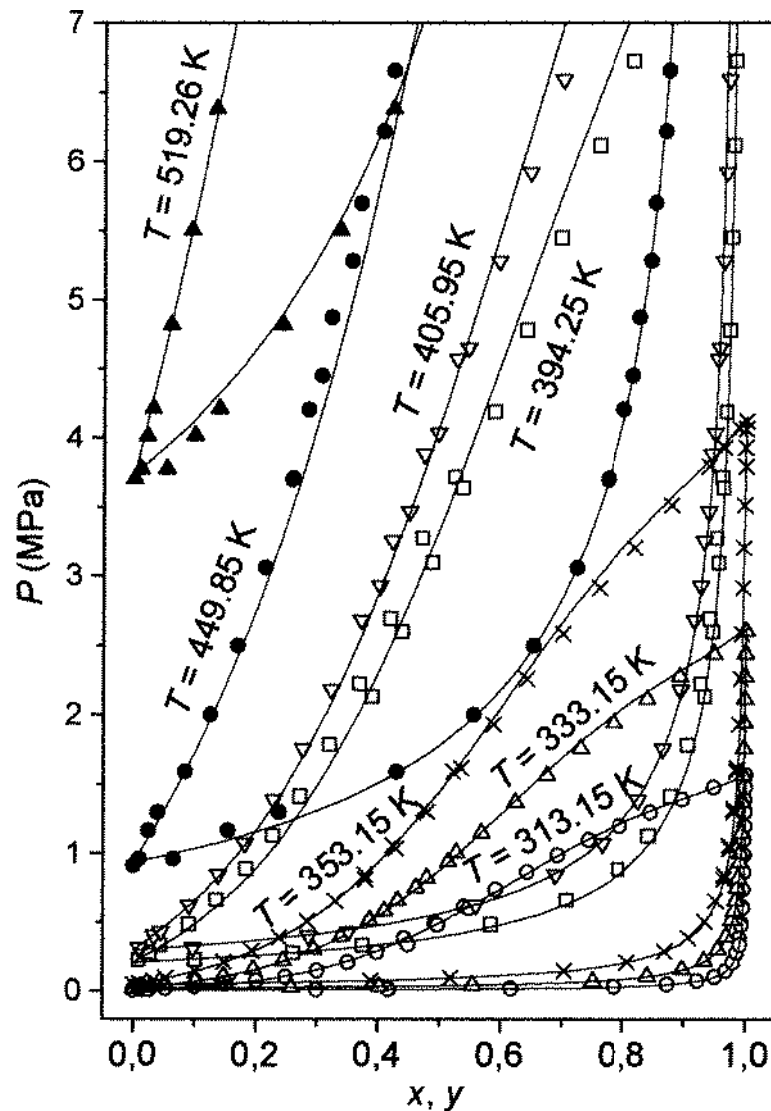


Figure 5 – Diagrammes d'équilibre $P - x, y$ à diverses températures.

Références bibliographiques

- [1] Kh. Mejbri, *Description de la surface thermodynamique du mélange frigorifique eau/ammoniac*, Mémoire de DEA., E.N.I.M., Tunisie, 2002.
- [3] R. Tillner-Roth, G. Friend, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, 1 (27), 45-61.
- [4] S. Schulz, *Eine Fundamentalgleichung für das Gemisch aus Ammoniak und Wasser und die Berechnung von Absorptions-Kältemaschinen-Prozessen*, Habilitation, Ruhr-Universität Bochum (Allemagne), 1971.



- [5] A. Pruss, W. Wagner : *Eine neue Fundamentalgleichung für das fluide Zustandsgebiet von Wasser für Temperaturen von der Schmelzlinie bis zu 1273 K bei Drücken bis zu 1000 MPa*, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 6, No. 320, VDI Verlag, Düsseldorf (Allemagne), 1995.
- [6] R. Tillner-Roth, F. Harms-Watzenberg, H. D. Baehr : *Eine neue Fundamentalgleichung für Ammoniak*, Proc. 20. DKV-Tagung, Heidelberg, II :167, 1993.
- [7] J. Vidal, *Thermodynamique : Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière*, éditions Technip, 1997.
- [8] J. W. Tester, M. Modell, *Thermodynamics and its applications*, 3rd Edition, Prentice Hall PTR, 1997.
- [9] R. C. Ried, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4. édition, McGraw Hill, 1987.
- [10] A. Pruss, W. Wagner, *The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use*, in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, July 2001. (<http://webbook.nist.gov>).
- [11] R. Tillner-Roth, F. Harms-Watzenberg, H. D. Baehr, *Eine neue Fundamentalgleichung für Ammoniak.*, in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, July 2001. (<http://webbook.nist.gov>).
- [12] P. T. Boggs, R. H. Byrd, J. E. Rogers, R. B. Shnabel, *User's Guide for ODRPACK Version 2.01 Software for Weighted Orthogonal Distance Regression*, NIST, Interagency Report 4834, 1992.
- [13] M. Shacham, *Int. J. Num. Methods in Engineering*, 1986, 23, 1455-1481.
- [14] F. Harms-Watzemberg, *Messung und Korrelation der thermodynamischen Eigenschaften von Wasser-Ammoniak-Gemischen*, VDI Fortschrittberichte, Reihe 3, Verfahrenstechnik, N. 380, VDI Verlag, Düsseldorf (Allemagne), 1995.
- [15] P. C. Gillespie, W. V. Wilding, G. M. Wilson, *AIChE symp. ser.*, 1987, 83 (256), 97-126.