
**Gaz naturel — Calcul des propriétés
thermodynamiques —**

Partie 2:

**Propriétés des phases uniques (gaz,
liquide, fluide dense) pour une gamme
étendue d'applications**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Natural gas — Calculation of thermodynamic properties —

*Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for
extended ranges of application*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/390dfc6a-7e66-49c0-a035-2d976e31529c/iso-20765-2-2015>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 20765-2:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/390dfc6a-7e66-49c0-a035-2d976e31529c/iso-20765-2-2015>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2015

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

	Page
Avant-propos	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Termes et définitions	2
4 Base thermodynamique de la méthode	4
4.1 Principe.....	4
4.2 Équation fondamentale basée sur l'énergie libre de Helmholtz.....	4
4.2.1 Rappel.....	4
4.2.2 Énergie libre de Helmholtz.....	5
4.2.3 Énergie libre réduite de Helmholtz.....	5
4.2.4 Énergie libre réduite de Helmholtz du gaz parfait.....	6
4.2.5 Contribution de la substance pure à la partie résiduelle de l'énergie libre réduite de Helmholtz.....	6
4.2.6 Contribution de la fonction de départ à la partie résiduelle de l'énergie libre réduite de Helmholtz.....	7
4.2.7 Fonctions réductrices.....	8
4.3 Propriétés thermodynamiques établies à partir de l'énergie libre de Helmholtz.....	8
4.3.1 Rappel.....	8
4.3.2 Relations pour le calcul des propriétés thermodynamiques dans la phase homogène.....	9
5 Méthode de calcul	10
5.1 Variables d'entrée.....	10
5.2 Conversion de la pression en masse volumique réduite.....	11
5.3 Application.....	12
6 Plages d'application	12
6.1 Gaz purs.....	12
6.2 Mélanges binaires.....	14
6.3 Gaz naturels.....	17
7 Incertitude de l'équation d'état	18
7.1 Rappel.....	18
7.2 Incertitude inhérente aux gaz purs.....	18
7.2.1 Principaux constituants du gaz naturel.....	18
7.2.2 Alcanes secondaires.....	18
7.2.3 Autres constituants secondaires.....	20
7.3 Incertitude inhérente aux mélanges binaires.....	21
7.4 Incertitude inhérente aux gaz naturels.....	22
7.4.1 Incertitude associée aux plages normales et intermédiaires d'applicabilité du gaz naturel.....	23
7.4.2 Incertitude dans la plage d'application complète, et calcul des propriétés au-delà de cette plage.....	25
7.5 Incertitudes associées à d'autres propriétés.....	25
7.6 Impact des incertitudes des variables d'entrée.....	25
8 Consignation des résultats dans un rapport	25
Annexe A (normative) Symboles et unités	27
Annexe B (normative) Énergie libre réduite de Helmholtz du gaz parfait	29
Annexe C (normative) Valeurs des paramètres critiques et des masses molaires des constituants purs	35
Annexe D (normative) Partie résiduelle de l'énergie libre réduite de Helmholtz	36
Annexe E (normative) Fonctions réductrices pour la masse volumique et la température	48

Annexe F (informative) Attribution des constituants à l'état de traces	56
Annexe G (informative) Exemples	58
Bibliographie	61

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 20765-2:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/390dfc6a-7e66-49c0-a035-2d976e31529c/iso-20765-2-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/390dfc6a-7e66-49c0-a035-2d976e31529c/iso-20765-2-2015>

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/CEI, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](http://www.iso.org/standards/information). <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/390dfc6a-7e66-49c0-a035-2d976e3d529c/iso-20765-2-2015>

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

L'ISO 20765 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Gaz naturel — Calcul des propriétés thermodynamiques*:

- *Partie 1: Propriétés de la phase gazeuse pour des applications de transport et de distribution*
- *Partie 2: Propriétés des fluides monophasiques (gaz, liquide, fluide dense) pour un domaine d'application étendu (ce document)*
- *Partie 3: Propriétés des milieux diphasiques (équilibres liquide-vapeur)*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 20765-2:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/390dfc6a-7e66-49c0-a035-2d976e31529c/iso-20765-2-2015>

Gaz naturel — Calcul des propriétés thermodynamiques —

Partie 2:

Propriétés des phases uniques (gaz, liquide, fluide dense) pour une gamme étendue d'applications

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 20765 spécifie une méthode de calcul des propriétés volumétriques et calorifiques des gaz naturels, des gaz naturels manufacturés, et des mélanges similaires, dans des conditions telles que le mélange peut exister à l'état gazeux homogène (phase unique), à l'état liquide homogène, ou à l'état supercritique homogène (fluide dense).

NOTE 1 Bien que ce document vise principalement les gaz naturels, les gaz naturels manufacturés, et les mélanges similaires, la méthode présentée est également applicable avec une grande précision (c'est-à-dire, à l'incertitude expérimentale près) à chacun des composants du gaz naturel (pur) et à de nombreux mélanges binaires ou à plusieurs constituants liés au gaz naturel.

Pour les mélanges en phase gazeuse et pour les propriétés volumétriques (facteur de compressibilité et masse volumique) et les propriétés calorifiques (par exemple, enthalpie, capacité thermique, coefficient de Joule-Thomson, et vitesse du son), la méthode offre une précision au moins égale à la méthode décrite dans la Partie 1 de la présente Norme internationale, pour toutes les plages de pression p , de température T , et de composition pour lesquelles la Partie 1 est applicable. Dans certaines régions, la performance est significativement meilleure; par exemple, dans la plage de température allant de 250 K à 275 K (-10 °F à 35 °F). La méthode décrite ici conserve une incertitude $\leq 0,16\%$ pour les propriétés volumétriques, et généralement de l'ordre de 0,2 % pour la vitesse du son. Elle décrit précisément les propriétés volumétriques et calorifiques des fluides gazeux, liquides, et supercritiques homogènes ainsi que celles de l'équilibre liquide-vapeur. Sa structure est par conséquent plus complexe que celle de la Partie 1.

NOTE 2 Toutes les incertitudes citées dans le présent document sont des incertitudes élargies données pour un niveau de confiance de 95 % (facteur d'élargissement $k = 2$).

La méthode décrite ici est également applicable, sans augmentation de l'incertitude, à des plages plus larges de température, de pression, et de composition pour lesquelles la méthode de la Partie 1 n'est pas applicable. Par exemple, elle est applicable aux gaz naturels ayant une teneur plus faible en méthane (fraction molaire inférieure à 0,30), une teneur supérieure en azote (fraction molaire inférieure ou égale à 0,55), en dioxyde de carbone (fraction molaire inférieure ou égale à 0,30), en éthane (fraction molaire inférieure ou égale à 0,25), et en propane (fraction molaire inférieure ou égale à 0,14), et aux gaz naturels riches en hydrogène. Un usage pratique est le calcul des propriétés des mélanges à forte concentration de CO₂ rencontrés dans les applications de captage et stockage du dioxyde de carbone.

Le modèle de mélange présenté ici est applicable à toute la phase fluide. Dans les phases liquides et fluides denses, le peu de données d'essai de bonne qualité ne permet pas en général d'estimer précisément l'incertitude de toutes les sortes de mélanges de gaz naturels à plusieurs constituants. Pour la masse volumique du liquide saturé de type GNL et dans la plage de température allant de 100 K à 140 K (-280 °F à -208 °F), l'incertitude est $\leq (0,1 - 0,3) \%$, ce qui est en accord avec l'incertitude expérimentale estimée des données d'essai disponibles. Le modèle représente les données expérimentales concernant les masses volumiques des liquides comprimés de divers mélanges binaires à $\pm (0,1 \text{ à } 0,2) \%$ près à des pressions inférieures ou égales à 40 MPa (5800 psia), ce qui est également en accord avec l'incertitude expérimentale estimée. En raison de la grande précision des équations élaborées pour les sous-systèmes binaires, le modèle de mélange peut prédire les propriétés thermodynamiques pour les phases liquides et fluides denses avec la meilleure précision actuellement possible pour des fluides de type gaz naturel à plusieurs constituants.

2 Références normatives

Les documents suivants, en totalité ou en partie, sont référencés de manière normative dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 7504, *Analyse des gaz — Vocabulaire*

ISO 14532, *Gaz naturel — Vocabulaire*

ISO 20765-1, *Gaz naturel — Calcul des propriétés thermodynamiques — Partie 1: Propriétés de la phase gazeuse pour des applications de transport et de distribution*

ISO 80000-5:2007, *Grandeurs et unités — Partie 5: Thermodynamique*

3 Termes et définitions

Pour les besoins de ce document, les termes et définitions de l'ISO 80000-5:2007 et/ou de l'ISO 20765-1, l'ISO 7504, l'ISO 14532, et les suivants s'appliquent.

NOTE 1 Voir l'Annexe A pour la liste des symboles et unités utilisés dans la présente partie de l'ISO 20765.

NOTE 2 La Figure 1 est une représentation schématique du comportement des phases d'un gaz naturel typique en fonction de la pression et de la température. Les positions des courbes de rosée et de bulle dépendent de la composition. Ce diagramme de phase peut être utile à la compréhension des définitions suivantes.

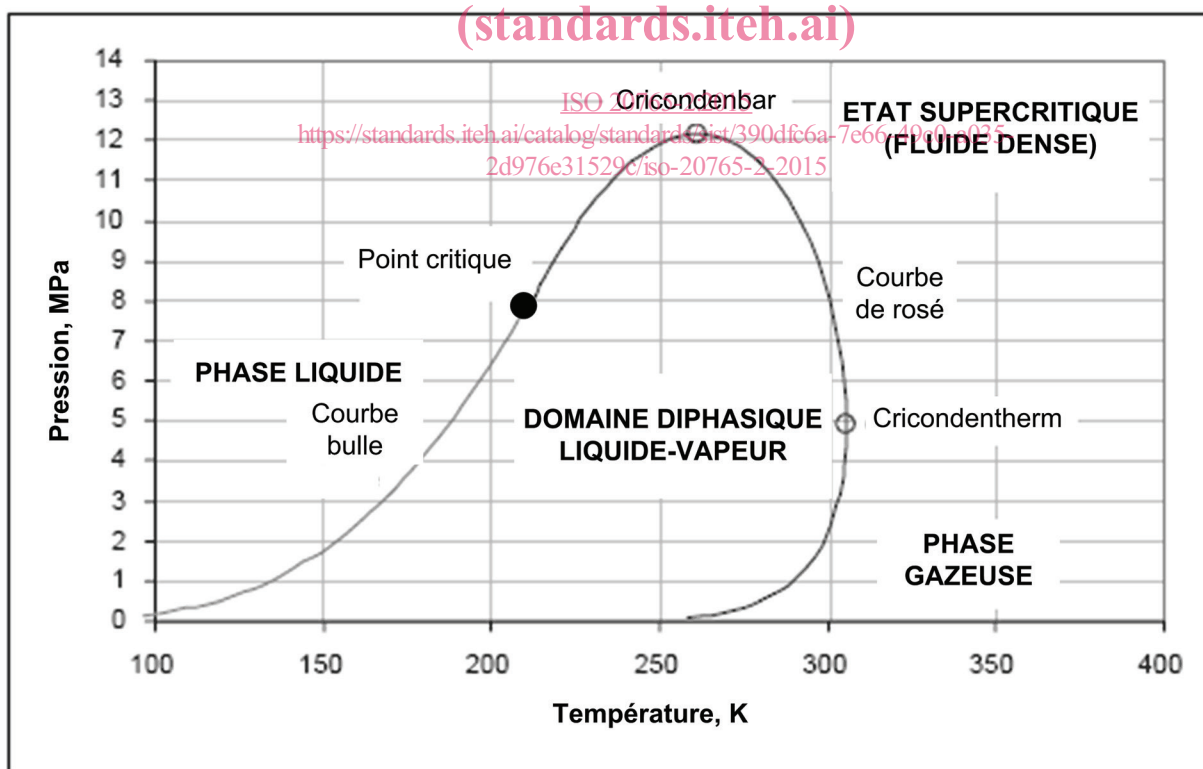


Figure 1 — Diagramme de phase d'un gaz naturel type

3.1 pression de bulle

pression à laquelle une quantité infinitésimale de vapeur est en équilibre avec un liquide (phase continue) à une température spécifiée

3.2**température de bulle**

température à laquelle une quantité infinitésimale de vapeur est en équilibre avec un liquide (phase continue) à une pression spécifiée

Note 1 à l'article: L'ensemble des points de bulle est dénommé « courbe de bulle ».

Note 2 à l'article: Plusieurs températures de bulle peuvent exister à une pression spécifique. De plus, plusieurs pressions de bulle peuvent exister à une température spécifiée, comme expliqué dans l'exemple donné en [3.6](#).

3.3**cricondenbar**

pression maximale à laquelle la séparation des deux phases peut se produire

3.4**cricodentherm**

température maximale à laquelle la séparation des deux phases peut se produire

3.5**point critique**

point de saturation unique sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur où la phase vapeur et la phase liquide ont des compositions et des masses volumiques identiques

Note 1 à l'article: Le point critique est le point auquel la courbe de rosée et la courbe de bulle se rencontrent.

Note 2 à l'article: La pression au point critique est appelée « pression critique » et la température « température critique ».

Note 3 à l'article: Un mélange de composition donnée peut avoir un ou plusieurs points critiques ou n'en avoir aucun. De plus, le comportement des phases peut être différent de celui représenté à la [Figure 1](#) pour les mélanges (y compris les gaz naturels) contenant par exemple de l'hydrogène ou de l'hélium.

3.6**pression de rosée**

pression à laquelle une quantité infinitésimale de liquide est en équilibre avec une vapeur (phase continue) à une température spécifiée

Note 1 à l'article: Plusieurs pressions de rosée peuvent exister à une température spécifique. Par exemple, la compression isotherme à 300 K d'un gaz similaire à celui représenté à la [Figure 1](#). A basse pression, le mélange est gazeux. À une pression légèrement supérieure à 2 MPa (la pression de rosée), une phase liquide se forme. A mesure que la pression augmente, davantage de liquide se forme dans la zone diphasique, mais une nouvelle augmentation de pression réduit la quantité de liquide (condensation rétrograde) jusqu'à environ 8 MPa où la phase liquide disparaît à une pression supérieure à la pression de rosée, et le mélange est en phase gazeuse dense. Dans la zone diphasique, la composition globale est comme spécifiée, toutefois les phases vapeur et liquide coexistantes auront des compositions différentes, la vapeur étant au point de rosée, et le liquide au point de bulle.

3.7**température de rosée**

température à laquelle une quantité infinitésimale de liquide est en équilibre avec une vapeur (phase continue) à une pression spécifiée

Note 1 à l'article: Plusieurs température de rosée peuvent exister à une pression spécifiée, d'une façon similaire à l'exemple donné en [3.6](#).

Note 2 à l'article: L'ensemble des points de rosée est dénommé « courbe de rosée ».

3.8**état supercritique**

zone de phase dense au-dessus du point critique (souvent considérée comme étant un état au-dessus de la température critique et de la pression critique) dans laquelle une séparation en deux phases ne peut pas se produire

4 Base thermodynamique de la méthode

4.1 Principe

La méthode est fondée sur le principe selon lequel le gaz naturel ou tout autre type de mélange peut être totalement caractérisé par le calcul de ses propriétés thermodynamiques grâce à l'analyse des constituants. Ce type d'analyse fournit, conjointement avec les variables d'état de température et de masse volumique, les données d'entrée requises pour le calcul des propriétés. Dans la pratique, les variables d'état disponibles sous la forme de données d'entrée sont généralement la température et la pression; il est donc nécessaire de d'abord déterminer itérativement la masse volumique à l'aide des équations fournies ici.

Ces équations expriment l'énergie libre de Helmholtz du mélange comme une fonction de la masse volumique, de la température et de la composition, à partir de laquelle toutes les autres propriétés thermodynamiques dans les phases gazeuse homogène (fluide monophasique), liquide homogène et supercritique homogène (fluide dense) peuvent être obtenues en termes d'énergie libre de Helmholtz et de ses dérivées par rapport à la température et à la masse volumique. Par exemple, la pression est proportionnelle à la première dérivée de l'énergie de Helmholtz par rapport à la masse volumique (à température constante).

NOTE Ces équations sont également applicables au calcul des propriétés de la zone diphasique (équilibres liquide-vapeur). Des dérivées supplémentaires dépendantes de la composition sont requises et sont présentées dans l'ISO 20765-3.

La méthode utilise une analyse détaillée de la composition molaire pour laquelle tous les constituants présents en des quantités supérieures à une fraction molaire de 0,00005 (50 ppm) sont spécifiés. Pour un gaz naturel type, cela peut inclure des hydrocarbures alcanes avec jusqu'à C₇ ou C₈, ainsi que l'azote, le dioxyde de carbone et l'hélium. En règle générale, les isomères pour les alcanes en C₆ et au-delà peuvent être regroupés par masse molaire et traités collectivement comme l'isomère normal.

Pour certains fluides, des constituants supplémentaires, les hydrocarbures en C₉ et C₁₀, l'eau et le sulfure d'hydrogène, par exemple – peuvent être présents et doivent être pris en compte. Pour les gaz manufacturés, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, et de l'oxygène peuvent également être présents dans le mélange.

La méthode utilise plus précisément une analyse de 21 constituants dans laquelle l'ensemble des constituants majeurs et mineurs du gaz naturel sont inclus (voir [Article 6](#)). Tout constituant à l'état de traces présent mais non identifié comme l'un des 21 constituants spécifiés peut être attribué de manière appropriée à l'un de ces 21 constituants (voir [Annexe F](#)).

4.2 Équation fondamentale basée sur l'énergie libre de Helmholtz

4.2.1 Rappel

L'équation GERG-2008^[1] a été publiée par le « Lehrstuhl für Thermodynamik at the Ruhr-Universität Bochum » en Allemagne comme une nouvelle équation d'état à large plage pour les propriétés volumétriques et calorifiques des gaz naturels et d'autres mélanges. Elle a été publiée initialement en 2007^[2] et mise à jour ultérieurement en 2008.^[1] La nouvelle équation améliore la performance de l'équation AGA-8^[3] pour les propriétés de la phase gazeuse et par ailleurs est applicable aux propriétés de la phase liquide, de la phase fluide dense, à la frontière des phases liquide-vapeur, et aux propriétés des états diphasiques. Les plages de température, de pression, et de composition auxquelles l'équation d'état GERG-2008 s'applique sont beaucoup plus larges que l'équation AGA-8 et couvrent une plage d'application étendue. Le Groupe Européen de Recherches Gazières (GERG) a soutenu l'élaboration de cette équation d'état pendant plusieurs années.

L'équation GERG-2008 établit explicitement l'énergie libre de Helmholtz, une formulation qui permet d'exprimer analytiquement toutes les propriétés thermodynamiques en fonction de l'énergie libre de Helmholtz et de ses dérivées par rapport aux conditions d'état de température et de masse volumique. Il

n'est généralement pas nécessaire de procéder à une différentiation ou à une intégration numérique au moyen d'un quelconque programme informatique qui utilise cette méthode.

4.2.2 Énergie libre de Helmholtz

L'énergie libre de Helmholtz a d'un mélange fluide à une masse volumique ρ donnée, une température T donnée, et une composition molaire \bar{x} donnée peut être exprimée comme la somme de a^o décrivant le comportement d'un gaz parfait et de a^r décrivant la contribution d'un gaz résiduel ou réel, comme suit:

$$a(\rho, T, \bar{x}) = a^o(\rho, T, \bar{x}) + a^r(\rho, T, \bar{x}) \quad (1)$$

4.2.3 Énergie libre réduite de Helmholtz

L'énergie libre de Helmholtz est souvent utilisée sous une forme adimensionnelle $\alpha = a/(RT)$ par

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^o(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2)$$

Dans cette équation, la masse volumique réduite (adimensionnelle) du mélange δ est donnée par

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r(\bar{x})} \quad (3)$$

et la température inverse réduite (adimensionnelle) τ est donnée par

$$\tau = \frac{T_r(\bar{x})}{T} \quad (4)$$

où

ρ_r et T_r sont des fonctions réductrices de la masse volumique du mélange et la température du mélange (voir 4.2.7) qui dépendent uniquement de la composition molaire du mélange.

La partie résiduelle α^r de l'énergie libre réduite de Helmholtz est donnée par

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha_o^r(\delta, \tau, \bar{x}) + \Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (5)$$

Dans cette équation, le premier terme à partir de la droite α_o^r décrit la contribution des parties résiduelles de l'énergie libre réduite de Helmholtz des équations d'état de la substance pure, qui sont multipliées par la fraction molaire de la substance correspondante et calculées aux variables réduites δ et τ du mélange (voir Équation (8)). Le second terme $\Delta\alpha^r$ est la fonction de départ, qui est la double somme de toutes les fonctions binaires spécifiques et généralisées élaborées pour les mélanges binaires respectifs (voir Équation (10)).

4.2.4 Énergie libre réduite de Helmholtz du gaz parfait

L'énergie libre réduite de Helmholtz α^o représente les propriétés du mélange de gaz parfait à une masse volumique ρ donnée, une température T donnée, et une composition molaire \bar{x} donnée du mélange conformément à:

$$\alpha^o(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^o(\rho, T) + \ln x_i] \tag{6}$$

Dans cette équation, le terme $\sum x_i \ln x_i$ est la contribution de l'entropie de mélange, et $\alpha_{oi}^o(\rho, T)$ est la forme adimensionnelle de l'énergie libre de Helmholtz à l'état de gaz parfait du constituant i :

$$\alpha_{oi}^o(\rho, T) = \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + \frac{R^*}{R} \left[n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left| \sinh\left(\mathcal{G}_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| \right. \\ \left. - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left| \cosh\left(\mathcal{G}_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| \right] \tag{7}$$

où

$\rho_{c,i}$ et $T_{c,i}$ sont les paramètres critiques des constituants purs (voir [Annexe C](#)).

Les valeurs des coefficients $n_{oi,k}^o$ et des paramètres $\mathcal{G}_{oi,k}^o$ pour les 21 constituants sont données dans l'[Annexe B](#).

iTech STANDARD PREVIEW

La méthode spécifiée provient sans modification de la méthode spécifiée dans l'ISO 20765-1. Il convient que l'utilisateur tienne compte des différences significatives qui résultent inévitablement de la modification de la définition de la température réduite inverse, τ , entre l'ISO 20765-1 et l'ISO 20765-2.

NOTE 2 $R = 8,314\ 472\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est la valeur standard internationalement reconnue en vigueur pour la constante molaire universelle des gaz parfaits. [4] L'Equation (7) résulte de l'intégration des équations des capacités thermiques des gaz parfaits provenant de [5] où la constante molaire des gaz utilisée est différente de celle adoptée dans le modèle de mélange présenté ici. Le rapport R^*/R où $R^* = 8,314\ 51\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ prend en compte cette différence et conduit par conséquent à la solution exacte des équations originales de la capacité thermique des gaz parfaits.

4.2.5 Contribution de la substance pure à la partie résiduelle de l'énergie libre réduite de Helmholtz

La contribution des parties résiduelles de l'énergie libre réduite de Helmholtz des équations d'état α^r_o de la substance pure à la partie résiduelle de l'énergie libre réduite de Helmholtz du mélange est:

$$\alpha_o^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) \tag{8}$$

où

$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$ est la partie résiduelle de l'énergie libre réduite de Helmholtz du constituant i (c'est-à-dire, la partie résiduelle de l'équation d'état de la substance pure respective listée dans le [Tableau 2](#)) et est donné par:

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta^{c_{oi,k}}} \tag{9}$$

Les équations pour α_{oi}^r utilisent la même structure de base comme le décrit plus en détail l'Annexe [D.2](#). Les valeurs des coefficients $n_{oi,k}$ et des exposants $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$ et $c_{oi,k}$ pour les 21 constituants sont données dans l'Annexe [D.2.2](#).

4.2.6 Contribution de la fonction de départ à la partie résiduelle de l'énergie libre réduite de Helmholtz

La fonction de départ a pour objet d'améliorer la précision du modèle de mélange dans la description des propriétés thermodynamiques en plus d'ajuster les paramètres des fonctions réductrices (voir 4.2.7) lorsque des données expérimentales suffisamment précises sont disponibles pour caractériser les propriétés du mélange. La fonction de départ $\Delta\alpha^r$ du mélange à plusieurs constituants est la double somme de toutes les fonctions de départ binaires spécifiques et généralisées élaborées pour les sous-systèmes et est donnée par

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (10)$$

avec

$$\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x}) = x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (11)$$

Dans cette équation, la fonction $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ est la partie de la fonction de départ $\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x})$ qui ne dépend que des variables réduites du mélange δ et τ :

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{-\eta_{ij,k}(\delta-\varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta-\gamma_{ij,k})} \quad (12)$$

où

$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ a été établi pour un mélange binaire spécifique (une fonction de départ binaire spécifique avec des coefficients et des exposants binaires spécifiques) ou pour un groupe de mélanges binaires (fonction de départ généralisée avec une structure uniforme pour le groupe de mélanges binaires).

a) Fonctions de départ binaires spécifiques

Des fonctions de départ binaires spécifiques ont été élaborées pour les mélanges binaires de méthane et d'azote, de dioxyde de carbone, d'éthane, de propane, et d'hydrogène, et les mélanges binaires d'azote et de dioxyde de carbone et d'éthane. Pour une fonction de départ binaire spécifique, le facteur ajustable F_{ij} de l'équation (11) est égal à un.

b) Fonctions de départ généralisées

Une fonction de départ généralisée a été élaborée pour les mélanges binaires de méthane et de n-butane et d'isobutane, les mélanges binaires d'éthane et de propane, de n-butane, et d'isobutane, les mélanges binaires de propane et de n-butane et d'isobutane, et les mélanges binaires de n-butane et d'isobutane. Pour chaque mélange dans le groupe des mélanges binaires généralisés, le paramètre F_{ij} est ajusté sur la donnée spécifique binaire correspondante (excepté pour le système binaire méthane-n-butane, où F_{ij} est égal à un).

c) Aucune fonction de départ

Pour tous les autres mélanges binaires, aucune fonction de départ n'a été élaborée, et F_{ij} est égal à zéro, c'est-à-dire, $\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x})$ est égal à zéro. Toutefois, pour la plupart de ces mélanges les paramètres des fonctions réductrices pour la masse volumique et la température ont été ajustés sur les données expérimentales sélectionnées (voir 4.2.7 et 6.2).

Les valeurs des coefficients $n_{ij,k}$, des exposants $d_{ij,k}$ et $t_{ij,k}$, et des paramètres $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$, et $\gamma_{ij,k}$ pour toutes les fonctions de départ binaires spécifiques et généralisées considérées dans le modèle de mélange décrit ici sont données dans l'Annexe D.3, (Tableau D.4). Le nombre de décimales précisé dans

les tableaux est tel que présenté dans la publication source; l'effet de troncature n'est pas évident et tous les chiffres doivent être utilisés dans tous les calculs. Les paramètres F_{ij} non nuls sont répertoriés dans le [Tableau D.5](#).

NOTE Comparée aux fonctions réductrices pour la masse volumique et la température, la fonction de départ a en général un faible impact sur le comportement résiduel du mélange puisqu'elle ne décrit qu'un faible écart résiduel supplémentaire par rapport au comportement réel du mélange. L'élaboration de cette fonction a été, toutefois, nécessaire pour répondre à la forte demande sur la précision du modèle de mélange présenté ici dans la description des propriétés thermodynamiques des gaz naturels et des autres mélanges.

4.2.7 Fonctions réductrices

Les variables réduites du mélange δ et τ sont calculées par les Équations (3) et (4) au moyen des fonctions réductrices dépendantes de la composition pour la masse volumique et la température du mélange.

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \left[\frac{1}{8} \right] \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (13)$$

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0.5} \quad (14)$$

Ces fonctions sont basées sur des règles de mélange quadratiques et sont raisonnablement reliées à des règles de mélange connues. Les paramètres binaires $\beta_{v,ij}$ et $\gamma_{v,ij}$ de l'Équation (13) et $\beta_{T,ij}$ et $\gamma_{T,ij}$ de l'Équation (14) sont ajustés sur les données concernant les mélanges binaires soumis aux conditions $\beta_{ij} = 1/\beta_{ji}$ et $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$. Les valeurs des paramètres binaires pour tous les mélanges binaires sont répertoriées dans le [Tableau E.1](#) de l'[Annexe E](#). Les paramètres critiques $\rho_{c,i}$ et $T_{c,i}$ des constituants purs sont donnés dans l'[Annexe C](#).

NOTE Les paramètres binaires des équations (13) et (14) ont été ajustés sur la base des écarts entre le comportement du mélange réel (déterminé par les données expérimentales) et le comportement résultant des règles de combinaison idéales pour les paramètres critiques des constituants purs. Dans les cas où des données expérimentales suffisantes ne sont pas disponibles, les paramètres des équations (13) et (14) sont soit fixés à un soit modifiés (calculés) de manière que les paramètres critiques des constituants purs soient combinés d'une façon différente, ce qui s'est avéré plus convenable pour certains sous-systèmes binaires (voir également [Annexe E.1](#)).

4.3 Propriétés thermodynamiques établies à partir de l'énergie libre de Helmholtz

4.3.1 Rappel

Les propriétés thermodynamiques dans les phases gazeuses, liquides, et supercritiques homogènes d'un mélange sont liées aux dérivées de l'énergie libre de Helmholtz par rapport aux variables réduites du mélange δ et τ , tel que résumé dans la section suivante (voir [Tableau 1](#)). Toutes les propriétés thermodynamiques peuvent être écrites explicitement en termes d'énergie libre réduite de Helmholtz α et de ses diverses dérivées. Les dérivées requises α_τ , $\alpha_{\tau\tau}$, α_δ , $\alpha_{\delta\delta}$, et $\alpha_{\delta\tau}$ sont définies comme suit:

$$\alpha_\tau = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad \alpha_{\tau\tau} = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad \alpha_\delta = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \delta} \right)_{\tau, \bar{x}} \quad \alpha_{\delta\delta} = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, \bar{x}} \quad \alpha_{\delta\tau} = \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \delta} \right)_{\tau, \bar{x}} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad (15)$$

Chaque dérivée est la somme d'une partie de gaz parfait (voir [Annexe B](#)) et d'une partie résiduelle (voir [Annexe D](#)). Les changements de variables suivants permettent de simplifier l'expression des relations suivantes:

$$\alpha_1 = \left(\frac{\partial(\delta 2\alpha_\delta)}{\partial \delta} \right)_{\tau, x_i} = 2\delta\alpha_\delta + \delta^2\alpha_{\delta\delta} = 1 + 2\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r \quad (16)$$

$$\alpha_2 = -\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\delta \alpha_\delta}{\tau} \right) \right)_{\delta, x_i} = \delta \alpha_\delta - \delta \tau \alpha_{\delta \tau} = 1 + \delta \alpha_\delta^r - \delta \tau \alpha_{\delta \tau}^r \quad (17)$$

Des expressions détaillées pour α_τ , $\alpha_{\tau\tau}$, α_δ , $\alpha_{\delta\delta}$, $\alpha_{\delta\tau}$, α_1 , et α_2 figurent dans les [Annexes B](#) et [D](#).

En plus des dérivées de α par rapport aux variables réduites du mélange δ et τ , les dérivées de composition de α et des fonctions réductrices pour la masse volumique et la température sont requises pour le calcul des propriétés de l'équilibre liquide-vapeur (ELV) tel que décrit dans la Partie 3 de la présente Norme internationale.

4.3.2 Relations pour le calcul des propriétés thermodynamiques dans la phase homogène

Les relations entre les propriétés thermodynamiques communes et l'énergie libre réduite de Helmholtz α et ses dérivées sont résumées dans le [Tableau 1](#). La première colonne de ce tableau définit les propriétés thermodynamiques. La deuxième colonne indique leur relation avec l'énergie libre réduite de Helmholtz α du mélange. Dans les équations (26), (28), (29), (30), et (31), les expressions de base pour les propriétés c_p , w , μ_{JT} , ϕ , et κ ont en outre été transformées, de sorte que les valeurs des propriétés déjà établies puissent être utilisées pour simplifier les calculs ultérieurs. Cette approche est utile pour les applications dans lesquelles plusieurs ou toutes les propriétés thermodynamiques doivent être déterminées.

Dans les équations (22) à (27), les relations pour les propriétés thermodynamiques représentent des grandeurs molaires (c'est-à-dire, quantité par mole, symboles en minuscules). Des grandeurs spécifiques (c'est-à-dire, quantité par kilogramme, représentées normalement par des symboles en majuscules) sont obtenues en divisant les variables molaires (par exemple, v , u , s , h , g , c_v et c_p) par la masse molaire M .

La masse molaire M du mélange est établie à partir de la composition x_i et des masses molaires M_i des substances pures comme suit: standards.iteh.ai

$$M(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \quad \text{ISO 20765-2:2015} \quad (18)$$

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/390df6a-7e66-49c0-a035-2d976e31529c/iso-20765-2-2015>

La masse volumique fondée sur la masse D est donnée par

$$D = \rho M \quad (19)$$

NOTE 1 Les valeurs des masses molaires M_i des substances pures sont données dans l'[Annexe C](#) et proviennent de [6]; ces valeurs ne sont pas identiques à celles données dans l'ISO 20765-1 et l'ISO 6976:1995. [Z] Cependant, elles sont identiques aux valeurs les plus récentes adoptées par la communauté internationales des métrologues. Dans ces équations, R est la constante molaire universelle des gaz parfaits; par conséquent R/M est la constante spécifique du gaz.

NOTE 2 Voir [Annexe B.1](#) pour des informations sur les états de référence pour l'enthalpie et l'entropie.

Tableau 1 — Définitions des propriétés thermodynamiques communes et leur relation avec l'énergie libre réduite de Helmholtz α

Propriété et définition	Relation avec α et ses dérivées	
Pression $p = -(\partial \alpha / \partial v)_{T, \bar{x}}$	$\frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha_\delta^r$	(20)
Facteur de compressibilité $Z = p / (\rho RT)$	$Z = 1 + \delta \alpha_\delta^r$	(21)
Énergie interne $u = a + Ts$	$\frac{u}{RT} = \tau \alpha_\tau$	(22)