

TABLE DES MATIERES

PREFACE	5
NOTATIONS	7
1 - SYMBOLES ET CONSTANTES FONDAMENTALES	7
2 - NOTATION CHIMIQUE LINEAIRE.....	10
INTRODUCTION	13
CHAPITRE I — ENERGIE, PROCEDES, ENVIRONNEMENT	
1 - MATIERES ET ENERGIES PREMIERES	19
2 - PRODUCTION D'ENERGIE	21
3 - INDUSTRIES CHIMIQUES	22
4 - SURETE CHIMIQUE.....	24
5 - POLLUTION ATMOSPHERIQUE	27
5.1 - L'atmosphère	27
5.2 - Pollution troposphérique	28
5.3 - Effet de serre	33
5.4 - Ozone stratosphérique	35
Conclusion : le concept d'écodéveloppement.....	38
Lectures complémentaires	40
CHAPITRE II — CARBURANTS ET COMBUSTIBLES, MOTEURS, BRÛLEURS, REACTEURS INDUSTRIELS	
1 - CARBURANTS ET COMBUSTIBLES	41
1.1 - Composition chimique	41
1.2 - Caractéristiques physico-chimiques	44
2 - MOTEURS THERMIQUES	50
2.1 - Moteurs à allumage commandé.....	50
2.2 - Moteurs Diesel	54
2.3 - Turboréacteurs et turbines à gaz.....	55
2.4 - Lanceurs	57
3 - BRÛLEURS	58
4 - REACTEURS CHIMIQUES INDUSTRIELS	59
4.1 - Le vapocraqueur	59
4.2 - Gaz de synthèse	61
Lectures complémentaires	63
CHAPITRE III — DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DE L'EVOLUTION D'UN MELANGE DE GAZ EN REACTION	
1 - ETAT D'UN MELANGE DE GAZ	65
1.1 - Gaz parfaits.....	65
1.2 - Equation de REDLICH et KWONG	67
2 - CONVERSION, SELECTIVITE, RENDEMENT	67
2.1 - Opération chimique unitaire continue	67
2.2 - Equation stœchiométrique de procédé	68
2.3 - Conversion.....	69
2.4 - Sélectivité	70
2.5 - Rendement.....	70

3 - ANALYSE STOECHIMETRIQUE.....	72
3.1 - Equations stœchiométriques.....	72
3.2 - Critère de BRINKLEY.....	72
3.3 - Critère de JOUGUET.....	73
3.4 - Equations de JOUGUET-de DONDER.....	74
3.5 - Invariants de JOUGUET-de DONDER.....	74
4 - SCHEMAS REACTIONNELS.....	75
4.1 - Elaboration d'un schéma réactionnel.....	75
4.2 - Vitesse de réaction.....	78
4.3 - Lois cinétiques empiriques.....	79
4.4 - Conclusion.....	84
Lectures complémentaires.....	84

CHAPITRE IV — LOIS THERMODYNAMIQUES

1 - GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ESPECES CHIMIQUES.....	85
1.1 - Réaction standard de formation.....	85
1.2 - Enthalpie standard de formation.....	85
1.3 - Entropie standard.....	87
1.4 - Enthalpie libre standard de formation.....	87
1.5 - Polynômes NASA.....	88
1.6 - Potentiel chimique.....	89
2 - GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE REACTIONS.....	90
3 - LOIS DES EQUILIBRES.....	91
3.1 - Loi d'action des masses.....	91
3.2 - Lois de Le Châtelier.....	94
4 - CALCUL DES EQUILIBRES.....	95
4.1 - Loi d'action des masses.....	95
4.2 - Minimisation de l'enthalpie libre.....	97
4.3 - Calcul cinétique.....	99
Lectures complémentaires.....	100

CHAPITRE V — ESTIMATION DE DONNEES THERMODYNAMIQUES

1 - LA METHODE DE BENSON.....	101
1.1 - Additivité de propriétés de groupes.....	101
1.2 - Corrections.....	102
1.3 - Exemples.....	104
2 - MECANIQUE STATISTIQUE.....	106
2.1 - Degrés de liberté.....	106
2.2 - Vibrations fondamentales.....	107
2.3 - Analyse vibrationnelle.....	110
2.4 - Calcul de l'entropie et de la capacité calorifique d'une molécule.....	111
3 - DONNEES THERMODYNAMIQUES DE RADICAUX LIBRES.....	114
3.1 - Enthalpie standard de formation.....	114
3.2 - Entropie et capacité calorifique.....	115
4 - EXTRAPOLATION A HAUTE TEMPERATURE.....	119
4.1 - Calcul de C_{po}^o	119
4.2 - Formule d'extrapolation.....	120
5 - CRITERES DE SECURITE CHETAH.....	121
Lectures complémentaires.....	123

CHAPITRE VI — REACTIONS ELEMENTAIRES

1 - REACTIONS ELEMENTAIRES GENERIQUES.....	125
1.1 - Amorçages et branchements.....	125
1.2 - Propagations.....	126

1.3 - Terminaisons	127
1.4 - Réactions moléculaires	128
2 - LOIS CINÉTIQUES	128
2.1 - Influence des concentrations	128
2.2 - Loi d'ARRHENIUS-KOOIJ	131
2.3 - Exemples	131
2.4 - Principe de l'équilibre détaillé	133
Lectures complémentaires	134

CHAPITRE VII — ESTIMATION DE PARAMÈTRES CINÉTIQUES

1 - THÉORIE DES COLLISIONS	135
2 - MÉTHODE DE BENSON	137
2.1 - Théorie du complexe activé	137
2.2 - Isomérisation d'un radical libre	138
3 - CORRELATIONS STRUCTURE-REACTIVITÉ	140
3.1 - Amorçages	140
3.2 - Décompositions unimoléculaires de radicaux libres	141
3.3 - Réactions des radicaux libres avec l'oxygène moléculaire	141
3.4 - Métathèses	142
Lectures complémentaires	142

CHAPITRE VIII — MORPHOLOGIE CINÉTIQUE

1 - APPROXIMATION DE L'ÉTAT QUASI-STATIONNAIRE	143
2 - RÉACTIONS MOLECULAIRES	145
3 - RÉACTIONS PAR STADES	147
3.1 - La pyrolyse du peroxyde de dibutyle tertiaire	147
3.2 - La décomposition thermique de l'ozone	148
4 - RÉACTIONS EN CHAINES DROITES	149
4.1 - La pyrolyse du néopentane : le corpus expérimental	150
4.2 - Mécanisme primaire de pyrolyse du néopentane	151
4.3 - Mécanisme d'inhibition par l'isobutène	153
4.4 - Règles cinétiques $\beta \mu Y$	155
5 - RÉACTIONS EN CHAINES BRANCHÉES	159
5.1 - Limites d'explosion du système H_2-O_2 en réacteur fermé	160
5.2 - Interprétation des limites	161
6 - RÉACTIONS EN CHAINES À BRANCHEMENTS DÉGÉNÉRÉS	164
6.1 - Les principaux faits expérimentaux	164
6.2 - Mécanismes globalisés d'oxydation des alcanes	168
7 - EXPLOSIONS THERMIQUES	171
Lectures complémentaires	172

CHAPITRE IX — GÉNÉRATION DE MÉCANISMES RÉACTIONNELS

INTRODUCTION	173
1 - DESCRIPTION GÉNÉRALE DU SYSTÈME EXGAS	175
2 - LA BASE DE RÉACTIONS $C_0-C_1-C_2$	176
3 - LA GÉNÉRATION DE MÉCANISMES PRIMAIRES DÉTAILLÉS	178
3.1 - Algorithme de génération d'un mécanisme primaire exhaustif	178
3.2 - Simplification a priori du mécanisme primaire	181
4 - LA GÉNÉRATION DE MÉCANISMES SECONDAIRES	181
4.1 - Globalisation des espèces	181
4.2 - Globalisation des réactions secondaires	182
4.3 - Estimation des paramètres cinétiques du mécanisme secondaire globalisé	185
5 - GLOBALISATION DES MÉCANISMES PRIMAIRES DÉTAILLÉS	185
5.1 - Mécanisme primaire globalisé	185

5.2 - Estimation des paramètres cinétiques du mécanisme primaire globalisé.....	186
Lectures complémentaires.....	191

CHAPITRE X — LOIS DU TRANSPORT MOLECULAIRE

1 - LES PHENOMENES DE TRANSPORT MOLECULAIRE	193
2 - TRANSPORT MOLECULAIRE DE MATIERE.....	194
2.1 - Loi de FICK.....	194
2.2 - Effet SORET	195
2.3 - Barodiffusion.....	195
2.4 - Loi générale.....	195
3 - TRANSPORT MOLECULAIRE DE CHALEUR	196
3.1 - Loi de FOURIER.....	196
3.2 - Transport diffusionnel	196
3.3 - Effet DUFOR.....	196
3.4 - Loi générale.....	196
4 - TRANSPORT MOLECULAIRE DE QUANTITE DE MOUVEMENT	197
4.1 - Cas unidimensionnel	197
4.2 - Cas tridimensionnel.....	197
5 - ANALOGIES ENTRE LES PHENOMENES DE TRANSPORT MOLECULAIRE	197
Lectures complémentaires.....	199

CHAPITRE XI — ESTIMATION DE DONNEES DE TRANSPORT MOLECULAIRE

1 - COEFFICIENT DE DIFFUSION.....	201
1.1 - Coefficient de diffusion binaire.....	201
1.2 - Coefficient de diffusion dans un mélange.....	203
2 - VISCOSITE	203
2.1 - Viscosité dynamique d'un gaz pur.....	203
2.2 - Viscosité dynamique d'un mélange de gaz.....	204
3 - CONDUCTIVITE THERMIQUE	204
3.1 - Conductivité thermique d'un gaz monoatomique.....	204
3.2 - Conductivité thermique d'un gaz polyatomique.....	205
3.3 - Conductivité thermique d'un mélange de gaz.....	206
4 - PARAMETRES DE LENNARD-JONES	207
5 - LIMITES DE VALIDITE.....	208
Lectures complémentaires.....	208

CHAPITRE XII — REACTEURS DE LABORATOIRE

1 - CARACTERISTIQUES GENERALES	209
2 - REACTEUR FERME	211
3 - REACTEUR CONTINU AGITE.....	217
4 - REACTEUR PISTON.....	222
5 - MACHINE A COMPRESSION RAPIDE.....	226
6 - BRULEUR A FLAMME PLATE.....	228
7 - TUBE A ONDES DE CHOC.....	230
Lectures complémentaires.....	240

CHAPITRE XIII — ANALYSE ET REDUCTION DES MECANISMES REACTIONNELS

1 - ANALYSE DES MECANISMES REACTIONNELS.....	243
1.1 - Analyse de sensibilité.....	243
1.2 - Analyse des flux réactionnels.....	246

2 - REDUCTION DES MECANISMES REACTIONNELS.....	247
2.1 - Approximations des états quasi-stationnaires et des équilibres partiels.....	247
2.2 - Analyse en valeurs propres.....	250
2.3 - Autres méthodes.....	252
CONCLUSION.....	254
Lectures complémentaires.....	254

CHAPITRE XIV — TABLES DE DONNEES THERMODYNAMIQUES, CINETIQUES ET DE PARAMETRES MOLECULAIRES

1 - TABLES THERMODYNAMIQUES.....	255
1.1 - Groupes de BENSON moléculaires.....	255
1.2 - Corrections de BENSON.....	256
1.3 - Energies de dissociation de liaisons R-H à 298,15 K.....	257
1.4 - Rotors internes libres.....	257
1.5 - Barrières de rotations internes.....	257
1.6 - Corrections entropiques de barrières de rotations internes.....	258
1.7 - Capacité calorifique C_p° d'un rotor interne généré.....	258
1.8 - Nombres d'ondes.....	258
1.9 - Entropie standard d'un oscillateur harmonique.....	259
1.10 - Capacité calorifique C_p° d'un oscillateur harmonique.....	259
1.11 - Données thermodynamiques d'éléments à l'état standard.....	259
1.12 - Données thermodynamiques d'espèces hydrocarbonées.....	260
1.13 - Données thermodynamiques d'espèces oxygénées.....	260
Bibliographie.....	261
2 - TABLES CINETIQUES.....	262
2.1 - Combinaison de radicaux libres : valeurs des facteurs stériques.....	262
2.2 - Rayons covalents.....	262
2.3 - Dismutation de radicaux libres : valeurs du rapport k_{di}/k_{co}	262
2.4 - Isomérisation de radicaux libres par transfert interne d'atomes d'hydrogène.....	263
2.5 - Amorçages.....	263
2.6 - Décompositions unimoléculaires de radicaux libres.....	263
2.7 - Réactions des radicaux libres avec l'oxygène moléculaire.....	263
2.8 - Métathèses.....	264
Bibliographie.....	264
3 - TABLES DE PARAMETRES MOLECULAIRES.....	265

REPertoire de LOGICIELS.....	267
------------------------------	-----

INDEX.....	273
------------	-----