
**Gaz naturel — Calcul du pouvoir
calorifique, de la masse volumique, de la
densité relative et de l'indice de Wobbe à
partir de la composition**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

*Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and
Wobbe index from composition*

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb2401c9-ed98-4910-a7bd-
eb9e5e23a7f4/iso-6976-1995](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb2401c9-ed98-4910-a7bd-eb9e5e23a7f4/iso-6976-1995)



Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Définitions	2
3 Principe	3
4 Comportement des gaz parfaits et réels	3
4.1 Enthalpie de combustion	3
4.2 Calcul du facteur de compression	4
5 Calcul du pouvoir calorifique sur une base molaire	4
5.1 Gaz parfait	4
5.2 Gaz réel	4
6 Calcul du pouvoir calorifique sur une base massique	5
6.1 Gaz parfait	5
6.2 Gaz réel	5
7 Calcul du pouvoir calorifique sur une base volumétrique	5
7.1 Gaz parfait	5
7.2 Gaz réel	6
8 Calcul de la densité relative, de la masse volumique et de l'indice de Wobbe	6
8.1 Gaz parfait	6
8.2 Gaz réel	6
9 Exactitude	7
9.1 Fidélité	7
9.2 Justesse	9
9.3 Expression des résultats	9
10 Tableaux et données recommandées	10

© ISO 1995

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Version française tirée en 1996

Imprimé en Suisse

Annexes

A	Symboles et unités	15
B	Valeurs de constantes auxiliaires, etc.	17
B.1	Constante molaire des gaz	17
B.2	Constantes critiques et facteurs acentriques	17
B.3	Propriétés de l'air sec	17
B.4	Enthalpie de vaporisation de l'eau	17
C	Conversion de fractions volumiques en fractions molaires ...	20
D	Exemples de calcul	21
D.1	Pouvoir calorifique sur une base molaire (article 5)	21
D.2	Pouvoir calorifique sur une base massique (article 6)	21
D.3	Pouvoir calorifique sur une base volumétrique (article 7) ...	21
D.4	Densité relative, masse volumique et indice de Wobbe (article 8)	22
D.5	Fidélité (9.1)	23
E	Comportement des gaz parfaits et des gaz réels	26
E.1	Variation de l'enthalpie de combustion du gaz parfait en fonction de la température	26
E.2	Corrections de non-idéalité: effets volumétriques	27
E.3	Corrections de non-idéalité: effets enthalpiques	29
F	Effets de la vapeur d'eau sur le pouvoir calorifique	31
F.1	Généralités	31
F.2	Influence de la pression partielle	31
F.3	Effet (enthalpique) de chaleur latente	32
F.4	Effet du facteur de compression	33
G	Résumé, commentaire et sélection du pouvoir calorifique du méthane	34
H	Origine des équations relatives à la fidélité	37
H.1	Méthane par différence (non analysé)	37
H.2	Méthane par analyse	37
J	Facteurs de conversion approximatifs entre états de référence	39
K	Mise en application informatique des méthodes recommandées	41

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6976:1995
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c024109-cb98-4910-a7bd-cb9e3c223a74/iso-6976-1995>

L	Pouvoirs calorifiques sur une base molaire à la température de référence de 60 °F	44
M	Bibliographie	46

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6976:1995](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb2401c9-ed98-4910-a7bd-eb9e5e23a7f4/iso-6976-1995)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb2401c9-ed98-4910-a7bd-eb9e5e23a7f4/iso-6976-1995>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6976 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 6976:1983), dont elle constitue une révision technique.

Les annexes A et B font partie intégrante de la présente Norme internationale. Les annexes C, D, E, F, G, H, J, K, L et M sont données uniquement à titre d'information.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6976:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb2401c9-ed98-4910-a7bd-eb9e5e23a7f4/iso-6976-1995>

Gaz naturel — Calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique, de la densité relative et de l'indice de Wobbe à partir de la composition

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit des méthodes pour le calcul des pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur, de la masse volumique, de la densité relative et de l'indice de Wobbe du gaz naturel sec et des substituts du gaz naturel lorsque la composition du gaz en fraction molaire est connue. Ces méthodes permettent de calculer les propriétés du mélange de gaz dans les conditions de référence métriques généralement utilisées.

Les méthodes de calcul exigent des valeurs pour les différentes propriétés physiques des composants purs; ces valeurs sont consignées dans les tableaux et leurs sources sont identifiées.

Des méthodes sont données pour estimer la précision des propriétés calculées.

Les méthodes de calcul des valeurs des propriétés sur une base molaire ou sur une base massique sont applicables à tout gaz naturel sec, à tout substitut du gaz naturel ou à tout autre combustible normalement gazeux. Pour le calcul des valeurs des propriétés sur une base volumétrique, les méthodes sont limitées aux gaz essentiellement constitués (fraction molaire supérieure ou égale à 0,5) de méthane.

Des exemples de calcul sont donnés dans l'annexe D pour les méthodes de calcul recommandées.

NOTES

1 Les symboles utilisés dans la présente Norme internationale sont explicités dans l'annexe A.

2 Pour les besoins de la présente Norme internationale, les qualificatifs «plus élevé», «total» et «brut» sont synonymes de «supérieur»; de la même façon «plus bas» et

«net» sont synonymes d'«inférieur». Le terme «pouvoir chauffant» est synonyme de «pouvoir calorifique»; le «poids spécifique» est synonyme de «densité relative»; le «nombre de Wobbe» est synonyme d'«indice de Wobbe». Le terme «facteur de compressibilité» est synonyme de «facteur de compression».

3 Si la composition du gaz est connue en fractions volumiques, il convient de les convertir en fractions molaires (voir annexe C). À noter toutefois que les fractions molaires dérivées auront des incertitudes supérieures à celles des fractions volumiques initiales.

4 Pour les besoins de la présente Norme internationale, la somme des fractions molaires utilisées devrait être égale à l'unité à 0,000 1 près et tous les constituants ayant des fractions molaires supérieures à 0,000 05 devraient être pris en compte.

5 Pour le pouvoir calorifique calculé sur une base volumétrique, il existe des limites quant aux quantités des constituants autres que le méthane qui peuvent être présents. Il est impossible d'être catégorique à cet égard, mais les données indicatives suivantes peuvent être utiles:

N_2 ne devrait pas être présent dans des quantités dépassant 0,3 en fraction molaire;

CO_2 et C_2H_6 ne devraient pas dépasser chacun 0,15 en fraction molaire;

aucun autre composant ne devrait dépasser 0,05 en fraction molaire.

Dans ces limites, l'exactitude escomptée du calcul est de 0,1 %.

6 Les effets de la vapeur d'eau sur le pouvoir calorifique, mesurés directement ou calculés, sont discutés dans l'annexe F.

7 Pour que les méthodes de calcul décrites soient valides, le gaz doit être au-dessus de son point de rosée hydrocarbures dans les conditions de référence prescrites.

8 Les valeurs de référence des propriétés physiques sont sujettes à révision dès que de nouvelles valeurs plus précises sont disponibles auprès des organismes compétents.

2 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

2.1 pouvoir calorifique supérieur: Quantité de chaleur qui serait dégagée par la combustion complète d'une quantité spécifiée de gaz dans l'air, de manière telle que la pression p_1 à laquelle la réaction a lieu reste constante et que tous les produits de la combustion soient ramenés à la même température spécifiée t_1 que celle des corps en réaction, tous ces produits étant à l'état gazeux, sauf l'eau formée pendant la combustion, qui est ramenée à l'état liquide à la température t_1 .

Si la quantité de gaz est spécifiée sur une base molaire, le pouvoir calorifique est désigné par $\bar{H}_S(t_1, p_1)$; sur une base massique, le pouvoir calorifique est désigné par $H_S(t_1, p_1)$.

Si la quantité de gaz est spécifiée sur une base volumétrique, le pouvoir calorifique est désigné par $\tilde{H}_S[t_1, p_1, V(t_2, p_2)]$, où t_2 et p_2 sont les conditions de référence (de mesurage) du volume du gaz (voir figure 1).

2.2 pouvoir calorifique inférieur: Quantité de chaleur qui serait dégagée par la combustion complète

d'une quantité de gaz spécifiée dans l'air, de manière telle que la pression p_1 à laquelle la réaction a lieu reste constante et que tous les produits de la combustion soient ramenés à la même température spécifiée t_1 que celle des corps en réaction, tous ces produits étant à l'état gazeux.

Sur des bases molaires, massiques et volumétriques, le pouvoir calorifique inférieur est désigné respectivement par $\bar{H}_I(t_1, p_1)$, $\hat{H}_I(t_1, p_1)$ et $\tilde{H}_I[t_1, p_1, V(t_2, p_2)]$.

2.3 masse volumique: Masse d'un échantillon de gaz divisée par son volume dans des conditions spécifiées de pression et de température.

2.4 densité relative: Quotient de la masse volumique d'un gaz par la masse volumique de l'air sec de composition standard (voir annexe B) dans les mêmes conditions spécifiées de pression et de température. Le terme de densité relative parfaite s'applique lorsque le gaz et l'air sont considérés comme des fluides qui obéissent à la loi des gaz parfaits (voir 2.7); le terme de densité relative réelle s'applique lorsque l'air et le gaz sont considérés comme des fluides réels.

2.5 indice de Wobbe: Quotient du pouvoir calorifique supérieur sur une base volumétrique, dans des conditions de référence spécifiées, par la racine carrée de la densité relative dans les mêmes conditions de référence de mesurage spécifiées.

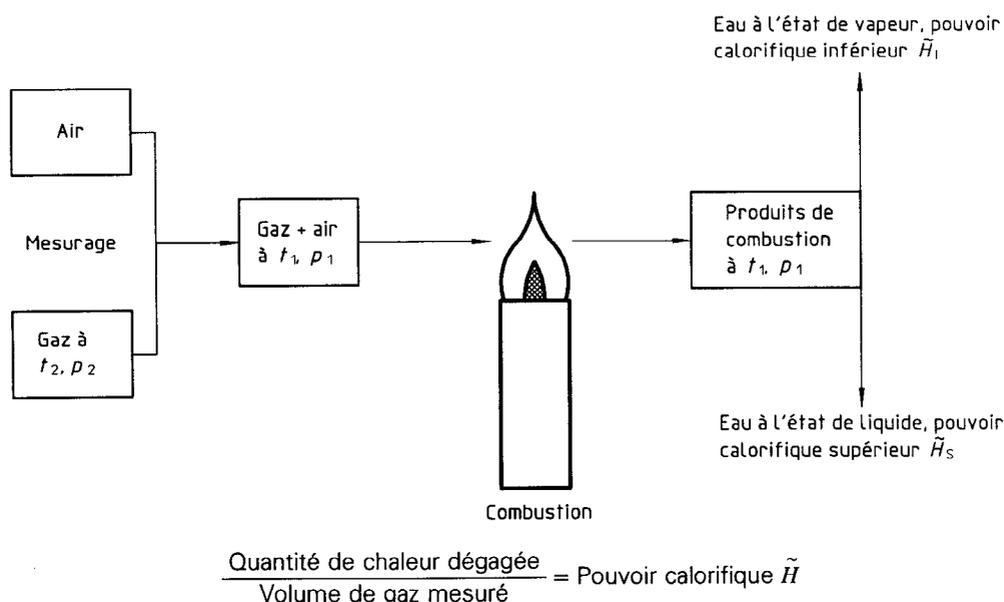


Figure 1 — Pouvoir calorifique sur une base volumétrique — Conditions de référence de mesurage et de combustion

2.6 enthalpie de transformation: L'enthalpie de transformation d'une substance de l'état A à l'état B est le terme thermodynamique approprié pour la quantité de chaleur dégagée par la transformation entre les deux états. Un dégagement de chaleur **positif** est pris par convention comme étant un incrément d'enthalpie **néгатif** numériquement identique. Les quantités enthalpie de combustion et enthalpie de vaporisation ont donc des significations qui devraient être évidentes dans le contexte, et le terme de correction enthalpique se réfère à l'enthalpie (molaire) de transformation entre les états parfait et réel d'un gaz.

2.7 gaz parfait et gaz réel: Un gaz parfait est un gaz qui obéit à la loi des gaz parfaits, c'est-à-dire:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad \dots (1)$$

où

p est la pression absolue;

T est la température thermodynamique;

V_m est le volume molaire du gaz;

R est la constante molaire des gaz, en unités cohérentes.

Aucun gaz réel n'obéit à cette loi; pour les gaz réels, l'équation (1) doit être réécrite sous la forme

$$p \cdot V_m = Z(T,p) \cdot R \cdot T \quad \dots (2)$$

où $Z(T,p)$ est une variable, souvent proche de l'unité et est connue comme étant le facteur de compression (voir 2.8 et E.2).

2.8 facteur de compression: Rapport du volume réel d'une masse de gaz définie, à une température et sous une pression spécifiées, à son volume dans les mêmes conditions, calculé à partir de la loi des gaz parfaits.

2.9 conditions de référence de combustion: La température t_1 et la pression p_1 spécifiées. Ce sont également les conditions dans lesquelles le combustible est brûlé fictivement (voir figure 1).

2.10 conditions de référence de mesurage: La température t_2 et la pression p_2 spécifiées. Ce sont les conditions dans lesquelles la quantité de combustible à brûler est définie fictivement; il n'y a aucune raison a priori pour que celles-ci soient les mêmes que les conditions de référence de combustion (voir figure 1).

NOTE 9 Différentes conditions de référence sont utilisées dans le monde entier; des données appropriées pour les principaux ensembles de conditions de référence métri-

ques figurent dans les tableaux donnés dans la présente Norme internationale.

2.11 gaz naturel sec: Gaz qui ne contient pas de vapeur d'eau dont la fraction molaire est supérieure à 0,000 05.

3 Principe

La présente Norme internationale fournit des méthodes de calcul des pouvoirs calorifiques, de la masse volumique, de la densité relative et de l'indice de Wobbe de tout gaz naturel sec, substitut de gaz naturel ou autre mélange gazeux combustible, à partir de sa composition. Ces méthodes utilisent des équations dans lesquelles, pour chaque espèce moléculaire présente dans le mélange gazeux, la valeur de la propriété thermophysique (qui est donnée) du constituant à l'état parfait est pondérée par la fraction molaire correspondante, toutes les contributions étant ensuite additionnées pour obtenir la propriété du mélange gazeux à l'état parfait. Les valeurs sur une base volumétrique de la propriété calculées à l'état parfait sont converties en valeurs de la propriété du mélange gazeux à l'état réel en appliquant un facteur de correction volumique.

NOTE 10 Un facteur de correction enthalpique, qui est également en principe nécessaire pour le calcul du pouvoir calorifique, est censé être négligeable dans tous les cas applicables.

L'article 10 donne des valeurs pour les propriétés physiques des constituants purs du gaz naturel sur des bases molaire, massique et volumétrique pour les conditions de référence généralement utilisées. Des exemples de calcul sont donnés dans l'annexe D.

4 Comportement des gaz parfaits et réels

4.1 Enthalpie de combustion

Les propriétés physiques les plus fondamentales requises pour le calcul du pouvoir calorifique à partir des premiers principes sont les enthalpies molaires de combustion des constituants gazeux, à l'état parfait, du mélange. Ces propriétés sont des fonctions complexes de la température; par conséquent les valeurs requises dépendent de la température de référence de combustion t_1 . Pour des raisons pratiques, il n'est pas prévu que l'utilisateur effectue lui-même des calculs qui donneraient les valeurs appropriées à une température de combustion de référence arbitraire. En fait, des tables sont données pour les températures $t_1 = 25 \text{ °C}$, 20 °C , 15 °C et 0 °C . Dans l'article E.1, la déduction des valeurs tabulées est commen-

tée. Il est avant tout important que les quatre valeurs données pour chaque substance soient cohérentes au sens thermodynamique.

Dans le cas du pouvoir calorifique (selon l'une quelconque des trois bases possibles), une correction qualifiée d'enthalpie est, en principe, nécessaire pour convertir l'enthalpie de combustion de gaz parfait pour le mélange de gaz en une valeur correspondante au gaz réel. Celle-ci est toutefois généralement si petite qu'elle en est négligeable. Un commentaire justifiant ce caractère négligeable est donné dans l'article E.3.

4.2 Calcul du facteur de compression

Pour le pouvoir calorifique sur une base volumétrique, une seconde correction de gaz réel est nécessaire pour tenir compte de l'écart du gaz par rapport à l'état volumétrique parfait, cet écart n'étant généralement pas négligeable. Cette correction est également nécessaire pour le calcul de la masse volumique, de la densité relative et, par implication de l'indice de Wobbe. L'article E.2 justifie la manière dont les corrections de la non-idéalité volumétrique devraient être appliquées, discute les principes que ceci implique et justifie les simplifications utilisées qui permettent la réalisation de calculs sans ordinateur.

Ces corrections de non-idéalité volumétrique sont réalisées en utilisant le facteur de compression $Z_{\text{mél}}$. La formulation à utiliser pour $Z_{\text{mél}}$ aux conditions de référence de mesure, nécessaire pour les calculs décrits dans les articles 5 à 9, est l'équation (E.17):

$$Z_{\text{mél}}(t_2, p_2) = 1 - \left[\sum_{j=1}^N x_j \sqrt{b_j} \right]^2 \quad \dots (3)$$

où la sommation est faite pour tous les composants N du mélange. Les valeurs du facteur dit de sommation $\sqrt{b_j}$ sont données dans le tableau 2 (article 10) aux trois conditions de référence de mesure d'intérêt général pour tous les constituants du gaz naturel et les substituts du gaz naturel considérés dans la présente Norme internationale. Sont également données des valeurs pour tous les facteurs de compressibilité de constituants purs (ou facteurs de compressibilité hypothétique) Z_j , à partir desquels les b_j ont généralement été dérivés au moyen de la relation $b_j = 1 - Z_j$. Pour de plus amples détails, l'utilisateur devrait consulter l'article E.2.

5 Calcul du pouvoir calorifique sur une base molaire

5.1 Gaz parfait

Le pouvoir calorifique d'un gaz parfait sur une base molaire à une température t_1 d'un mélange de composition connue est calculé à partir de l'équation

$$\bar{H}^0(t_1) = \sum_{j=1}^N x_j \bar{H}_j^0(t_1) \quad \dots (4)$$

où

$\bar{H}^0(t_1)$ est le pouvoir calorifique molaire parfait du mélange (supérieur ou inférieur);

$\bar{H}_j^0(t_1)$ est le pouvoir calorifique molaire parfait du constituant j (supérieur ou inférieur);

x_j est la fraction molaire du constituant j .

Des valeurs numériques de \bar{H}_j^0 pour $t_1 = 25 \text{ °C}$ sont données dans le tableau 3 (article 10); les valeurs pour \bar{H}_j^0 sont tirées des sources bibliographiques originales citées dans l'annexe M, tandis que les valeurs pour \bar{H}_j^0 sont dérivées en utilisant la valeur acceptée de l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 25 °C (voir annexe B).

Des valeurs de \bar{H}_j^0 pour d'autres températures ($t_1 = 20 \text{ °C}$, 15 °C et 0 °C) sont également données dans le tableau 3; ces valeurs ont été tirées des valeurs à 25 °C conformément aux méthodes décrites dans l'article E.1.

NOTES

11 Les valeurs de \bar{H}_j^0 sont indépendantes de la pression; en conséquence, la pression de référence de combustion p_1 n'est pas applicable au cas du gaz parfait et est omise de la nomenclature adoptée.

12 La valeur du pouvoir calorifique sur une base molaire du gaz parfait d'un gaz ou d'un mélange de gaz est définie dans la présente Norme internationale comme étant un nombre positif. Les valeurs données dans le tableau 3 sont en réalité les valeurs négatives des enthalpies de combustion molaires standard citées, lesquelles sont exprimées, par convention, sous la forme de quantités négatives (voir 2.6).

5.2 Gaz réel

Pour les besoins de la présente Norme internationale, le pouvoir calorifique sur une base molaire du gaz réel est pris comme étant égal numériquement à la valeur du gaz parfait correspondante.

NOTE 13 Une approche rigoureuse du calcul du pouvoir calorifique sur une base molaire du gaz réel à partir de la valeur du gaz parfait exigerait le calcul d'une correction enthalpique (voir 4.1) pour le mélange. En pratique, cette correction est très faible pour des gaz naturels types et peut généralement être négligée avec des erreurs résultantes qui ne dépasseront pas $50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (environ 0,005 %) (voir article E.3).

6 Calcul du pouvoir calorifique sur une base massique

6.1 Gaz parfait

Le pouvoir calorifique d'un gaz parfait sur une base massique à une température t_1 d'un mélange de composition connue est calculé à partir de l'équation

$$\hat{H}^{\circ}(t_1) = \frac{\bar{H}^{\circ}(t_1)}{M} \quad \dots (5)$$

où

M est la masse molaire du mélange et est calculée à partir de l'équation

$$M = \sum_{j=1}^N x_j \cdot M_j \quad \dots (6)$$

x_j étant la fraction molaire du constituant j ;

M_j étant la masse molaire du constituant j ;

$\hat{H}^{\circ}(t_1)$ est le pouvoir calorifique parfait sur une base massique du mélange (supérieur ou inférieur).

Le tableau 1 (article 10) reprend les valeurs de la masse molaire pour tous les constituants considérés dans la présente Norme internationale.

L'utilisation des équations (5) et (6) représente la méthode absolue pour le calcul de \hat{H}° . Une autre méthode recourt à l'utilisation de l'équation

$$\hat{H}^{\circ}(t_1) = \sum_{j=1}^N \left(x_j \times \frac{M_j}{M} \right) \hat{H}_j^{\circ}(t_1) \quad \dots (7)$$

où $\hat{H}_j^{\circ}(t_1)$ est le pouvoir calorifique parfait sur une base massique du constituant j (supérieur ou inférieur).

Pour plus de facilité, les valeurs de \hat{H}_j° pour les quatre valeurs de t_1 (25 °C, 20 °C, 15 °C et 0 °C) sont données dans le tableau 4 (article 10) de manière à permettre à l'utilisateur de ne pas devoir utiliser des valeurs de \bar{H}_j° comme point de départ du calcul.

Les valeurs numériques obtenues à partir de l'une ou l'autre méthode sont concordantes à $0,01 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ près, ce qui est inférieur à l'exactitude permise par l'état de l'art actuel.

6.2 Gaz réel

Pour les besoins de la présente Norme internationale, le pouvoir calorifique sur une base massique du gaz réel est pris comme étant numériquement égal à la valeur du gaz parfait correspondante.

NOTE 14 Voir 5.2 pour éclaircissements et justification.

7 Calcul du pouvoir calorifique sur une base volumétrique

7.1 Gaz parfait

Le pouvoir calorifique du gaz parfait sur une base volumétrique pour une température de combustion t_1 d'un mélange de composition connue mesuré à une température t_2 et sous une pression p_2 est calculé à partir de l'équation

$$\tilde{H}^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)] = \bar{H}_j^{\circ}(t_1) \times \frac{p_2}{R \cdot T_2} \quad \dots (8)$$

$\tilde{H}^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)]$ est le pouvoir calorifique parfait sur une base volumétrique du mélange (supérieur ou inférieur);

R est la constante molaire des gaz (donnée dans l'article B.1 comme étant égale à $8,314 \ 510 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

$T_2 (= t_2 + 273,15)$ est la température absolue, en kelvins.

L'utilisation de l'équation (8) représente la méthode absolue pour le calcul de \tilde{H}° . Une autre méthode recourt à l'utilisation de l'équation

$$\tilde{H}^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)] = \sum_{j=1}^N x_j \cdot \tilde{H}_j^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)] \quad \dots (9)$$

où $\tilde{H}_j^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)]$ est le pouvoir calorifique parfait sur une base volumétrique du constituant j (supérieur ou inférieur).

Pour plus de facilité, les valeurs de \tilde{H}_j° pour différentes conditions de référence de mesurage de volume et de combustion sont données dans le tableau 5 (article 10), de manière à permettre à l'utili-

Le facteur de compression $Z_{\text{mél}}(t,p)$ est calculé à partir de l'équation (3), en utilisant les valeurs pour le facteur de sommation $\sqrt{b_j}$ données pour les constituants purs définis dans le tableau 2 (article 10).

Le facteur de compression $Z_{\text{air}}(t,p)$ est donné dans l'article B.3 sous la forme

$$Z_{\text{air}}(273,15 \text{ K}, 101,325 \text{ kPa}) = 0,999 \ 41$$

$$Z_{\text{air}}(288,15 \text{ K}, 101,325 \text{ kPa}) = 0,999 \ 58$$

$$Z_{\text{air}}(293,15 \text{ K}, 101,325 \text{ kPa}) = 0,999 \ 63$$

La masse volumique du gaz réel est calculée à partir de l'équation

$$\rho(t,p) = \frac{\rho^{\circ}(t,p)}{Z_{\text{mél}}(t,p)} \quad \dots (15)$$

où $\rho(t,p)$ est la masse volumique réelle.

L'indice de Wobbe du gaz réel est calculé à partir de l'équation

$$W[t_1, V(t_2, p_2)] = \frac{\tilde{H}_S[t_1, V(t_2, p_2)]}{\sqrt{d(t_2, p_2)}} \quad \dots (16)$$

où

W est l'indice de Wobbe du gaz réel; ISO 6976:1995

\tilde{H}_S est calculé comme décrit en 7.2.

NOTE 16 Certaines précautions concernant l'utilisation des unités sont nécessaires pour les calculs décrits dans ce paragraphe, et en particulier pour les calculs de masse volumique. Lorsque R est exprimé en joules par mole kelvin, p en kilopascals et M en kilogrammes par kilomole, la valeur de ρ est obtenue automatiquement en kilogrammes par mètre cube, l'unité SI préférée.

9 Exactitude

9.1 Fidélité

9.1.1 Répétabilité et reproductibilité

La fidélité de la valeur d'une propriété physique calculée qui résulte uniquement d'erreurs aléatoires des méthodes analytiques peut être exprimée en termes de répétabilité et/ou de reproductibilité, ceux-ci étant définis comme suit.

Répétabilité: La valeur en dessous de laquelle la différence absolue entre deux résultats d'essai successifs obtenus en utilisant la même méthode, sur un matériau identique, par le même opérateur utilisant le même appareillage, dans le même la-

boratoire, dans un intervalle de temps rapproché, devrait normalement se situer avec une probabilité spécifiée. En l'absence d'autres indications, la probabilité est de 95 %.

Reproductibilité: La valeur en dessous de laquelle la différence absolue entre deux résultats d'essai individuels, obtenus en utilisant la même méthode, sur un matériau identique, par des opérateurs différents utilisant un appareillage différent, dans différents laboratoires, devrait normalement se situer avec une probabilité spécifiée. En l'absence d'autres indications, la probabilité est de 95 %.

Cette dernière quantité est généralement beaucoup plus grande que la première. Chaque mesure de la fidélité des propriétés physiques calculées dépend uniquement de la fidélité des données analytiques.

Les concepts généraux de répétabilité et de reproductibilité peuvent être appliqués non seulement aux propriétés physiques calculées à partir des analyses compositionnelles, mais également à chaque concentration de constituant dans les analyses à partir desquelles les propriétés sont dérivées. En conséquence, la répétabilité ou la reproductibilité de la valeur d'une propriété physique peut être obtenue, en réalité, de deux façons apparemment équivalentes, c'est-à-dire:

a) Par application directe des définitions ci-dessus à des calculs répétés de la propriété physique en question qui satisfont aux exigences détaillées aux présentes, c'est-à-dire à partir de l'équation

$$\Delta Y = 2\sqrt{2} \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad \dots (17)$$

où

ΔY est soit la répétabilité, soit la reproductibilité de Y , selon le cas;

Y_i est la valeur de la propriété physique calculée à partir de la $i^{\text{ième}}$ analyse du gaz;

\bar{Y} est la moyenne arithmétique des n valeurs de Y_i .

NOTE 17 Voir par exemple la référence bibliographique [26] citée dans l'annexe M, pour les définitions de la répétabilité et de la reproductibilité, leurs expressions en fonction de l'écart-type de la population de valeurs donné par l'équation (17), et pour l'origine du facteur $2\sqrt{2}$.

b) En combinant de façon appropriée la répétabilité ou la reproductibilité de la concentration de chaque constituant dans l'analyse du gaz; les formules de combinaison appropriées sont données en 9.1.2 et 9.1.3 (pour l'établissement de ces équations, voir annexe H).

NOTE 18 L'équivalence des concepts a) et b), en pratique par opposition aux principes, reste discutée. Cela parce que le lien statistique entre les méthodes suppose que les valeurs analytiques mesurées de manière répétitive sont distribuées selon un mode gaussien (normal) pour chaque concentration de constituants, et que c'est également le cas pour l'ensemble des valeurs des propriétés physiques calculées. L'expérience a démontré que ces critères ne sont généralement pas satisfaits, en particulier pour les petits ensembles de données et/ou les ensembles comportant des valeurs aberrantes.

9.1.2 Estimation de la répétabilité

La répétabilité ΔH , au niveau de confiance de 95 %, du pouvoir calorifique H peut être calculée soit à partir de l'équation (17) (Y étant remplacé par H) ou directement à partir des données analytiques, en utilisant l'expression appropriée, comme suit:

a) Si tous les constituants, à l'exception du méthane, sont analysés, la concentration en méthane ($j = 1$) étant calculée par différence, on a alors

$$\Delta H_{mél}^o = \left\{ \sum_{j=2}^N [\Delta x_j \cdot (H_j^o - H_1^o)]^2 \right\}^{1/2} \dots (18)$$

où

$\Delta H_{mél}^o$ est la répétabilité du pouvoir calorifique du gaz parfait calculé (base molaire ou volumétrique) pour le mélange;

Δx_j est la répétabilité de la fraction molaire du constituant j dans le mélange à N constituants;

H_j^o est le pouvoir calorifique du gaz parfait du constituant j ;

H_1^o est le pouvoir calorifique du gaz parfait du méthane.

b) Si tous les constituants, y compris le méthane, sont analysés, on a alors

$$\Delta H_{mél}^o = \left\{ \sum_{j=1}^N [\Delta x_j \cdot (H_j^o - H_{mél}^o)]^2 \right\}^{1/2} \dots (19)$$

où bien que $H_{mél}^o$ soit calculé en utilisant la fraction molaire normalisée x_j , Δx_j^* est la répétabilité de la fraction molaire du constituant j dans le mélange à N constituants avant normalisation.

La répétabilité Δd de la densité relative et $\Delta \rho$ de la masse volumique peut être calculée à partir des équations respectives suivantes:

$$\Delta d = \frac{\Delta M}{M_{air}} \dots (20)$$

$$\Delta \rho = \frac{\Delta M \cdot p}{R \cdot T} \dots (21)$$

où ΔM est la répétabilité de la masse molaire moyenne M du gaz naturel, donnée par

— pour le cas a):

$$\Delta M = \left\{ \sum_{j=2}^N [\Delta x_j \cdot (M_j - M_1)]^2 \right\}^{1/2} \dots (22)$$

— pour le cas b):

$$\Delta M = \left\{ \sum_{j=1}^N [\Delta x_j \cdot (M_j - M)]^2 \right\}^{1/2} \dots (23)$$

où M_j est la masse molaire du constituant j .

La répétabilité ΔW de l'indice de Wobbe peut être calculée à partir de l'équation

$$\Delta W = W \cdot \left[\left(\frac{\Delta \tilde{H}}{\tilde{H}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{2d} \right)^2 \right]^{1/2} \dots (24)$$

Comme pour le pouvoir calorifique, les répétabilités ΔM , Δd , $\Delta \rho$ et ΔW peuvent être également déterminées par calcul de l'écart-type d'un ensemble de valeurs de propriétés calculées [c'est-à-dire à partir de l'équation (17) où Y est à remplacer par M , d , ρ ou W , selon le cas] où les analyses de compositions ont été exécutées conformément à la définition de répétabilité donnée en 9.1.1. Toutefois, la condition donnée dans la note 18 en 9.1.1 s'applique encore.

NOTE 19 L'apport de la répétabilité ΔZ du facteur de compression calculé Z à la répétabilité globale $\Delta \tilde{H}$ du pouvoir calorifique sur une base volumétrique est faible et il n'en est donc pas tenu compte dans la formation ci-dessus; de manière analogue, l'apport de ΔZ à la répétabilité globale $\Delta \rho$ de la masse volumique du gaz réel, Δd de la densité relative du gaz réel et ΔW de l'indice de Wobbe du gaz réel est également ignoré.

9.1.3 Estimation de la reproductibilité

Les reproductibilités ΔH , Δd , $\Delta \rho$ et ΔW des pouvoirs calorifiques, de la densité relative, de la masse volumique et de l'indice de Wobbe peuvent être calculées au moyen des équations (18) à (24) incluses, à condition que Δx_j et Δx_j^* dans les équations (18), (19), (22) et (23) soient identifiés alors comme les reproductibilités des fractions molaires x_j . Les reproductibilités peuvent être également déterminées à partir du calcul de $2\sqrt{2}$ fois l'écart-type de la population de valeurs calculées de H , d , ρ ou W , en utilisant l'équation (17) où les analyses de compositions ont été exécutées conformément à la définition de la reproductibilité donnée en 9.1.1.

9.2 Justesse

L'observation de la fidélité des données analytiques ne peuvent être considérées comme comportant une implication quelconque pour la justesse de ces données; il est tout à fait possible d'obtenir une excellente fidélité parallèlement à une justesse très médiocre.

La justesse absolue de la valeur d'une propriété physique calculée d'un mélange de gaz naturel peut être considérée comme résultant de la combinaison de trois sources indépendantes d'erreur systématique, c'est-à-dire:

- les incertitudes des données de base fournies dans les tableaux 1 à 5;
- des biais de la méthode de calcul qui utilise ces données;
- des incertitudes (autres que de l'imprécision aléatoire) des données analytiques utilisées dans la méthode.

En pratique, il est difficile de faire des calculs de justesse en raison du manque d'informations adéquates; par exemple, le fait de se référer aux sources originales des données de base révèle souvent des informations qui ne concernent que la fidélité uniquement (voir, dans ce contexte, le commentaire pour le méthane donné dans l'annexe G), la même chose étant souvent vraie des données analytiques. En outre, une approche rigoureuse donnerait une incertitude absolue, alors que ce qui est souvent exigé en pratique est une estimation de l'incertitude d'une valeur de propriété physique relativement à une donnée de référence. Par exemple, les pouvoirs calorifiques sont

souvent rapportés au pouvoir calorifique du méthane pur; en conséquence, toute incertitude du pouvoir calorifique présumé du méthane ne contribue pas à l'incertitude relative du pouvoir calorifique d'un gaz naturel, ni à la différence entre les pouvoirs calorifiques de deux gaz naturels différents.

L'expérience a montré que les incertitudes relatives des valeurs de propriétés physiques considérées seront très fortement influencées par des incertitudes des données analytiques et que les apports provenant des incertitudes des données de base et des biais de la méthode de calcul seront très faibles. Les contributions dues aux données de base devraient être inférieures à 0,05 % et celles des biais de la méthode de calcul être inférieures à 0,015 %. Ces contributions peuvent être négligées si on les compare à l'incertitude des données analytiques provenant de l'analyse d'un mélange de gaz naturel type comportant 12 à 20 constituants.

Pour les cas où les contributions provenant des incertitudes des données de base et des biais de la méthode de calcul sont significatives si on les compare à l'incertitude analytique (par exemple, pour l'analyse de haute précision des mélanges de quelques constituants seulement et, le cas échéant, dans le futur, lorsque l'exactitude de l'analyse du gaz naturel se sera améliorée), une approche plus rigoureuse, basée sur a), b) et c), peut être nécessaire.

9.3 Expression des résultats

Le nombre de chiffres significatifs qui sont mentionnés pour la valeur de chaque propriété devrait refléter l'exactitude escomptée du calcul de la propriété en question. Même en cas d'analyse «parfaite», il convient que les résultats des calculs des mélanges soient rapportés comme n'étant pas supérieurs aux niveaux de signification suivants:

Pouvoir calorifique	— base molaire:	0,01 kJ·mol ⁻¹
	— base massique:	0,01 MJ·kg ⁻¹
	— base volumétrique:	0,01 MJ·m ⁻³
Densité relative:		0,000 1
Masse volumique:		0,000 1 kg·m ⁻³
Indice de Wobbe:		0,01 MJ·m ⁻³

Toutefois, il y a lieu de voir si les données analytiques justifient en fait que l'on cite ce niveau de signification supposé, et à l'inverse, si le nombre de chiffres significatifs indiqué devrait être diminué en conséquence.