

JOURNAL
DE
MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

JOUGUET

Sur la propagation des réactions chimiques dans les gaz

Journal de mathématiques pures et appliquées 6^e série, tome 1 (1905), p. 347-425.

http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1905_6_1__347_0



NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Gallica de la Bibliothèque nationale de France
<http://gallica.bnf.fr/>

et catalogué par Mathdoc
dans le cadre du pôle associé BnF/Mathdoc
<http://www.numdam.org/journals/JMPA>

*Sur la propagation des réactions chimiques
dans les gaz;*

PAR M. JOUGUET.

Avant-propos.

Les recherches de Riemann et Hugoniot sur la propagation des ondes ont été complétées, dans ces dernières années, par d'importants travaux. Nous ne prétendons rien ajouter aux publications mathématiques parues sur ce sujet. Nous voudrions simplement montrer jusqu'à quel point il nous semble qu'on peut, dès à présent, en tirer parti dans l'étude des phénomènes explosifs. Ce n'est pas là d'ailleurs un problème nouveau et nous consacrerons précisément une partie importante de ce Mémoire à la coordination des résultats déjà obtenus sur cette question.

Avant tout, rappelons brièvement ce qu'apprend l'expérience. Depuis longtemps l'étude des poudres et explosifs solides a mis en évidence deux modes de propagation pour une réaction chimique, d'où la distinction entre les explosions du premier et du deuxième ordre (Roux et Sarrau), ou encore entre la combustion et la détonation. La question s'est beaucoup éclaircie quand elle a été abordée à propos des systèmes gazeux. Les premières recherches sur ces systèmes, celles de Davy, Bunsen, Schlösing et de Mondésir, Mallard, Fonseca, Gouy, ont porté uniquement, comme on s'en rend compte aujourd'hui,

sur la vitesse de ce que Sarrau appellerait l'*explosion du premier ordre*. La distinction précise, pour les gaz, entre les deux régimes de propagation est due aux travaux de MM. Mallard et Le Chatelier ⁽¹⁾ et surtout à ceux de MM. Berthelot et Vieille ⁽²⁾. Ces derniers savants ont fait la découverte capitale, l'une des plus belles de la Mécanique chimique, du phénomène de l'*onde explosive* dans lequel une réaction se propage dans un mélange gazeux avec une vitesse *régulière* de plusieurs milliers de mètres par seconde. MM. Mallard et Le Chatelier se sont attachés surtout, au contraire, au cas où la flamme, en avançant, parcourt en une seconde quelques mètres seulement; ils ont mis en évidence l'existence d'un régime bien régulier, caractérisé par une vitesse uniforme et assez faible; ils ont étudié, après MM. Schläsing et de Mondésir, les perturbations que ce régime subit du fait de certaines circonstances, comme l'agitation du mélange, et montré que ces perturbations se produisent spontanément après un petit parcours de la flamme. D'ailleurs, les deux régimes ainsi définis par MM. Berthelot et Vieille d'une part, par MM. Mallard et Le Chatelier de l'autre, ne sont que des cas extrêmes entre lesquels les mêmes savants ont observé toutes sortes d'intermédiaires.

Les expériences de MM. Berthelot et Vieille ont été reprises par M. Dixon dans un travail très important où il a apporté quelques corrections aux chiffres obtenus par ses prédécesseurs ⁽³⁾. Plus récemment enfin, MM. Berthelot et Le Chatelier ⁽⁴⁾, puis M. Le Chatelier seul ⁽⁵⁾, ont appliqué à l'étude de l'onde explosive une méthode

(1) MALLARD et LE CHATELIER, *Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs* (*Annales des Mines*, 8^e série, t. IV, 1883).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, 1881, p. 18; t. XCIV, 1882, p. 101, 149, 822; t. XCV, 1882, p. 151, 199. — Voir aussi BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. I, 1883, p. 133.

(3) HAROLD DIXON, *Bakerian lecture : The rate of explosion in gases* (*Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A., Vol. CLXXXIV, 1893, p. 97).

(4) BERTHELOT et LE CHATELIER, *Sur la vitesse de détonation de l'acétylène* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. XX, 1900, p. 15).

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXX, 1900, p. 1755; t. CXXXI, 1900, p. 30.

photographique qui n'a pas peu contribué à éclaircir les circonstances de la formation de cette onde et même à la définir avec précision.

De tous ces travaux, l'idée s'est peu à peu dégagée — elle est très nettement exprimée, par exemple, par MM. Mallard et Le Chatelier ⁽¹⁾ — que, dans le régime de propagation lente, celle-ci se fait par conductibilité calorifique, la combustion en un point échauffant et enflammant le mélange aux points voisins, tandis que, dans l'onde explosive, elle se fait par compression mécanique, la conductibilité jouant un rôle faible sinon nul. Une étude complète de la propagation des réactions chimiques devrait donc faire intervenir la théorie de la conductibilité. Malheureusement une telle intervention complique beaucoup les problèmes; nous essaierons bien d'y avoir recours, mais nous serons obligés de nous borner, sur ce point, à des indications assez vagues. Nous examinerons surtout les cas où la conductibilité est négligeable et notre but principal sera l'explication de l'*onde explosive*; nous exposerons les tentatives déjà faites pour interpréter ce phénomène et nous chercherons s'il n'y a pas lieu de les compléter ou même de les modifier.

Nous ne nous occuperons d'ailleurs que des corps gazeux.

Mettons à part l'interprétation donnée par MM. Berthelot et Vieille pour l'onde explosive ⁽²⁾, qui fait intervenir la théorie cinétique des gaz; mettons à part aussi tout ce qu'on a dit sur la théorie de la propagation par conductibilité, qui se réduit à de très brèves remarques de MM. Mallard et Le Chatelier ⁽³⁾. Cette réserve faite, on peut dire que les travaux des mathématiciens sur la propagation des ondes dans un gaz qui n'est le siège d'aucune réaction chimique ont toujours été jusqu'à présent le guide suivi par ceux qui se sont occupés de notre sujet au point de vue théorique. Il est bien évident qu'on ne saurait mieux faire que de persévérer dans cette voie.

On sait que les ondes se divisent en deux grandes catégories, ondes

(1) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 341 et suiv.

(2) BERTHELOT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, 1881, p. 18. — BERTHELOT et VIEILLE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCV, 1882, p. 151.

(3) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 343.

de choc et ondes ordinaires, suivant qu'il se présente, sur leur front, une discontinuité dans la vitesse ou dans les accélérations des divers ordres. Les mathématiciens ont d'abord étudié les ondes ordinaires : Laplace et surtout Poisson ont traité de la propagation *des petits mouvements* dans les gaz et constitué ainsi la théorie du son ⁽¹⁾. Quant aux ondes de choc, elles ont été découvertes par Riemann en 1860 ⁽²⁾. Les travaux d'Hugoniot ont fait faire à la connaissance de l'un et de l'autre cas des pas considérables ⁽³⁾. Outre l'importante notion de compatibilité qu'ils ont introduite dans la Science, on leur doit les deux résultats suivants. Dans le problème des ondes de choc, ils ont fait voir que la relation supplémentaire relative aux mouvements adiabatiques doit être prise sous une forme particulière, toute différente de la forme classique. En ce qui concerne les ondes ordinaires, ils nous ont appris à calculer leur vitesse quelle que soit l'amplitude de l'ébranlement qu'elles propagent et nous ont montré que cette vitesse est toujours donnée, si le mouvement est adiabatique, par la formule de Laplace relative au son; on comprend tout de suite l'importance d'un tel résultat pour la théorie des explosions et quel progrès à ce point de vue a marqué la substitution de la méthode d'Hugoniot à celle des petits mouvements.

La formule de Laplace montre que la vitesse du son peut atteindre des valeurs très considérables quand la propagation se fait dans un milieu à très haute température. Dès 1883, MM. Mallard et Le Chatelier ont entrevu dans cette remarque une interprétation de l'onde explosive ⁽⁴⁾, et leur idée a été reprise et développée par M. Dixon ⁽⁵⁾;

(1) Notes de Laplace insérées dans la *Statique chimique de Berthollet*, 1803. — Poisson, *Mémoire sur la théorie du son* (*Journal de l'École Polytechnique*, 17^e Cahier, 1808, p. 326), etc.

(2) *Ueber die Fortpflanzung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite* (Traduction française des *Œuvres de Riemann*, p. 177).

(3) *Propagation du mouvement dans un fluide indéfini* (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4^e série, t. III, 1887, p. 477). — *Propagation du mouvement dans les corps* (*Journal de l'École Polytechnique*, 57^e Cahier, 1887, et 58^e Cahier, 1889).

(4) *Loc. cit.*, p. 360.

(5) *Loc. cit.*, 1893.

mais la rigueur mathématique fait défaut aux indications de ces savants. On la trouve au contraire dans la tentative de M. Schuster qui a proposé, en 1893 ⁽¹⁾, d'expliquer l'onde explosive par les ondes de choc; mais cet auteur ne paraît pas avoir connu les recherches d'Hugoniot et sa théorie, quoique rigoureuse au point de vue mathématique, est tout à fait incomplète.

D'ailleurs ces interprétations de l'onde explosive reposent sur l'extension, aux fluides qui sont le siège de réactions chimiques, des lois trouvées pour ceux où il ne s'en produit pas, et cette extension, ses auteurs ne la justifient pas à proprement parler. Ils procèdent par une sorte d'intuition pour utiliser, dans un problème où se mêlent la Chimie et la Mécanique, des résultats purement mécaniques. Pour constituer une véritable théorie, il était nécessaire d'introduire dans la question des principes nouveaux. C'est ce qu'a fait M. Duhem ⁽²⁾. Posant le problème des explosions sur son véritable terrain, ce savant l'a abordé dans son intégralité par les méthodes de la Thermodynamique générale qui lui ont permis de le mettre correctement et complètement en équations. Il s'est d'ailleurs borné à développer le cas des ondes ordinaires. Il a fait voir que la méthode d'Hugoniot relative à ces ondes pouvait passer du domaine de la Mécanique dans celui de la Thermodynamique et a montré, grâce à elle, comment la réaction chimique pouvait modifier la vitesse de propagation en introduisant, pour ainsi dire, selon une expression de M. Vieille ⁽³⁾, une élasticité spéciale. Sa théorie permet d'ailleurs, comme nous le montrerons et bien qu'il ne l'ait pas dit explicitement, de rattacher l'apparition de cette élasticité spéciale à la rapidité des réactions explosives. Cette théorie, qu'il a exposée avec l'aide de certaines hypothèses, est, dans une certaine mesure, dans une mesure que nous aurons à préciser,

(1) Voir une Note de M. Schuster dans le Mémoire précité de M. Dixon (1893).

(2) *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques* (Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 5^e série, t. II, 1896). — Voir aussi *Traité de Mécanique chimique*, t. I, 1897, p. 255.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, 1900, p. 413.

indépendante de ces hypothèses : c'est ce qu'a montré Robin (1) dans sa *Thermodynamique générale*.

Toutefois ces travaux n'ont pas conduit encore à une interprétation entièrement satisfaisante de l'onde explosive. Pour que l'onde explosive se propage dans un milieu, il n'est pas nécessaire que celui-ci se trouve déjà porté à sa température d'inflammation, restriction que suppose la théorie de M. Duhem et dont Robin n'a pu parvenir à s'affranchir. M. Vieille, reprenant l'idée de M. Schuster, a fait voir qu'il fallait probablement, dans une interprétation complète, faire intervenir les ondes de choc (2). Mais, comme l'ont montré les expériences de M. Vieille lui-même (3), la vitesse des ondes de choc dans les gaz purs va progressivement en diminuant à mesure qu'elles se propagent, parce que la discontinuité qu'elles présentent sur leur front va en s'atténuant. Or l'onde explosive est caractérisée par une vitesse rigoureusement constante. Il est probable que c'est, comme le dit M. Vieille, la réaction chimique qui entretient dans ce cas la discontinuité. Il convient donc de compléter les recherches de M. Duhem par une étude des ondes de choc dans les milieux qui sont le siège de réactions chimiques et de rechercher comment l'élasticité nouvelle, mise en jeu par ces réactions et décelée par M. Duhem dans les ondes ordinaires, agit dans les ondes de choc.

C'est cette étude qui fait l'objet principal du présent Mémoire. Nous commencerons cependant par examiner les ondes ordinaires ; on peut, croyons-nous, ajouter quelques indications intéressantes à ce qui a été déjà publié sur leur compte et les résultats relatifs à ce cas seront précieux pour bien comprendre celui des ondes de choc. Ainsi d'ailleurs que nous l'avons déjà dit, nous nous attacherons surtout à l'explication de l'onde explosive proprement dite et nous laisserons de côté bien des questions relatives aux phénomènes explosifs. Nous ne prétendons

(1) *Thermodynamique générale*, 1901, p. 206.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, 1900, p. 413. — Voir aussi *Étude sur le rôle des discontinuités dans les phénomènes de propagation (Mémoires des Poudres et Salpêtres, t. X, 1899-1900, p. 177)*. C'est ce Mémoire que nous citerons à l'avenir.

(3) *Étude sur le rôle des discontinuités dans les phénomènes de propagation (Mémoires des Poudres et Salpêtres, t. X, 1899-1900, p. 177)*.

nullement, en effet, donner une théorie complète de ces phénomènes que les travaux des expérimentateurs ont montrés si complexes; tout au plus chercherons-nous à faire voir que la Mécanique chimique actuelle est assez riche pour s'accommoder, sur ce sujet, de la complexité des faits. Nous ne prétendons même pas donner *la* théorie certaine de la seule onde explosive; nous espérons seulement, en discutant les interprétations qu'on en a déjà données, en en proposant à notre tour deux nouvelles, jeter quelque lumière sur ce phénomène ⁽¹⁾.

Pour la facilité de la discussion, nous aurons à reproduire ici des résultats déjà connus; nous n'hésiterons pas à le faire. Au point de vue mathématique notamment, nous voudrions qu'on pût lire ce Mémoire en entier sans être obligé de se reporter aux travaux de Riemann, Hugoniot, Duhem et Hadamard ⁽²⁾.

Nous emploierons principalement dans ce Mémoire les variables dites *de Lagrange*. Ce sont, selon nous, les véritables variables mécaniques, car elles sont représentatives de l'individualité des masses matérielles. Cet avantage compense largement l'inconvénient qu'elles ont de donner des formules un peu plus compliquées que les variables dites *d'Euler*.

CHAPITRE I.

HYPOTHÈSES ET ÉQUATIONS FONDAMENTALES.

§ 1. — Équations cinématiques ⁽³⁾.

1. Soient t le temps; a, b, c les coordonnées initiales des points matériels d'une masse fluide continue (variables de Lagrange); x, y, z

⁽¹⁾ Nous avons publié quelques-uns des résultats du présent Mémoire dans les Notes suivantes insérées aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*: *Sur la propagation des discontinuités dans les fluides*, 18 mars 1901. — *Remarques sur la propagation des percussions dans les gaz*, 27 juin 1904. — *Sur l'onde explosive*, 11 juillet 1904. — *Remarques sur la loi adiabatique d'Hugoniot*, 14 novembre 1904. — *Sur l'onde explosive*, 13 mars 1905.

⁽²⁾ RIEMANN, *loc. cit.* — HUGONIOT, *loc. cit.* — DUHEM, *Recherches sur l'Hydrodynamique*, 1903. — HADAMARD, *Leçons sur la propagation des ondes*, 1903.

⁽³⁾ Voir les travaux d'Hugoniot et de M. Hadamard et notre Note des *Comptes rendus* du 18 mars 1901.

leurs coordonnées actuelles (variables d'Euler) qui sont des fonctions de a, b, c, t . Posons

$$(1) \quad D = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a} & \frac{\partial x}{\partial b} & \frac{\partial x}{\partial c} \\ \frac{\partial y}{\partial a} & \frac{\partial y}{\partial b} & \frac{\partial y}{\partial c} \\ \frac{\partial z}{\partial a} & \frac{\partial z}{\partial b} & \frac{\partial z}{\partial c} \end{vmatrix}$$

et désignons le coefficient de $\frac{\partial x}{\partial a}$ dans le développement de D par la notation $\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)}$. La densité actuelle ρ est donnée en fonction de la densité initiale r par

$$(2) \quad \rho = \frac{r}{D} \quad (\text{équation de continuité}).$$

On passe du champ a, b, c au champ x, y, z par le changement de variables $x = x(a, b, c, t)$, $y = y(a, b, c, t)$, $z = z(a, b, c, t)$. On a

$$(3) \quad \begin{cases} dx = \frac{\partial x}{\partial a} da + \frac{\partial x}{\partial b} db + \frac{\partial x}{\partial c} dc, \\ dy = \frac{\partial y}{\partial a} da + \frac{\partial y}{\partial b} db + \frac{\partial y}{\partial c} dc, \\ dz = \frac{\partial z}{\partial a} da + \frac{\partial z}{\partial b} db + \frac{\partial z}{\partial c} dc; \end{cases}$$

d'où

$$(4) \quad \begin{cases} D da = \frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} dx + \frac{\partial(zx)}{\partial(bc)} dy + \frac{\partial(xy)}{\partial(bc)} dz, \\ D db = \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} dx + \frac{\partial(zx)}{\partial(ca)} dy + \frac{\partial(xy)}{\partial(ca)} dz, \\ D dc = \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} dx + \frac{\partial(zx)}{\partial(ab)} dy + \frac{\partial(xy)}{\partial(ab)} dz, \end{cases}$$

et par suite

$$(5) \quad \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{1}{D} \frac{\partial(yz)}{\partial(bc)}, \quad \frac{\partial a}{\partial y} = \frac{1}{D} \frac{\partial(zx)}{\partial(bc)}, \quad \frac{\partial a}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{\partial(xy)}{\partial(bc)}.$$

Si donc on a une fonction H de x, y, z, t , elle est aussi fonction de a, b, c, t , et l'on a

$$(6) \quad \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{D} \frac{\partial H}{\partial a} \frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} + \frac{1}{D} \frac{\partial H}{\partial b} \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} + \frac{1}{D} \frac{\partial H}{\partial c} \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)}.$$

2. Soit, dans le champ a, b, c , une surface S séparant deux parties 1 et 2 où les x, y, z ont des expressions analytiques différentes : x_1, y_1, z_1 , d'un côté, x_2, y_2, z_2 de l'autre, mais telles que, au temps t , $x_1 = x_2, y_1 = y_2, z_1 = z_2$ sur la surface S . S sera une onde de choc si les dérivées premières de x, y, z , c'est-à-dire en somme la vitesse $\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial z}{\partial t}$ et la densité φ , sont discontinues à la traversée de S . Ce sera une onde ordinaire si la discontinuité se manifeste seulement dans les dérivées d'ordre supérieur, et nous supposons alors qu'elle se manifeste dans les dérivées secondes, en particulier dans les accélérations.

Désignons par l, m, n les cosinus directeurs de la normale à S menée de 2 vers 1. Les quantités

$$(7) \quad \begin{cases} L = l \frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} + m \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} + n \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)}, \\ M = l \frac{\partial(zx)}{\partial(bc)} + m \frac{\partial(zx)}{\partial(ca)} + n \frac{\partial(zx)}{\partial(ab)}, \\ N = l \frac{\partial(xy)}{\partial(bc)} + m \frac{\partial(xy)}{\partial(ca)} + n \frac{\partial(xy)}{\partial(ab)} \end{cases}$$

sont sans discontinuité à la traversée de S . Cela est évident pour les ondes ordinaires. Pour les ondes de choc, cela résulte du fait que, si l'on se déplace sur la surface S , les quantités $x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2$ restent nulles; on a donc

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial a} - \frac{\partial x_2}{\partial a} \right) da + \left(\frac{\partial x_1}{\partial b} - \frac{\partial x_2}{\partial b} \right) db + \left(\frac{\partial x_1}{\partial c} - \frac{\partial x_2}{\partial c} \right) dc = 0$$

pour tous les da, db, dc vérifiant

$$l da + m db + n dc = 0,$$

ce qui exige que

$$\frac{\frac{\partial x_1}{\partial a} - \frac{\partial x_2}{\partial a}}{l} = \frac{\frac{\partial x_1}{\partial b} - \frac{\partial x_2}{\partial b}}{m} = \frac{\frac{\partial x_1}{\partial c} - \frac{\partial x_2}{\partial c}}{n}.$$

De même

$$\frac{\frac{\partial y_1}{\partial a} - \frac{\partial y_2}{\partial a}}{l} = \frac{\frac{\partial y_1}{\partial b} - \frac{\partial y_2}{\partial b}}{m} = \frac{\frac{\partial y_1}{\partial c} - \frac{\partial y_2}{\partial c}}{n},$$

$$\frac{\frac{\partial z_1}{\partial a} - \frac{\partial z_2}{\partial a}}{l} = \frac{\frac{\partial z_1}{\partial b} - \frac{\partial z_2}{\partial b}}{m} = \frac{\frac{\partial z_1}{\partial c} - \frac{\partial z_2}{\partial c}}{n}.$$

De là on tire facilement

$$(8) \quad L_1 = L_2, \quad M_1 = M_2, \quad N_1 = N_2.$$

Les quantités L , M , N sont donc définies sans ambiguïté sur S .

Au temps t , les molécules animées du mouvement 1 et les molécules animées du mouvement 2 sont séparées par une surface Σ . Σ est la transformée de S aussi bien dans le changement de variables

$$x = x_1(a, b, c, t), \quad y = y_1(a, b, c, t), \quad z = z_1(a, b, c, t)$$

que dans le changement

$$x = x_2(a, b, c, t), \quad y = y_2(a, b, c, t), \quad z = z_2(a, b, c, t).$$

La normale à Σ menée de 2 vers 1 a pour cosinus directeurs λ , μ , ν . Les coordonnées a , b , c des points de S peuvent être exprimées en fonction de deux paramètres i , j , lesquels peuvent être choisis de telle sorte que, pour un observateur couché sur la normale l , m , n , les pieds dans 2, la tête dans 1, et observant le parallélogramme

$$(i, j)(i + di, j)(i + di, j + dj)(i, j + dj),$$

le sens défini par cette succession de sommets soit le sens direct. On a

alors, ds désignant la surface de ce parallélogramme,

$$l ds = \frac{\partial(bc)}{\partial(ij)} di dj,$$

$$m ds = \frac{\partial(ca)}{\partial(ij)} di dj,$$

$$n ds = \frac{\partial(ab)}{\partial(ij)} di dj.$$

La surface Σ peut être rapportée aux mêmes paramètres i, j . En vertu de l'impénétrabilité de la matière, la normale λ, μ, ν affectera la même disposition que la normale l, m, n par rapport au parallélogramme $(i, j)(i + di, j)(i + di, j + dj)(i, j + dj)$, dont la surface sera ici $d\sigma$. On aura donc

$$\lambda d\sigma = \frac{\partial(\gamma_1 z_1)}{\partial(bc)} di dj, \quad \mu d\sigma = \frac{\partial(z_1 x_1)}{\partial(bc)} di dj, \quad \nu d\sigma = \frac{\partial(x_1 y_1)}{\partial(bc)} di dj.$$

Mais on sait que

$$\frac{\partial(\gamma_1 z_1)}{\partial(ij)} = \frac{\partial(\gamma_1 z_1)}{\partial(bc)} \frac{\partial(bc)}{\partial(ij)} + \frac{\partial(\gamma_1 z_1)}{\partial(ca)} \frac{\partial(ca)}{\partial(ij)} + \frac{\partial(\gamma_1 z_1)}{\partial(ab)} \frac{\partial(ab)}{\partial(ij)}.$$

Donc

$$(9) \quad \begin{cases} \lambda d\sigma = L ds, \\ \mu d\sigma = M ds, \\ \nu d\sigma = N ds. \end{cases}$$

Par suite de l'impénétrabilité de la matière, ds et $d\sigma$ ne sont pas nuls; λ, μ, ν ne sont pas nuls à la fois; donc L, M, N ne sont pas nuls à la fois tous les trois.

A un déplacement da, db, dc situé sur S , c'est-à-dire vérifiant

$$(10) \quad l da + m db + n dc = 0,$$

correspond, par les formules (3) où l'on peut mettre indifféremment les indices 1 ou 2, un déplacement dx_1, dy_1, dz_1 (ou dx_2, dy_2, dz_2)

situé sur Σ , c'est-à-dire vérifiant

$$(11) \quad \lambda dx_1 + \mu dy_1 + \nu dz_1 = 0.$$

Or (10) peut s'écrire, par (9),

$$(12) \quad L dx_1 + M dy_1 + N dz_1 = 0.$$

Enfin des formules (9) nous pouvons tirer les suivantes :

$$(13) \quad \frac{\lambda}{L} = \frac{\mu}{M} = \frac{\nu}{N} = \frac{1}{\sqrt{L^2 + M^2 + N^2}} = \frac{\lambda L + \mu M + \nu N}{L^2 + M^2 + N^2}.$$

On a pris le signe + devant le radical, parce que les formules (9) montrent que λ et L ont le même signe.

Ces formules montrent que L , M , N ne sont pas nuls tous les trois à la fois.

3. Nous nous placerons dans l'hypothèse où le mouvement 2 se propage dans le mouvement 1, où il y a véritablement *onde persistante*. Il faut pour cela que ces deux mouvements soient, selon l'expression d'Hugoniot, *compatibles*; nous ne chercherons pas ici les conditions à remplir pour cela; nous supposerons simplement qu'elles sont remplies. Dès lors la surface S , qui sépare les régions 1 et 2, existe encore au temps $t + dt$, mais elle a, en général, changé de position et est venue en S' ; comme cas particulier, d'ailleurs, S' peut coïncider avec S ⁽¹⁾. La longueur bb' interceptée sur la normale l , m , n par S et S' sera désignée par dP ; dire que le mouvement 2 se propage dans 1, c'est dire que bb' est dans le sens positif, défini plus haut, de la normale l , m , n ; dP est donc toujours positif. Un petit cylindre de base ds sur S et de hauteur bb' aura pour volume $dP \cdot ds$.

Dans le champ des variables d'Euler, les molécules de la surface S sont au temps t sur une surface Σ et au temps $t + dt$ sur une sur-

(1) Avec ces définitions nous considérons les ondes stationnaires comme des cas particuliers des ondes qui se propagent. Ce sont des ondes à vitesse de propagation nulle.

face Σ_2 . Les molécules de la surface S' sont, au temps t , sur une surface Σ'_1 et, au temps $t + dt$, sur une surface Σ' .

Fig. 1.

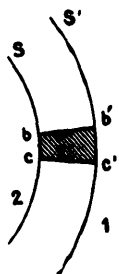
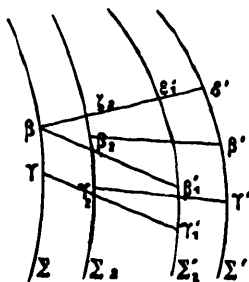


Fig. 2.



Soient $\beta\gamma\beta'\gamma'$ la position de $bcb'c'$ au temps t , $\beta_2\gamma_2\beta'_2\gamma'_2$ sa position au temps $t + dt$. Menons $\beta\delta'$ normal à Σ ; on peut regarder cette droite comme normale aux quatre surfaces Σ , Σ_2 , Σ'_1 , Σ' . Posons

$$\beta\delta' = d\Pi,$$

$$\beta\epsilon' = d\varpi_1,$$

$$\zeta_2\delta' = d\varpi_2.$$

$\frac{d\Pi}{dt}$ est la vitesse réelle de l'onde dans l'espace d'Euler; $\frac{d\varpi_1}{dt}$ est la vitesse de cette onde par rapport à la matière prise en un état initial qui serait l'état 1 à l'instant t ; $\frac{d\varpi_2}{dt}$ est la vitesse de cette onde par rapport à la matière prise dans un état initial qui serait l'état 2 à l'instant $t + dt$, soit à l'instant t . La direction positive des vecteurs $d\Pi$, $d\varpi_1$, $d\varpi_2$ est la direction λ , μ , ν , et, comme c'est 2 qui se propage dans 1, $d\varpi_1$ et $d\varpi_2$ sont positifs; $d\Pi$, au contraire, peut être de signe quelconque.

Le chemin $\beta\beta_2$ est évidemment $\overline{u_2 dt} + \overline{v_2 dt} + \overline{w_2 dt}$; le chemin $\beta'\beta'_2$ est $\overline{u_1 dt} + \overline{v_1 dt} + \overline{w_1 dt}$. Comme $\epsilon'\delta'$ est la projection sur la normale de $\beta'\beta'_2$ et que $\beta\zeta_2$ est celle de $\beta\beta_2$, on a

$$\epsilon'\delta' = (\lambda u_1 + \mu v_1 + \nu w_1) dt,$$

$$\beta\zeta_2 = (\lambda u_2 + \mu v_2 + \nu w_2) dt$$

et

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{d\Pi}{dt} = \frac{d\varpi_1}{dt} + \lambda u_1 + \mu v_1 + \nu w_1, \\ \frac{d\Pi}{dt} = \frac{d\varpi_2}{dt} + \lambda u_2 + \mu v_2 + \nu w_2. \end{cases}$$

Exprimons que la masse $bc b' c'$ ne change pas par le passage de l'onde. La masse dans l'état initial est $r dP ds$; dans l'état $\beta_1 \gamma_1 \beta'_1 \gamma'_1$, avant d'être traversée par l'onde, elle est $\rho_1 d\varpi_1 d\sigma$; dans l'état $\beta_2 \gamma_2 \beta'_2 \gamma'_2$, après le passage de l'onde, elle est $\rho_2 d\varpi_2 d\sigma$. Donc

$$r dP ds = \rho_1 d\varpi_1 d\sigma = \rho_2 d\varpi_2 d\sigma,$$

ce qui donne, en tenant compte de (9), (13),

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{d\varpi_1}{dt} = \frac{r}{\rho_1} \frac{dP}{dt} \frac{1}{\sqrt{L^2 + M^2 + N^2}}, \\ \frac{d\varpi_2}{dt} = \frac{r}{\rho_2} \frac{dP}{dt} \frac{1}{\sqrt{L^2 + M^2 + N^2}}. \end{cases}$$

$\frac{d\varpi_1}{dt}$ et $\frac{d\varpi_2}{dt}$ ne sont inégaux que dans le cas des ondes de choc. Mais, même inégaux, ils doivent être tels que, en portant les valeurs (15) dans (14), on obtienne la même valeur pour $\frac{d\Pi}{dt}$. D'où la condition

$$(16) \quad r \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \frac{dP}{dt} = L(u_2 - u_1) + M(v_2 - v_1) + N(w_2 - w_1),$$

qui peut, en somme, remplacer la seconde équation (15) et qui, par conséquent, exprime que la masse du parallélépipède $bc b' c'$ ne varie pas à la traversée de l'onde. Cette condition joue le rôle d'équation de continuité dans le problème des ondes de choc.

§ 2. — Equations thermodynamiques.

4. Soit un mélange formé de gaz qui peuvent se combiner entre eux, par exemple d'hydrogène et d'oxygène. Nous supposons la diffusion négligeable, de sorte qu'un élément de masse dm contient

toujours la même matière, mais avec une composition variable. Cette composition est définie par une variable α ; c'est, par exemple, dans le cas que nous venons de citer, le rapport de la masse de vapeur d'eau formée à la quantité totale possible de cette vapeur. La densité ρ et la température absolue T suffisent avec α pour fixer l'état de l'élément dm .

NOUS SUPPOSERONS NÉGLIGEABLE LA RÉSISTANCE A LA DILATATION, A LA COMPRESSION, A LA DÉFORMATION DES ÉLÉMENTS FLUIDES, C'EST-À-DIRE EN UN MOT LA VISCOSITÉ RELATIVE A LA VARIABLE ρ . Dans ces conditions la pression en un point p est bien définie et est reliée à ρ , α , T par l'équation de compressibilité

$$(17) \quad p = f(\rho, \alpha, T).$$

L'application à un parallélépipède infiniment petit du théorème des quantités de mouvement, qui est vrai en Thermodynamique comme en Mécanique classique, donne, comme on sait, les équations

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = X - j_x,$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = Y - j_y,$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} = Z - j_z,$$

$\bar{X} + \bar{Y} + \bar{Z}$ étant l'accélération due à la force active agissant sur l'élément de masse dm et $\bar{j}_x + \bar{j}_y + \bar{j}_z$ l'accélération de cet élément. Ces équations sont rapportées au champ des variables d'Euler; dans celui des variables de Lagrange, elles se transforment, par (2), (6), en

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{\partial(\gamma z)}{\partial(bc)} \frac{\partial p}{\partial a} + \frac{\partial(\gamma z)}{\partial(ca)} \frac{\partial p}{\partial b} + \frac{\partial(\gamma z)}{\partial(ab)} \frac{\partial p}{\partial c} = r \left(X - \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \right), \\ \frac{\partial(zx)}{\partial(bc)} \frac{\partial p}{\partial a} + \frac{\partial(zx)}{\partial(ca)} \frac{\partial p}{\partial b} + \frac{\partial(zx)}{\partial(ab)} \frac{\partial p}{\partial c} = r \left(Y - \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \right), \\ \frac{\partial(xy)}{\partial(bc)} \frac{\partial p}{\partial a} + \frac{\partial(xy)}{\partial(ca)} \frac{\partial p}{\partial b} + \frac{\partial(xy)}{\partial(ab)} \frac{\partial p}{\partial c} = r \left(Z - \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \right). \end{cases}$$

D'autre part, étant données ρ et T , les lois de la dissociation apprennent qu'il y a une valeur pour α qui correspond à l'équilibre,

Mais nous ne supposons pas que le milieu est toujours en équilibre chimique; les réactions mettent un certain temps à se produire et nous ne négligerons pas ce phénomène de la *viscosité relative à la variable α* . NOUS ADMETTRONS QUE LA VITESSE DE LA RÉACTION EST, A CHAQUE INSTANT, DÉTERMINÉE PAR L'ÉTAT α , ρ , T DE LA PARTICULE. α étant une fonction des variables a , b , c , t de Lagrange, on écrira donc, en désignant par η une quantité *positive* qui ne peut pas devenir nulle et dont nous verrons plus loin l'usage,

$$(19) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \eta g(\rho, \alpha, T).$$

Cette hypothèse toutefois n'est pas nécessaire, et il se pourrait que g contînt aussi $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ et $\frac{\partial T}{\partial t}$. Nous croyons toutefois que les faits autorisent suffisamment à l'adopter, au moins à titre de première approximation. Nous le ferons donc.

Les états d'équilibre chimique sont caractérisés par le fait que $\frac{\partial x}{\partial t} y$ est nul, de sorte qu'ils vérifient l'équation

$$g(\rho, \alpha, T) = 0$$

qui est la *loi de la dissociation* et qui représente, dans l'espace des ρ , α , T , une surface, la surface des équilibres vrais, ou, selon l'expression de Gibbs, la surface d'énergie dissipée.

Les fonctions x , y , z , ρ , α , T de a , b , c , t sont six fonctions reliées par les cinq équations (2), (18), (19). On sait qu'il faut, pour les déterminer, une 6^e relation, la *relation supplémentaire*. Celle-ci peut être très variable suivant la manière dont se fait le mouvement. L'hypothèse la plus voisine de la réalité consiste à supposer que la chaleur se propage au sein de la masse fluide par simple conductibilité. On obtient alors une relation supplémentaire de forme assez compliquée (1) qu'il est inutile d'écrire ici, car nous ne l'utiliserons pas.

Comme cas particulier, il convient de signaler celui où le fluide a

(1) Kirchhoff a donné cette relation même pour le cas où le fluide est visqueux (*Thorie der Wärme*, p. 118).

une conductibilité infinie et est en contact avec une source à température constante. Dans ces conditions la température de chaque élément fluide reste elle-même constante et la relation supplémentaire est

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0.$$

Un autre cas particulier est plus intéressant pour la théorie des explosions; c'est celui où le coefficient de conductibilité est assez faible pour que chaque élément dm de la masse fluide subisse des transformations sensiblement adiabatiques. Voyons ce qu'est la relation supplémentaire dans ce cas.

La quantité de chaleur absorbée par l'élément dm dans une transformation $\frac{\partial p}{\partial t} dt$, $\frac{\partial \alpha}{\partial t} dt$, $\frac{\partial T}{\partial t} dt$ est $dm \left(r_p \frac{\partial p}{\partial t} + r_\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial t} + c \frac{\partial T}{\partial t} \right) dt$. Les quantités r_p , r_α , c sont, en général, fonctions de α , p , T , $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$, $\frac{\partial p}{\partial t}$, $\frac{\partial T}{\partial t}$.

NOUS SUPPOSERONS QU'ELLES NE DÉPENDENT PAS DE $\frac{\partial p}{\partial t}$ NI DE $\frac{\partial T}{\partial t}$, ce qui correspond assez bien à l'idée que l'expérience donne de la température et d'une densité sans viscosité. Dès lors (19) permet de les exprimer en fonction de p , α , T seulement.

Si les transformations de chaque élément dm sont adiabatiques, on a :

$$(20) \quad r_p \frac{\partial p}{\partial t} + r_\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial t} + c \frac{\partial T}{\partial t} = 0.$$

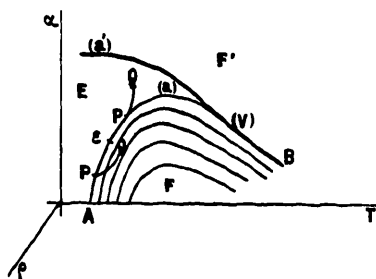
(2), (17), (18), (19) et (20) sont les équations du problème des explosions au sein des gaz.

§ (1). Mais, en posant l'équation (19), nous avons supposé implicitement qu'il n'y avait pas de frottement chimique, au sens que M. Duhem donne à ce mot. Supposons au contraire maintenant que les mélanges explosifs en présentent. Il est alors faux de dire que, pour p

(1) Cet article et le suivant ne sont que le résumé des principes de la théorie des explosions de M. Duhem (*Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques*).

et T donnés, il y a une valeur de α qui correspond à l'équilibre; il y en a en réalité une infinité, comprise entre deux limites a et a' . Ces deux limites sont deux fonctions de ρ , T et l'on peut les représenter, dans l'espace des ρ , α , T , par deux surfaces (a) et (a') qui comprennent entre elles tout un ensemble d'états E pour lesquels l'équilibre est assuré. Tout porte à croire qu'aux hautes températures le frottement chimique tend vers zéro; les deux surfaces (a) et (a') tendent donc à se rapprocher indéfiniment, de sorte que, pour T suffisamment grand, elles n'en forment plus, pour l'expérimentateur, qu'une seule, la surface (V) des équilibres véritables. La région E est la *région des faux équilibres* et (a) et (a') sont les *surfaces des faux équilibres limites*.

Fig. 3.



Les états ρ , α , T représentés par des points des régions F et F' ne sont pas des états d'équilibre. Dans la région F , α tend à croître, $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ est positif; dans F' , il décroît, $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ est négatif; la première sera dite *région de combinaison*, la seconde *région de décomposition* ⁽¹⁾. Dans l'étude des explosions, les fluides que nous considérerons ne passeront jamais de l'une à l'autre de ces régions. Bornons-nous donc, par exemple, à la région F ; on peut écrire pour elle une équation de la forme (19);

(1) Ces dénominations ne sont choisies que pour fixer les idées. En réalité la variable α peut parfaitement être prise de telle sorte que $\frac{\partial \alpha}{\partial t} > 0$ marque une décomposition, $\frac{\partial \alpha}{\partial t} < 0$ une combinaison.

seulement la surface

$$g(\rho, \alpha, t) = 0$$

est ici la surface des faux équilibres limites (α) au lieu d'être celle des équilibres véritables. g est d'ailleurs positif dans toute la région F.

On voit donc que l'existence des faux équilibres ne modifie pas les équations (2), (17), (18), (19), (20) qui restent toujours, à condition qu'on les interprète convenablement, les équations du problème.

6. Les réactions explosives sont toutes *exothermiques*, c'est un fait. On peut toujours supposer la variable α choisie de telle sorte que la réaction exothermique soit caractérisée par $\frac{\partial x}{\partial t} > 0$ (1). On a alors

$$(21) \quad r_{\alpha} < 0.$$

Dans la figure 3 les surfaces (α), (α'), (V) sont représentées par leurs sections par un plan $\rho = \text{const.}$ Les lois du déplacement de l'équilibre apprennent que la ligne section de (V) s'abaisse quand T augmente. Quant aux lignes sections de (α) et (α'), l'expérience indique pour elles une allure analogue à celle qui est tracée (2) : de gauche à droite, (α') descend toujours, (α), au contraire, commence par monter puis descend.

Soit l'équation (19) relative à la région F où $\frac{\partial x}{\partial t}$ est positif. Attribbons successivement à $\frac{\partial x}{\partial t}$ toutes les valeurs positives; (19) représente alors une famille de *surfaces d'égale vitesse* tracées dans F et indiquées sur la figure 3 par leurs sections par le plan $\rho = \text{const.}$

Prenons un état de faux équilibre limite, au point P sur (α), et imaginons qu'il se produise à partir de cet état une réaction adiabata-

(1) Voir la note 1 de la page précédente.

(2) PÉLABON, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXIV, 1897, p. 35; JOURNIAUX, *Action des hydracides halogénés sur l'argent et réactions inverses* (Thèse de doctorat, 1901); HÉLIER, *Recherches sur les combinaisons gazeuses* (Thèse de doctorat, 1896, ou encore *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. X, 1897, p. 521 et t. XI, 1897, p. 78).

tique :

$$(20) \quad r_p \frac{\partial p}{\partial t} + r_\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial t} + c \frac{\partial T}{\partial t} = 0.$$

Cela n'est possible que si la modification $d\rho$, $d\alpha$, dT fait pénétrer le point représentatif dans la région F où $g > 0$, c'est-à-dire, puisque $g = 0$ en P, si

$$\frac{\partial g}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} > 0.$$

Éliminons $\frac{\partial T}{\partial t}$ entre ces deux dernières relations; il vient, pour la condition de possibilité d'une réaction adiabatique,

$$(22) \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} \right) \frac{\partial p}{\partial t} > \left(\frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial \alpha}{\partial t}.$$

En particulier, pour qu'une combinaison adiabatique à volume constant ($\frac{\partial p}{\partial t} = 0$) soit possible, il faut, puisque $\frac{\partial \alpha}{\partial t} > 0$, que l'on ait

$$(23) \quad \frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial \alpha} < 0.$$

Une telle réaction est représentée, dans le plan des α , T, par une courbe PQ qui monte de gauche à droite : son coefficient angulaire est, en effet, par (20), $-\frac{c}{r_\alpha}$ et il est positif en vertu de (21) et du *postulat de Helmholtz* ($c > 0$). La ligne (a) de la figure 3 [section de la surface (α) par un plan $p = \text{const.}$] se partage alors en arcs différents, caractérisés par le fait que PQ pénètre ou ne pénètre pas à l'intérieur de F. Avec les formes habituelles des surfaces de faux équilibres limites, il est probable qu'il y a au plus deux arcs différents A ϵ et ϵ B, limités par un point ϵ .

Si P est sur l'arc A ϵ , pour lequel (23) est vérifiée, une réaction adiabatique à volume constant est possible à partir de P; une telle réaction, si elle commence, se continue. Au contraire, dans le cas où P est sur l'arc ϵ B, pour lequel (23) est renversée, si l'on suppose qu'une circonstance accidentelle (échauffement, compression, etc.) trouble légèrement l'équilibre et fasse pénétrer le point représentatif dans la ré-

gion F, si l'on suppose ensuite que, cette circonstance disparaissant, le volume reste constant et les échanges de chaleur avec l'extérieur nuls, la réaction adiabatique à volume constant qui suivra la perturbation ramènera le corps sur la surface des faux équilibres limites. Sur Aε le faux équilibre limite est *instable*; il est *stable* sur εB.

Nous appellerons, avec M. Duhem, *réaction explosive* une réaction dont la vitesse va en croissant. Quand P est sur Aε, la courbe PQ, pénétrant dans F, coupe, *au moins à son début*, des surfaces d'égale vitesse de réaction correspondant à des vitesses de plus en plus fortes; la réaction adiabatique, à volume constant, représentée par PQ, commence donc par être *explosive*. Il en est de même de toutes les transformations adiabatiques vérifiant (22). Ces transformations peuvent, en un même point P, être telles que $\frac{\partial p}{\partial t}$ y soit positif ou négatif, mais cela ne veut pas dire que $\frac{\partial p}{\partial t}$ y puisse avoir une valeur quelconque. En effet, nous sommes sur Aε, donc (23) est vérifiée; supposons en outre, pour fixer les idées, que l'on ait

$$(24) \quad \frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} > 0.$$

Toutes les réactions avec $\frac{\partial p}{\partial t} > 0$ seront alors possibles et explosives, au moins à leur début; au contraire les réactions avec $\frac{\partial p}{\partial t} < 0$ ne le seront que si

$$\left| \frac{\partial p}{\partial t} \right| < \frac{\frac{\partial g}{\partial \alpha} - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T}}{\frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T}},$$

ce qui exige que $\left| \frac{\partial p}{\partial t} \right|$ commence par être très petit, comme fait $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$.

Il y a donc, à partir de P, des réactions adiabatiques explosives et non explosives; *mais la réaction adiabatique à volume constant est explosive*; nous dirons alors que le corps en un point P de l'arc Aε est explosif. Le mot *corps explosif* prend ainsi une signification précise qu'il n'avait pas jusqu'ici.

Quand P est sur l'arc εB le corps n'est pas explosif. Il n'y en a pas

moins certaines réactions issues de P qui sont explosives. Prenons, par exemple, les réactions adiabatiques; elles seront possibles et explosives, *au moins à leur début*, si (22) est vérifiée. Sur εB on a

$$\frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial x} > 0.$$

Plaçons-nous encore dans l'hypothèse (24). Dès lors (22) ne sera vérifiée pour aucune transformation où $\frac{\partial p}{\partial t}$ sera négatif; elle le sera au contraire pour certaines transformations s'effectuant avec $\frac{\partial p}{\partial t} > 0$, notamment toutes les fois que $\frac{\partial p}{\partial t}$ ne sera pas très petit.

Toutes ces conclusions seraient renversées si, au lieu de (24), on avait

$$\frac{\partial g}{\partial p} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} < 0.$$

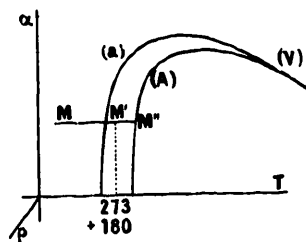
Que signifie donc la condition (24)? A partir du point P, comprimons adiabatiquement le fluide; au commencement de l'opération, α ne varie pas, et, suivant la forme de (a), le point représentatif pénètre dans F ou dans E; dans le premier cas la compression provoquera la combinaison chimique; elle ne provoquera rien dans le second. Si $\frac{\partial g}{\partial p} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T}$ est positif, on est dans le premier cas, une compression provoque la combinaison, une dilatation au contraire ne détermine aucune variation de α .

7. Plusieurs auteurs contestent l'existence du frottement chimique. Remarquant que le mélange $H^2 + O$, pour ne citer qu'un exemple, brûle lentement dès 180° tandis qu'il ne s'enflamme que vers 555° , ils estiment que les faux équilibres ne sont que des équilibres apparents, nous paraissant tels parce que la réaction chimique s'y accomplit avec une lenteur extrême. Dans cette manière de voir, les surfaces (a) et (a') n'existent pas : il n'y a pas, en dehors de la surface des équilibres véritables, de surfaces de vitesse nulle. Il semble, si l'on adopte ces idées, qu'il n'y ait rien à retenir des considérations des articles 5 et 6.

Mais, pour les corps qui donnent lieu au phénomène de l'onde ex-

plosive, il se présente une circonstance qui rétablit tout l'intérêt de ces considérations et grâce à laquelle *la notion de frottement chimique n'est pas essentielle à notre théorie*. Prenons un mélange d'hydrogène, d'oxygène et de vapeur d'eau à la température ordinaire, au point M (fig. 4). Élevons sa température à volume constant. A 180° (point M'), on observe qu'il brûle lentement; si les faux équi-

Fig. 4.

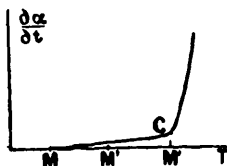


libres n'existent pas, cette observation n'a rien de surprenant; si les faux équilibres existent, elle prouve simplement que la surface (a) a été traversée entre M et M'. Chauffons encore. « Lorsque la température à laquelle on porte le mélange — nous citons ici MM. Mallard et Le Chatelier ⁽¹⁾ — atteint un certain chiffre déterminé, il se produit, dans toute la masse, une combustion soudaine qu'accompagnent des phénomènes de lumière et d'expansion. Ce mode de combustion, bien connu de tout le monde, a reçu le nom d'*inflammation* et la température nécessaire pour qu'il se produise est la température d'inflammation. » En somme, la vitesse de la réaction reste d'abord, pendant le parcours M'M'', très faible et insensible aux moyens ordinaires d'observation; puis très rapidement, aux environs d'un point M'', elle prend des valeurs beaucoup plus grandes. Le point M'' n'est pas rigoureusement déterminé, mais l'expérience montre qu'il l'est assez bien; pour le mélange $H^2 + O$ il est aux environs de 555°. Portons en abscisses les températures, en ordonnées les vitesses de réaction; on obtient une courbe ayant l'allure de la figure 5; la température d'inflammation est l'abscisse du coude C, suffisamment bien déterminée pour l'expérimentateur. Nous sommes ainsi conduits à admettre qu'il y a une zone très étroite (A) (fig. 4), pra-

(¹) *Loc. cit.*, p. 276.

tiquement *une surface*, limitant deux régions, l'une où la vitesse de réaction est insensible aux moyens ordinaires d'observation et *peut même être considérée comme nulle toutes les fois qu'on étudie des*

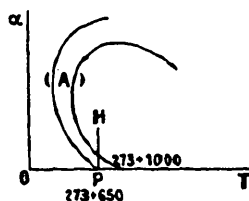
Fig. 5.



phénomènes qui ne durent pas un temps trop long, l'autre, au contraire, où cette vitesse est assez grande.

La zone (A) n'a pas la même étroitesse pour tous les corps, de sorte que la température d'inflammation n'est pas toujours déterminée avec la même précision. C'est ainsi que, pour les mélanges de formène et d'oxygène, celle-ci paraît un peu flottante. Le phénomène du *retard à l'inflammation* ⁽¹⁾ semble montrer que la zone (A) est, dans ce cas, assez large et limitée par deux surfaces coupant l'axe OT respectivement à $273^{\circ} + 650^{\circ}$ et à $273^{\circ} + 1000^{\circ}$, et affectant l'allure de la figure 6. Dès 650° la réaction se produit avec une vitesse assez notable

Fig. 6.



et, au fur et à mesure que la combustion se fait (ligne PH), la vitesse croît pour devenir très grande au bout d'une dizaine de secondes. A 1000° , au contraire, la réaction est presque instantanée. Dans l'étude de l'onde explosive, où une durée de 10 secondes constitue un espace de temps énorme, ce serait vers 1000° qu'il faudrait placer la température d'inflammation; quand on s'occupe au contraire des questions de

(1) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 291.

sécurité dans les mines à grison, il faut l'abaisser à 650°. On voit qu'il semble que, même dans ce cas, on puisse concevoir une surface (A), à condition toutefois de changer cette surface suivant le problème qu'on étudie.

Quoi qu'il en soit, prenons les cas où une telle surface (A) est assez bien définie. Elle est évidemment une surface d'égale vitesse et l'on peut lui appliquer tout ce qui a été dit plus haut pour (a) : ainsi (A) vient *probablement* se confondre aux hautes températures avec (V) et avec (a) si (a) existe; *ainsi encore* (A) *peut se partager en arcs explosifs et arcs non explosifs*. Il suffit donc, pour pouvoir conserver ce qui a été dit aux articles 5 et 6, même dans le cas où les faux équilibres n'existent pas, de désigner par (a) la surface (A), c'est-à-dire de considérer (a) non plus comme une surface de vitesse nulle, *mais comme une surface à partir de laquelle la vitesse commence à être sensible*. Une telle surface peut exister aussi bien si la théorie du frottement chimique est fausse que si elle est vraie et, dans ce dernier cas, elle ne coïncide pas forcément avec la surface des faux équilibres limites. Grâce à cette convention, il nous sera permis d'employer dans tout ce qui va suivre le langage de la théorie des faux équilibres; c'est ce que nous ferons et nous continuerons à désigner la surface (a) par la dénomination de *surface des faux équilibres limites*, bien qu'à partir de maintenant elle soit pour nous celle à partir de laquelle la vitesse de réaction devient sensible. Comme la surface (a) ainsi comprise est plus ou moins bien déterminée suivant les cas, nos raisonnements seront, suivant les cas, une approximation plus ou moins satisfaisante de la réalité.

8. Il suffit, pour que l'approximation soit légitime, qu'à partir de (a) la vitesse devienne assez vite assez grande. Mais souvent, elle fait plus; elle devient *très vite très grande*. Ceci nous conduit à une définition QUI EST, A LA VÉRITÉ, UNE VÉRITABLE HYPOTHÈSE, CAR ELLE EST UNE INTERPRÉTATION DES FAITS, la définition des corps à *réaction vive*.

Il est certain que la réaction PQ (*fig. 3*), quand sa courbe représentative pénètre dans F', est d'autant plus accélérée que les surfaces d'égale vitesse de réaction sont plus resserrées. Nous dirons qu'un corps est à *réaction vive* quand les surfaces d'égale vitesse de réac-

tion y relatives sont très voisines les unes des autres et de (a) [ou de (A) que nous ne distinguons plus de (a) comme il vient d'être dit]. Précisons. Déplaçons-nous d'une très petite quantité θ à partir de (a) sur la normale à (a) vers l'intérieur de F ; nous admettons que nous traversons alors une très grande quantité de surfaces et que nous arrivons très vite sur celles qui correspondent à des $\frac{\partial x}{\partial t}$ énormes. Nous pouvons toujours trouver, pour représenter la surface (a) , une équation dont le premier membre reste *très petit* et positif quand on s'écarte de la quantité très petite θ de la surface (a) , et l'on peut évidemment supposer que cette équation n'est autre que $g(\rho, \alpha, T) = 0$; la quantité η devra être alors, dans la zone θ , une quantité très grande, très grande même par rapport aux valeurs prises par $\frac{\partial x}{\partial t}$ dans cette zone. Dès lors, on peut considérer à titre d'approximation que tous les points de la zone θ vérifient à peu près l'équation $g(\rho, \alpha, T) = 0$.

Recommençons, dans le cas des corps à réaction vive, la discussion de l'article 6. Prenons d'abord P sur l'arc ϵB où

$$\frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial \alpha} > 0;$$

supposons, pour fixer les idées,

$$(24) \quad \frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{r_\rho}{c} \frac{\partial g}{\partial T} > 0,$$

et considérons une réaction adiabatique PQ pénétrant dans F , à partir de P . La condition (22) qui exprime que la réaction PQ pénètre ainsi du côté des $\frac{\partial x}{\partial t}$ croissants, s'écrit

$$(25) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} > \frac{\frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial \alpha}}{\frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{r_\rho}{c} \frac{\partial g}{\partial T}} \frac{\partial x}{\partial t},$$

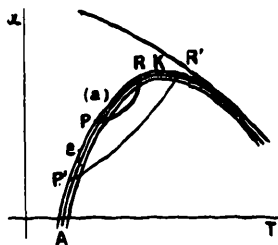
et le coefficient de $\frac{\partial x}{\partial t}$ y est positif. Mais la démonstration de cette inégalité, donnée pour la surface (a) , s'applique à toutes les surfaces d'égale vitesse de la zone θ ; cette relation exprime donc la condition que doit remplir en un point de la zone θ une transformation adiab-

tique pour traverser dans le sens des $\frac{\partial x}{\partial t}$ croissants la surface d'égale vitesse passant par ce point ou, en un mot, pour être *explosive* en ce point. D'une surface à l'autre, le coefficient de $\frac{\partial x}{\partial t}$ peut varier, mais on peut admettre qu'il varie peu dans la zone θ , qu'en tous cas il ne tend pas vers zéro. Mais, au fur et à mesure qu'on applique (25) à des surfaces de plus en plus éloignées de (a) , $\frac{\partial x}{\partial t}$ est de plus en plus grand; il devient même très considérable avant qu'on ait traversé toute la zone θ . A moins donc que $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ ne soit énorme, on rencontrera, avant la fin de cette zone, un point pour lequel (25) ne sera plus vérifiée, pour lequel la réaction PQ cessera d'être explosive, ce qui revient à dire que le point représentatif ne traversera pas la zone θ ou, encore, que l'état du fluide pourra toujours être considéré comme vérifiant approximativement l'équation

$$g(\rho, \alpha, T) = 0.$$

Le point représentatif ne peut s'éloigner sensiblement de la surface $g = 0$ que lorsque $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ est très grand; on a alors une modification PR (fig. 7) ramenant le corps en R sur (a) et produisant une variation

Fig. 7.



très rapide de ρ , de T et de α : nous considérons (c'est une hypothèse) que les vitesses $\frac{\partial x}{\partial t}$ des corps à réaction vive sont assez grandes pour qu'un tel phénomène ne puisse se produire que dans une quasi-onde de choc (voir Chap. III, § 5).

Si l'on part d'un point P' situé sur $A\epsilon$, le point représentatif peut

quitter la surface $g = 0$ sans que $\frac{\partial p}{\partial t}$ soit grand. Par exemple $\frac{\partial p}{\partial t}$ étant nul (volume constant), on peut avoir la réaction adiabatique P'R' au cours de laquelle α et T varient excessivement vite, presque instantanément. De là la conséquence suivante. Chauffons notre corps à volume constant jusqu'en P'; arrivés en P', la réaction chimique s'amorce et se fait tellement vite qu'elle peut être considérée comme adiabatique sans qu'il soit nécessaire de prendre de précautions pour isoler calorifiquement le corps. Cette conséquence paraît bien d'accord avec ce que l'expérience apprend sur les corps violemment explosifs.

Ainsi, pour les corps à réaction vive, toutes les réactions adiabatiques ou bien sont pratiquement instantanées ou bien sont telles que les p , α , T du corps vérifient toujours l'équation

$$(26) \quad g(p, \alpha, T) = 0.$$

Il est bien évident que ce résultat, démontré pour les combustions adiabatiques, s'étend à toute espèce de transformations, soumises à n'importe quelle relation supplémentaire. En effet, de deux choses l'une, ou bien la combustion est telle que son point représentatif ne sort pas de la zone θ , et alors elle se fait en vérifiant (26), ou bien ce point pénètre dans la région F et alors, PAR NOS HYPOTHÈSES, la vitesse $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ est si grande qu'on peut la considérer comme instantanée.

En particulier, à partir de l'arc A ϵ , toutes les combustions adiabatiques, sauf une petite proportion de celles où $\frac{\partial p}{\partial t}$ est négatif, sont instantanées. Mais il peut y avoir des combustions laissant le corps sur la surface $g = 0$. Celles où la conductibilité jouera un rôle très notable seront certainement de celles-là; en effet, prenons le cas limite de la conductibilité infinie et des transformations isothermes se faisant à p constant; avec la forme adoptée pour la surface (a), on voit que de telles transformations, bien loin de faire pénétrer le point représentatif dans la région F, tendent à le faire entrer dans E; en d'autres termes la combustion tend à s'arrêter sur la surface $g = 0$ (¹).

(¹) M. Hélier a pu, en le refroidissant avec assez d'énergie, maintenir un mélange d'hydrogène et d'oxygène à 825° sans qu'il se produise d'explosion (*Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. X, 1897, p. 539).

Ainsi donc nous pouvons dire que, pour les corps à réaction vive, TOUTES LES RÉACTIONS ou bien sont pratiquement instantanées, ou bien vérifient toujours l'équation (26).

Cette dernière propriété a été prise par M. Duhem comme hypothèse fondamentale dans ses études sur l'onde explosive (¹). Ce qui précède montre qu'elle se rattache très facilement à la violence des explosions. Nous dirons qu'un corps à réaction vive brûle soit instantanément, soit suivant la loi de M. Duhem.

Revenons au cas particulier des combustions adiabatiques, à partir de l'arc ϵB . Toutes ces transformations sont, dans le cas où $\frac{\partial g}{\partial T} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} > 0$, des réactions avec $\frac{\partial p}{\partial t} > 0$; dans le cas où $\frac{\partial g}{\partial p} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} < 0$, des réactions avec $\frac{\partial p}{\partial t} < 0$. Il se peut très bien que, pour un même explosif, l'arc ϵB se divise en plusieurs parties pour lesquelles ce soit tantôt l'un, tantôt l'autre cas qui se présente (²).

9. Dans les combustions adiabatiques se faisant suivant la loi de M. Duhem, nous avons à la fois

$$(20) \quad r_p d\varphi + r_\alpha d\alpha + c dT = 0,$$

$$(26) \quad g(\varphi, \alpha, T) = 0.$$

(26) permet d'exprimer φ et $d\varphi$ en fonction de α , T , $d\alpha$, dT . En portant dans (20), on a une équation différentielle à deux variables, qui admet toujours un facteur intégrant. La résolution de cette équation permet donc d'exprimer α en fonction de T et l'on peut dire que, dans les réactions qui nous occupent, le degré de combinaison est fonction de la seule température.

(¹) *Théorie thermodynamique, etc.*, p. 172. — *Mécanique chimique*, t. I, p. 283.

(²) Dans l'exposé que M. Duhem a donné de sa théorie, il a fait quelques hypothèses particulières aux termes desquelles, K étant le sommet de la courbe (α) (fig. 7), l'arc ϵK correspond aux combustions avec $\frac{\partial p}{\partial t} > 0$ et l'arc KB aux combustions avec $\frac{\partial p}{\partial t} < 0$.

Cette propriété a été prise par Robin pour définition des *réactions explosives* ⁽¹⁾. Il ne nous paraît pas qu'elle traduise assez immédiatement pour pouvoir jouer ce rôle la notion que l'expérience nous donne de ces réactions, et nous croyons préférable de la justifier par les considérations qui précèdent. En suivant cette voie, nous ne renonçons nullement, on l'a vu, au principal avantage de la méthode de Robin qui est d'affranchir la théorie des hypothèses trop étroites relatives au frottement chimique. D'autre part, nous pouvons conserver la définition si heureuse donnée par M. Duhem des réactions explosives. Nous sommes obligés, il est vrai, de distinguer entre les corps explosifs ordinaires et les corps explosifs à réaction vive; mais c'est, à notre avis, un véritable avantage : on sait, en effet, que les réactions chimiques ne se propagent avec les grandes vitesses mises en évidence par les expériences de MM. Berthelot et Vieille que dans les mélanges très violents. Il est loisible d'ailleurs au lecteur, s'il ne partage pas notre avis sur ce point, de laisser de côté les préliminaires par où nous parvenons à la définition de Robin et de partir de cette définition pour lire ce que nous dirons des mouvements adiabatiques des corps à réaction vive.

Une remarque est importante pour finir. La relation entre α et T que nous obtenons par la résolution des deux équations (20) et (26) dépend, (20) étant une équation différentielle, de l'état initial du corps. Dans un système gazeux formé d'éléments pris en des états initiaux différents, la forme de cette relation varie d'un élément à l'autre.

10*. Les équations (17), (18), (19), (20), la relation (19) étant parfois remplacée, comme on vient de le voir, par (26), sont les équations thermodynamiques du problème des explosions. Elles ont été posées pour la première fois par M. Duhem ⁽²⁾. Mais ce savant n'a pas suivi tout à fait, pour les établir, la méthode que nous avons adoptée. Il a fait intervenir dans sa théorie la notion de potentiel interne. La démonstration de l'existence du potentiel interne soulève les difficultés

(1) *Thermodynamique générale*, p. 206.

(2) *Théorie thermodynamique, etc.*, p. 186 du tirage à part. — *Traité de Mécanique chimique*, t. I, p. 280.

relatives aux modifications virtuelles ou aux corps témoins de Robin, difficultés déjà assez sérieuses en l'absence du frottement chimique, plus graves encore quand ce phénomène apparaît. C'est pourquoi il nous a paru utile de montrer, en suivant avec plus ou moins de fidélité les indications de Robin, comment on peut obtenir les équations fondamentales du problème, sans parler de potentiel interne, en faisant appel aux idées les plus simples. Cette méthode a l'avantage de faire voir, comme nous l'annoncions dans notre avant-propos, en quoi la théorie de M. Duhem est indépendante de certaines de ses hypothèses fondamentales.

Montrons, au contraire, maintenant comment la notion de potentiel interne permet d'écrire nos équations et les indications nouvelles qu'elle apporte.

Un élément de masse dm a un potentiel interne $\mathcal{F}(\rho, \alpha, T) dm$. Le potentiel de la masse totale du gaz sera

$$\int \mathcal{F}(\rho, \alpha, T) dm$$

s'il ne s'exerce aucune action entre les divers éléments (¹). Chaque élément dm a une viscosité interne; nous négligerons celle qui correspond à la compression, à la dilatation, à la déformation et nous ne supposerons sensible que celle qui se rapporte à la variable α dont le travail virtuel est $\varphi dm \delta\alpha$. En général, à la variable α correspond même un frottement chimique; nous comprendrons le coefficient de frottement avec celui de viscosité dans φ ; il n'y aura de ce chef aucune difficulté *tant qu'on se bornera à étudier des réactions toutes de même sens*, car φ conservera alors toujours la même forme. Si l'on s'occupe des réactions où $\frac{\partial \alpha}{\partial t} > 0$, φ est *négligé*. Les équations du mouvement s'obtiennent en écrivant :

$$(27) \int \delta_T \mathcal{F} dm - \int [(X - j_x) \delta x + (Y - j_y) \delta y + (Z - j_z) \delta z] dm - \int \varphi \delta \alpha dm = 0,$$

(¹) Il serait très facile de traiter de même le cas où il y aurait des actions entre les éléments. Mais, cette complication n'étant pas intéressante pour la théorie des explosions, nous la laisserons de côté.

le symbole δ_r marquant une différenciation effectuée en laissant constante la température de chaque élément. Le champ des intégrales de (27) est un champ de variables de Lagrange, c'est-à-dire de coordonnées initiales des molécules, mais *on prendra comme état initial l'état actuel à l'instant t* . Nous avons d'ailleurs laissé de côté les forces qui peuvent agir à la périphérie de la masse fluide; elles ne figurent que dans des intégrales de surface qui n'interviennent que dans les équations aux limites dont nous ne nous occuperons pas ici.

Si l'on remarque que

$$\delta\rho = -\rho \left(\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z} \right),$$

on peut écrire (27) ainsi qu'il suit :

$$\begin{aligned} & -\mathbf{S} \rho^2 \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho} \left(\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z} \right) dx dy dz + \mathbf{S} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} - \varphi \right) \delta x dm \\ & - \mathbf{S} [(X - j_x) \delta x + (Y - j_y) \delta y + (Z - j_z) \delta z] dm = 0. \end{aligned}$$

Posons

$$(17') \quad p = \rho^2 \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho}$$

et intégrons par parties le premier terme de l'équation précédente. Nous aurons, en laissant de côté les intégrales de surface :

$$\begin{aligned} & \mathbf{S} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \delta x + \frac{\partial p}{\partial y} \delta y + \frac{\partial p}{\partial z} \delta z \right) dx dy dz + \mathbf{S} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} - \varphi \right) \delta x dm \\ & - \mathbf{S} [(X - j_x) \delta x + (Y - j_y) \delta y + (Z - j_z) \delta z] \rho dx dy dz = 0. \end{aligned}$$

De là les équations :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = X - j_x \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = Y - j_y, \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} = Z - j_z,$$

et par suite les équations (18). De là aussi

$$(19') \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} = \varphi,$$

d'où l'on tirerait (19) en résolvant par rapport à $\frac{\partial x}{\partial t}$ dont dépend φ .

La chaleur absorbée par l'élément dm est, en exprimant la quantité de chaleur en unités dynamiques :

$$\left(-T d \frac{\partial \tilde{f}}{\partial T} + \varphi d\alpha \right) dm.$$

On exprimera que la transformation de l'élément est adiabatique en écrivant :

$$-T \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \rho \partial T} d\rho + \left(-T \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \alpha \partial T} + \varphi \right) d\alpha - T \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial T^2} dT = 0$$

ou, encore, vu (19'),

$$(20') \quad -T \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \rho \partial T} d\rho + \left(-T \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \alpha} \right) d\alpha - T \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial T^2} dT = 0.$$

Les équations (17'), (18), (19'), (20') ne sont autre chose que les équations (17), (18), (19), (20) sous une autre forme.

Pour être tout à fait général, il faudrait admettre, en vertu des principes fondamentaux de la Thermodynamique générale (1), que φ est une fonction de $\rho, \alpha, T, \frac{\partial \rho}{\partial t}, \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \frac{\partial T}{\partial t}$. Dans toutes ses études de Thermodynamique, M. Duhem suppose que $\frac{\partial T}{\partial t}$ n'entre pas dans les coefficients de viscosité et de frottement; dans sa théorie des explosions, il a fait la même hypothèse pour $\frac{\partial \rho}{\partial t}$. Cela revient à admettre que la vitesse de réaction $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ tirée de (19') est une simple fonction de ρ, α, T et ne dépend ni de la vitesse d'échauffement ni de la vitesse de compression du corps. Outre que cette hypothèse est la plus simple qu'on puisse faire, elle est en même temps assez vraisemblable, surtout en ce qui concerne $\frac{\partial T}{\partial t}$. Nous avons déjà dit, dans l'article 4, que nous la ferions.

Quant à l'hypothèse, faite dans le même article, que r_p, r_α, c peuvent

(1) Voir à ce sujet le principe auquel Robin a donné le nom de *principe d'inhérence* (*Thermodynamique générale*, p. 233), et la distinction, si fréquemment présentée par M. Duhem, entre les variables avec inertie et sans inertie (*Théorie thermodynamique de la viscosité, etc.*, p. 130 du tirage à part).

être exprimés uniquement en fonction de ρ , α , T , elle n'en est plus une ici, où nous avons l'expression de ces coefficients en fonction de $\mathcal{F}$; il n'est même pas nécessaire, pour qu'elle soit exacte, que $\mathcal{F}$ soit indépendant de $\frac{\partial \rho}{\partial t}$, $\frac{\partial T}{\partial t}$.

On sait que la notion de potentiel interne a depuis longtemps fait ses preuves en Mécanique chimique, et ce qui précède suffit même à montrer qu'elle apporte de grands éclaircissements dans les questions où on l'introduit. On voit en effet que, dans le seul problème qui nous occupe, elle éclaire d'un jour nouveau la notion de pression et d'équation de compressibilité, qu'elle rattache clairement la vitesse des réactions au principe de Carnot, qu'elle fait nettement la distinction capitale entre les variables sans inertie et les variables à inertie, qu'elle donne enfin sur les coefficients r_ρ , r_α , c des renseignements fort utiles. D'ailleurs les difficultés que nous avons dit plus haut qu'elle soulevait sont loin d'être insurmontables. On aurait donc tort, à notre avis, de ne pas s'en servir dans la théorie des explosions, et nous n'hésiterons pas à l'adopter. Mais comme il est toujours intéressant de savoir quelle est, dans une théorie, la part de telle ou telle hypothèse, nous aurons soin de marquer par un astérisque les articles, comme celui-ci, où nous la ferons intervenir. De cette manière nous montrerons bien ce qu'il y aura, dans nos résultats, d'indépendant d'elle, et en même temps nous ferons ressortir nettement ce qu'elle nous apprendra de nouveau.

Il est bien entendu naturellement que, toutes les fois que la notion de potentiel interne ne soulève aucune difficulté spéciale, c'est-à-dire toutes les fois qu'on peut manifestement rendre réversible sans l'emploi de corps témoins une modification quelconque, il est tout simple d'user de cette notion, et qu'il devient inutile de signaler son usage à l'attention. Dans ces cas-là nous supprimerons bien entendu l'astérisque.

Enfin il ne faudrait pas croire que tout ce qui, dans ce Mémoire, sera traité sans parler de potentiel interne sera *rigoureusement* exempt des difficultés relatives aux corps témoins et aux modifications virtuelles. Il est bien difficile de faire de la Thermodynamique sans être, *au moins un peu*, tributaire de ces difficultés. On les rencontre par exemple dans la manière dont nous introduisons la quantité ML dans

l'équation (51) du Chapitre III. Néanmoins c'est surtout pour l'établissement de la notion de potentiel interne, ou, ce qui revient au même, d'entropie, qu'elles sont importantes.

CHAPITRE II.

LES ONDES ORDINAIRES.

§ 1. — Généralités ⁽¹⁾.

Première équation. — 1. Soit l'onde S, dans le champ des variables de Lagrange, séparant les régions 1 et 2. Nous supposons ici que x, y, z , qui sont fonctions de a, b, c, t , sont continus à la traversée de S ainsi que toutes leurs dérivées partielles du premier ordre. Dès lors, la *vitesse* et la *densité* sont aussi continues à la traversée de S. Nous supposons qu'il en est de même pour la *température* et pour la *variable* α . Il en est de même aussi, par conséquent, pour la *pression*, en vertu de [(17), I] ⁽²⁾. Posons, pour abréger,

$$u = \frac{\partial x}{\partial t}, \quad v = \frac{\partial y}{\partial t}, \quad w = \frac{\partial z}{\partial t};$$

u, v, w sont encore fonctions de a, b, c, t . Dans la région 1, ces fonctions ont la forme u_1, v_1, w_1 ; dans la région 2, la forme u_2, v_2, w_2 . Posons

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{lll} U = u_1 - u_2, & V = v_1 - v_2, & W = w_1 - w_2 \\ \text{et de même} & & \\ R = \rho_1 - \rho_2, & A = \alpha_1 - \alpha_2, & \Theta = T_1 - T_2. \end{array} \right.$$

Ces expressions sont, par hypothèse, nulles sur S. *Mais nous supposons que quelques dérivées partielles du premier ordre de*

(1) Ce Paragraphe ne contient que l'application aux fluides affectés d'une variable chimique des principaux résultats obtenus par Hugoniot et par MM. Duhem et Hadamard.

(2) Cette notation renvoie à l'équation (17) du Chapitre I.

quelques-unes d'entre elles au moins y sont différentes de zéro.

Nous avons donc, par exemple, $U = 0$ sur S . Par suite,

$$\frac{\partial U}{\partial a} da + \frac{\partial U}{\partial b} db + \frac{\partial U}{\partial c} dc = 0,$$

toutes les fois que le vecteur $\overline{da} + \overline{db} + \overline{dc}$ est situé sur S , c'est-à-dire que

$$l da + m db + n dc = 0.$$

Donc

$$(2) \quad \frac{\frac{\partial U}{\partial a}}{l} = \frac{\frac{\partial U}{\partial b}}{m} = \frac{\frac{\partial U}{\partial c}}{n} = l \frac{\partial U}{\partial a} + m \frac{\partial U}{\partial b} + n \frac{\partial U}{\partial c} = \frac{dU}{dP},$$

$\frac{dU}{dP}$ étant la dérivée de U suivant la normale l, m, n .

Au bout du temps dt , l'onde S est venue en S' (I, 3) (¹). La longueur bb' (*fig. 1*) est dP et $\frac{dP}{dt}$ est la vitesse de propagation de l'onde. Au point b et au temps t , U est nul; il l'est encore en b' , mais au temps $t + dt$. Donc

$$\frac{\partial U}{\partial t} dt + \left(\frac{\partial U}{\partial a} l + \frac{\partial U}{\partial b} m + \frac{\partial U}{\partial c} n \right) dP = 0$$

ou

$$(3) \quad \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{dP}{dt} \frac{dU}{dP} = 0.$$

La discontinuité dont est affectée la vitesse u ne peut porter que sur ses dérivées premières : cette discontinuité est donnée par les valeurs de $\frac{\partial U}{\partial a}, \frac{\partial U}{\partial b}, \frac{\partial U}{\partial c}, \frac{\partial U}{\partial t}$. Les équations (2) et (3) montrent que la discontinuité est connue quand on connaît les deux paramètres $\frac{dU}{dP}$ et $\frac{\partial U}{\partial t}$, dont le rapport vaut d'ailleurs $-\frac{dP}{dt}$ (²).

Ce que nous disons de U est vrai de U, V, W, R, A, Θ . Ces six quantités vérifient des équations analogues à (2), (3), qu'il est inutile d'écrire.

(¹) Cette notation renvoie au n° 3 du Chapitre I.

(²) HADAMARD, *loc. cit.*, p. 109.

2. Mais prenons la première équation [(18), I]. Elle peut s'écrire

$$(4) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial p}{\partial \rho} \left[\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} \frac{\partial \rho}{\partial a} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} \frac{\partial \rho}{\partial b} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} \frac{\partial \rho}{\partial c} \right] \\ & + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \left[\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} \frac{\partial \alpha}{\partial a} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} \frac{\partial \alpha}{\partial b} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} \frac{\partial \alpha}{\partial c} \right] \\ & + \frac{\partial p}{\partial T} \left[\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} \frac{\partial T}{\partial a} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} \frac{\partial T}{\partial b} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} \frac{\partial T}{\partial c} \right] = r \left(X - \frac{\partial u}{\partial t} \right). \end{aligned} \right.$$

Écrivons cette équation pour les points de 1 infiniment voisins de S; il faut, pour cela, affecter des indices 1 les quantités $x, y, z, u, v, w, p, \rho, \alpha, T$. Écrivons-la de même pour les points de 2 infiniment voisins de S, en mettant aux mêmes lettres les indices 2. Retranchons ensuite l'une de l'autre les deux équations ainsi écrites, en remarquant que les expressions $\frac{\partial p}{\partial \rho}, \frac{\partial p}{\partial \alpha}, \frac{\partial p}{\partial T}$ (qui sont des fonctions de ρ, α, T), $\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)}, \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)}, \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)}$ (qui ne contiennent que les dérivées premières de y, z), X (qui est fonction de $\rho, \alpha, T, a, b, c, t, \frac{\partial x}{\partial t}, \frac{\partial y}{\partial t}, \frac{\partial z}{\partial t}$), ont la même valeur, qu'elles soient affectées des indices 1 ou 2. Il viendra

$$\begin{aligned} & \frac{\partial p}{\partial \rho} \left[\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} \frac{\partial R}{\partial a} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} \frac{\partial R}{\partial b} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} \frac{\partial R}{\partial c} \right] \\ & + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \left[\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} \frac{\partial A}{\partial a} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} \frac{\partial A}{\partial b} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} \frac{\partial A}{\partial c} \right] \\ & + \frac{\partial p}{\partial T} \left[\frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} \frac{\partial \theta}{\partial a} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} \frac{\partial \theta}{\partial b} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} \frac{\partial \theta}{\partial c} \right] = -r \frac{\partial U}{\partial t}. \end{aligned}$$

Rappelons-nous la définition [(7), I] de L, M, N. (2) et (3) transforment l'équation précédente en

$$(5) \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d\theta}{dP} \right) L = r \frac{dP}{dt} \frac{dU}{dP}. \\ & \text{On a de même :} \\ & \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d\theta}{dP} \right) M = r \frac{dP}{dt} \frac{dV}{dP}, \\ & \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d\theta}{dP} \right) N = r \frac{dP}{dt} \frac{dW}{dP}. \end{aligned} \right.$$

Ajoutons ces trois équations, après multiplication par L, M, N,

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d\theta}{dP} \right) (L^2 + M^2 + N^2) \\ & = r \frac{dP}{dt} \left(L \frac{dU}{dP} + M \frac{dV}{dP} + N \frac{dW}{dP} \right). \end{aligned} \right.$$

L'équation [(2), I] donne

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \frac{r}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

ou encore

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(yz)}{\partial(bc)} \frac{\partial u}{\partial a} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ca)} \frac{\partial u}{\partial b} + \frac{\partial(yz)}{\partial(ab)} \frac{\partial u}{\partial c} \\ & + \frac{\partial(zx)}{\partial(bc)} \frac{\partial v}{\partial a} + \frac{\partial(zx)}{\partial(ca)} \frac{\partial v}{\partial b} + \frac{\partial(zx)}{\partial(ab)} \frac{\partial v}{\partial c} \\ & + \frac{\partial(xy)}{\partial(bc)} \frac{\partial w}{\partial a} + \frac{\partial(xy)}{\partial(ca)} \frac{\partial w}{\partial b} + \frac{\partial(xy)}{\partial(ab)} \frac{\partial w}{\partial c} + \frac{r}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \end{aligned}$$

En traitant cette équation comme on a traité (4), on obtient :

$$(7) \quad L \frac{dU}{dP} + M \frac{dV}{dP} + N \frac{dW}{dP} = \frac{r}{\rho^2} \frac{dP}{dt} \frac{dR}{dP},$$

qui permet de transformer (6) en

$$(8) \quad \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 \right] \frac{dR}{dP} + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d\theta}{dP} = 0.$$

5. Si nous posons

$$\Phi = p_1 - p_2,$$

Φ est, par nos hypothèses, continu à la traversée de S, tandis que ses dérivées partielles par rapport à a, b, c, t peuvent être discontinues. Il vérifie d'ailleurs évidemment des équations analogues à (2), (3); ses dérivées partielles s'expriment au moyen des paramètres $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$ et $\frac{d\Phi}{dP}$.

Il est d'ailleurs évident que

$$\frac{d\Phi}{dP} = \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d\theta}{dP}.$$

L'équation (8) montre alors que l'on a

$$\frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\frac{d\Phi}{dP}}{\frac{dR}{dP}} = \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial t}}{\frac{\partial R}{\partial t}} = \frac{\frac{\partial p_1}{\partial t} - \frac{\partial p_2}{\partial t}}{\frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \frac{\partial \rho_2}{\partial t}},$$

ou encore, puisque $\rho_1 = \rho_2$,

$$(9) \quad \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho_1 \rho_2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\frac{d\Phi}{dP}}{\frac{dR}{dP}} = \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial t}}{\frac{\partial R}{\partial t}} = \frac{\frac{\partial p_1}{\partial t} - \frac{\partial p_2}{\partial t}}{\frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \frac{\partial \rho_2}{\partial t}}$$

Cette formule est remarquable par son parallélisme avec la formule [(18), III] relative aux ondes de choc. $\frac{d\Phi}{dP}$ et $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$ sont les paramètres définissant la discontinuité subie par la pression; $\frac{dR}{dP}$ et $\frac{\partial R}{\partial t}$ sont ceux qui définissent la discontinuité subie par la densité. On voit que $\frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho_1 \rho_2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2$ s'exprime par le rapport des paramètres relatifs à la pression et à la densité. La même chose se retrouve dans la formule [(18), III] (').

La méthode d'Hugoniot a pour objet l'évaluation du terme $\frac{\frac{d\Phi}{dP}}{\frac{dR}{dP}}$.

4. Nous supposons que l'onde S est *persistante*, c'est-à-dire qu'elle

(¹) Ce résultat s'étend sans difficultés au cas où les dérivées premières de u , v , w , ρ , α , T , p sont continues sur S et où la discontinuité se manifeste dans les dérivées secondes. Dans ce cas, la discontinuité de p s'exprime par trois paramètres en progression géométrique de raison $-\frac{dP}{dt}$. (HADAMARD, *loc. cit.*, p. 109.) De même pour la discontinuité de ρ . La formule (9) est encore valable

quand on met à la place de $\frac{\frac{d\Phi}{dP}}{\frac{dR}{dP}}$ le rapport de deux paramètres, l'un en p , l'autre

en ρ , correspondants.

se propage avec une vitesse *nulle* ou *finie* (I, 3). C'est dire que $\frac{dP}{dt}$ n'est pas infini. Mais il y a lieu de distinguer les cas où il est nul de ceux où il ne l'est pas.

Si $\frac{dP}{dt}$ est nul, l'onde sépare toujours les deux mêmes masses de matière et (7) montre que

$$(10) \quad L \frac{dU}{dP} + M \frac{dV}{dP} + N \frac{dW}{dP} = 0.$$

On dit alors que la *discontinuité dans les vitesses est transversale* (1). Voici la raison de cette dénomination. Passons dans le champ des variables d'Euler. L'équation [(6), I], combinée avec (2), montre que

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{1}{D} \frac{dU}{dP} L, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{1}{D} \frac{dU}{dP} M, \quad \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{dU}{dP} N.$$

Désignons par $\frac{dU}{d\pi}$ la dérivée de U suivant la normale $\Pi(\lambda, \mu, \nu)$ à Σ . On a, par les équations précédentes et par [(9), I],

$$\frac{dU}{d\pi} = \lambda \frac{\partial U}{\partial x} + \mu \frac{\partial U}{\partial y} + \nu \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{d\sigma}{ds} \frac{dU}{dP} = \frac{1}{D} \frac{L}{\lambda} \frac{dU}{dP}.$$

De même

$$\begin{aligned} \frac{dV}{d\pi} &= \frac{1}{D} \frac{d\sigma}{ds} \frac{dV}{dP} = \frac{1}{D} \frac{M}{\mu} \frac{dV}{dP}, \\ \frac{dW}{d\pi} &= \frac{1}{D} \frac{d\sigma}{ds} \frac{dW}{dP} = \frac{1}{D} \frac{N}{\nu} \frac{dW}{dP}. \end{aligned}$$

Portons dans (10). Il vient

$$\lambda \frac{dU}{d\pi} + \mu \frac{dV}{d\pi} + \nu \frac{dW}{d\pi} = 0.$$

Le vecteur $\frac{dU}{d\pi} + \frac{dV}{d\pi} + \frac{dW}{d\pi}$ est donc tangent à la surface Σ , onde dans le champ des variables d'Euler.

(1) HADAMARD, *loc. cit.*, p. 117.

Si $\frac{dP}{dt}$ est différent de zéro, les équations (5) montrent que

$$(11) \quad \frac{\frac{dU}{dP}}{L} = \frac{\frac{dV}{dP}}{M} = \frac{\frac{dW}{dP}}{N},$$

d'où l'on peut tirer :

$$\frac{\frac{dU}{d\Pi}}{\lambda} = \frac{\frac{dV}{d\Pi}}{\mu} = \frac{\frac{dW}{d\Pi}}{\nu}.$$

La discontinuité dans les vitesses est dite *longitudinale* (¹), le vecteur $\frac{dU}{d\Pi} + \frac{dV}{d\Pi} + \frac{dW}{d\Pi}$ étant normal à Σ .

Il est facile de voir que, si $\frac{dP}{dt}$ est différent de zéro, les trois quantités $\frac{dR}{dP}$, $\frac{dA}{dP}$, $\frac{d\Theta}{dP}$ ne peuvent pas être nulles à la fois. S'il en était ainsi, en effet, les équations (2), (3), (5) montrent que toutes les dérivées partielles, par rapport à t , a , b , c , de R , A , Θ , U , V , W seraient nulles, ce qui est contraire à l'hypothèse que nous avons faite sur S au n° 1.

Deuxième équation. — 5. Considérons maintenant la *relation supplémentaire*, et, pour montrer que la méthode d'Hugoniot s'applique dans des cas très étendus, supposons que cette relation soit de la forme

$$(12) \quad \xi \frac{\partial \rho}{\partial t} + \eta \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \zeta \frac{\partial T}{\partial t} + \chi = 0,$$

ξ , η , ζ , χ étant des fonctions de ρ , α , T , a , b , c , t . Nous admettons naturellement que cette même équation est vérifiée dans le mouvement 2 comme dans le mouvement 1; on peut donc écrire (12) soit avec les indices 1, soit avec les indices 2. Traitant (12) comme on a traité (4), on trouvera

$$(13) \quad \xi \frac{dR}{dP} + \eta \frac{dA}{dP} + \zeta \frac{d\Theta}{dP} = 0.$$

(¹) HADAMARD, *loc. cit.*, p. 117.

6. Les cas où la relation supplémentaire prend la forme (12) sont très fréquents.

Quand chaque élément de masse subit des transformations adiabatiques, on a la relation [(20), I]

$$r_p \frac{\partial p}{\partial t} + r_a \frac{\partial a}{\partial t} + c \frac{\partial T}{\partial t} = 0,$$

qui n'est qu'un cas particulier de (12), χ étant nul. De même, quand la température de chaque élément reste constante, l'équation

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

rentre évidemment dans (12). D'ailleurs, dans ces deux cas, il est à remarquer que les divers éléments de masse peuvent être partis d'états initiaux différents, de sorte que, en l'état initial, la masse totale peut ne pas être homogène.

Supposons que chaque élément se meuve de telle sorte que sa pression et sa densité (ou sa température et son entropie spécifiques) soient liées par une relation, ladite relation pouvant d'ailleurs varier d'un élément à l'autre. [Si le gaz était sans viscosité d'aucune espèce, ce serait là la condition (1) pour qu'il y ait une intégrale des forces vives.] Dans ce cas, la relation supplémentaire a encore la forme (12).

Supposons qu'il y ait à chaque instant, dans toute la masse, une relation

$$(14) \quad h(p, \rho, t) = 0$$

entre la pression et la densité (ou encore entre la température et l'entropie). (Si le gaz est sans viscosité aucune, c'est la condition (2) pour la conservation du mouvement tourbillonnaire.) Dans ce cas encore, on peut écrire (12). En effet, dans (14), p est fonction de ρ , a , T , de

(1) Nous venons de donner deux énoncés de cette condition, l'un faisant intervenir la pression et la densité, l'autre l'entropie et la température. Dans la plupart des cas, ces deux énoncés sont équivalents. Mais le plus général est le second; il subsiste dans certains cas où le premier tombe en défaut.

(2) Même remarque que dans la note précédente.

sorte que h est fonction de ρ , α , T , t , lesquels sont fonctions de a , b , c , t . On peut donc écrire

$$\frac{\partial h}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial t} = 0.$$

Ainsi, par exemple, si l'on a un gaz de conductibilité infinie qu'on chauffe progressivement, la température est à chaque instant uniforme dans toute la masse, mais elle varie avec le temps. (14) est alors

$$T = f(t),$$

d'où

$$\frac{\partial T}{\partial t} = f'(t).$$

C'est une équation (12), et l'équation (13) qu'on obtient dans ce cas est exactement la même que si chaque élément subissait des transformations isothermes.

7. Lorsqu'on a un gaz dont la conductibilité n'est ni nulle, ni infinie et où la propagation de la chaleur se fait par simple conductibilité, la relation supplémentaire n'a pas la forme (12); elle est beaucoup plus compliquée. Mais il est inutile de l'écrire pour montrer que, dans ce cas encore, on peut écrire une équation de la forme (13) ⁽¹⁾.

Considérons la surface Σ , onde dans le champ des variables d'Euler, et de part et d'autre, à une distance h très petite, deux surfaces parallèles Σ_1 et Σ_2 . Soient deux normales amb , cnd à Σ , ac et bd étant finis. La chaleur dégagée dans le temps dt par la masse comprise, au temps t , dans le volume $abcd$ tend évidemment vers zéro avec h . Or cette chaleur peut s'exprimer par l'intégrale

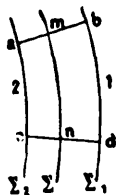
$$\int K \frac{dT}{dn} ds$$

étendue à toute la surface $abcd$, K étant le coefficient de conducti-

(1) Le résultat qui va suivre est dû à M. Duhem. Nous n'avons fait que l'étendre au cas où il y a une variable chimique α .

bilité, qui est fonction de ρ , α , T , et n désignant la normale extérieure au volume $abdc$. Les éléments de cette intégrale relatifs à ab et cd tendent vers zéro avec h . Pour bd la normale n se confond avec celle que nous avons désignée par Π ; pour ac c'est la normale Π en sens

Fig. 8.



inverse. D'ailleurs les valeurs de K sur ac et bd tendent vers l'égalité, puisque ρ , α , T sont continus sur Σ . Donc notre intégrale tend vers

$$\int_{mn} K \left(\frac{dT_1}{d\Pi} - \frac{dT_2}{d\Pi} \right) ds \quad \text{ou} \quad \int_{mn} K \frac{d\theta}{d\Pi} ds.$$

Il faut que cette limite soit nulle. Or l'aire mn est quelconque, il est donc nécessaire que

$$\frac{d\theta}{d\Pi} = 0.$$

Or $\frac{d\theta}{d\Pi}$ est lié à $\frac{d\theta}{dP}$ par une formule analogue à celle qui lie, au n° 4, $\frac{dU}{d\Pi}$ et $\frac{dU}{dP}$. Donc

$$(15) \quad \frac{d\theta}{dP} = 0.$$

C'est une équation de la forme (13). *C'est exactement la même qu'on obtiendrait si chaque élément fluide était censé subir des transformations isothermes.*

L'équation $\frac{d\theta}{dP} = 0$, jointe à (2), (3), montre que les dérivées premières de la température sont continues à la traversée de S .

Troisième équation et formule de la vitesse. — 8. Les équations (8) et (13) sont deux équations linéaires et homogènes en $\frac{dR}{dP}$,

$\frac{dA}{dP}$, $\frac{d\theta}{dP}$. La méthode d'Hugoniot pourra s'appliquer toutes les fois qu'on pourra écrire une troisième relation de même forme

$$(16) \quad B \frac{dR}{dP} + C \frac{dA}{dP} + D \frac{d\theta}{dP} = 0 \quad (1).$$

Quand $\frac{dP}{dt}$ n'est pas nul, les quantités $\frac{dR}{dP}$, $\frac{dA}{dP}$, $\frac{d\theta}{dP}$ ne peuvent pas être nulles à la fois (4). On peut donc les éliminer entre (8), (13) et (16) :

$$(17) \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^3} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 & \frac{\partial p}{\partial \alpha} & \frac{\partial p}{\partial T} \\ \xi & \eta & \zeta \\ B & C & D \end{vmatrix} = 0.$$

D'où la vitesse $\frac{dP}{dt}$.

La valeur ainsi trouvée est d'ailleurs susceptible d'une interprétation. Considérons des variations virtuelles δp , $\delta \rho$, $\delta \alpha$, δT vérifiant les équations suivantes qui dérivent par une loi évidente de (8), (13) et (16) :

$$(18) \quad \begin{cases} \delta p = \frac{\partial p}{\partial \rho} \delta \rho + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial p}{\partial T} \delta T, \\ \xi \delta \rho + \eta \delta \alpha + \zeta \delta T = 0, \\ B \delta \rho + C \delta \alpha + D \delta T = 0. \end{cases}$$

Éliminons $\delta \alpha$ et δT entre ces trois relations. Nous obtenons alors une équation qui, comparée à (17), montre que

$$(19) \quad \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{r^2}{\rho^3} (L^2 + M^2 + N^2) \frac{\delta p}{\delta \rho}.$$

Nous avons vu, au numéro précédent, que, lorsque la conductibilité du fluide n'était pas rigoureusement nulle, l'équation (13) avait la

(1) On peut même employer une méthode analogue à celle d'Hugoniot dans d'autres cas (voir n° 29).

même forme (15) qu'elle a lorsque les mouvements de chaque élément de masse sont isothermes. La manière dont nous tirons ici $\frac{dP}{dt}$ de (8), (13), (16) montre que nous pouvons énoncer le théorème suivant :

La vitesse de propagation des ondes, dans un fluide dont la conductibilité n'est ni nulle ni infinie, est exactement la même que si la conductibilité du fluide était infinie et les mouvements de chaque élément de masse isothermes. (M. Duhem.)

Tout ce qui précède s'applique au cas où il n'y a pas de variable chimique, seulement il n'y a pas dans ce cas d'équation (16). Si, par exemple, les mouvements sont adiabatiques, la vitesse des ondes est donnée par la formule (19), δp , $\delta \rho$, $\delta \alpha$, δT vérifiant les relations

$$\delta p = \frac{\partial p}{\partial \rho} \delta \rho + \frac{\partial p}{\partial T} \delta T,$$

$$r_p \delta \rho + c \delta T = 0,$$

ou encore par la formule (17) qui donne ici

$$(20) \quad \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP'}{dt} \right)^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial p}{\partial T}.$$

C'est la *formule de Laplace*. Si le gaz a un coefficient de conductibilité différent de zéro et si la chaleur se propage par simple conductibilité, la vitesse des ondes est donnée par la formule (19), δp , $\delta \rho$, $\delta \alpha$, δT vérifiant

$$\delta p = \frac{\partial p}{\partial \rho} \delta \rho + \frac{\partial p}{\partial T} \delta T,$$

$$\delta T = 0,$$

ou par (17) qui donne ici

$$(21) \quad \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP''}{dt} \right)^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}.$$

C'est la *formule de Newton*.

Ondes chimiques et ondes mécaniques. — 9. Il est intéressant

de se demander dans quelle mesure les phénomènes chimiques et les phénomènes mécaniques sont liés dans la propagation des réactions. Ce qui suit donne quelques indications à ce sujet.

Je dis que toute onde satisfaisant aux conditions exposées dans le n° 1 ne peut pas être uniquement chimique : elle doit transporter forcément une discontinuité dans les dérivées des projections de la vitesse.

Imaginons, en effet, qu'il n'y ait pas de discontinuité dans ces dérivées. Dès lors, $\frac{dU}{dP}$, $\frac{dV}{dP}$, $\frac{dW}{dP}$ seraient nuls. Par (6), on aurait donc

$$\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d\theta}{dP} = 0.$$

Réunissons cette équation à (13) et à (16). Comme il n'y a aucune raison, du moins en général, pour que le déterminant des coefficients de $\frac{dR}{dP}$, $\frac{dA}{dP}$, $\frac{d\theta}{dP}$ soit nul, il faudrait que

$$\frac{dR}{dP} = \frac{dA}{dP} = \frac{d\theta}{dP}.$$

Sur l'onde donc aucune des dérivées de U , V , W , R , A , θ ne serait différente de zéro, ce qui serait contraire à nos hypothèses du n° 1.

On dit qu'une onde S est du $n^{\text{ième}}$ ordre pour une fonction quand une au moins des dérivées $n^{\text{ièmes}}$ de cette fonction est discontinue sur S . On voit par ce qui précède que, si une onde S est du premier ordre pour quelques-unes des fonctions u , v , ω , ρ , α , T , elle l'est certainement pour l'une des trois fonctions u , v , ω .

Ce résultat se généralise-t-il et s'applique-t-il aux ondes d'ordre supérieur? Supposons que $\frac{dU}{dP}$, $\frac{dV}{dP}$, $\frac{dW}{dP}$ et, par suite, $\frac{dR}{dP}$, $\frac{dA}{dP}$, $\frac{d\theta}{dP}$ soient nuls. L'onde S est alors au moins du second ordre pour une au moins des fonctions u , v , ω , ρ , α , T . Supposons qu'elle soit en effet du second. Remarquons que, $\frac{dU}{dP}$, $\frac{dV}{dP}$, $\frac{dW}{dP}$ et par suite, vu (3), $\frac{\partial U}{\partial t}$, $\frac{\partial V}{\partial t}$, $\frac{\partial W}{\partial t}$ étant nuls, toutes les dérivées partielles du second ordre de x , y , z prises en dérivant au moins une fois par rapport à t sont continues sur S . Cela étant, dérivons (4) par rapport à t et faisons sur l'équa-

tion ainsi obtenue les opérations qui conduisent de (4) à (6). On obtient ainsi

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{d}{dV} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial z} \frac{d}{dV} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{d}{dV} \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) (L^2 + M^2 + N^2) \\ = r \frac{\partial P}{\partial t} \left(L \frac{d}{dP} \frac{\partial U}{\partial t} + M \frac{d}{dV} \frac{\partial V}{\partial t} + N \frac{d}{dP} \frac{\partial W}{\partial t} \right).$$

Par une voie analogue, on peut remplacer (13) par

$$\xi \frac{d}{dP} \frac{\partial R}{\partial t} + \eta \frac{d}{dP} \frac{\partial A}{\partial t} + \zeta \frac{d}{dP} \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0,$$

et très généralement, comme on pourra s'en rendre compte sur les cas particuliers que nous traiterons plus loin, on peut écrire à la place de (16) :

$$B \frac{d}{dP} \frac{\partial R}{\partial t} + C \frac{d}{dP} \frac{\partial A}{\partial t} + D \frac{d}{dP} \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0.$$

Ces trois formules permettent de montrer que l'une au moins des fonctions $\frac{\partial u}{\partial t}$, $\frac{\partial v}{\partial t}$, $\frac{\partial w}{\partial t}$ doit avoir des dérivées discontinues à la traversée de S.

Il est évident que le même raisonnement s'appliquerait aux ondes d'ordre supérieur.

§ 2. — Propagation d'une réaction dans un état d'équilibre.

10. Le problème physique que nous avons en vue est le déplacement d'une onde S propageant une réaction chimique (mouvement 2) dans un gaz où il ne s'en produit aucune (mouvement 1). Il faut donc que la réaction chimique commence dans chaque élément fluide aussitôt après qu'il a été traversé par la surface S. Comme, au passage de cette surface, ρ , α , T ne subissent aucun saut brusque (1), il est nécessaire que, dans le mouvement 1, juste avant d'être atteint par S,

chaque élément se trouve dans un état tel que la réaction puisse s'y produire. S'il n'y a aucun frottement, qu'il y ait ou non viscosité, cet état doit être représenté par un point situé sur la surface des équilibres véritables; si, au contraire, il y a frottement, il doit être représenté par un point situé sur la surface des faux équilibres limites ⁽¹⁾. Nous commencerons par supposer que, *dans toute la partie 1*, le fluide est dans un tel état et que le mouvement 1 se réduit à un équilibre véritable ou faux et limite. Nous étudierons ainsi un problème simple, la propagation d'une réaction dans un milieu préparé pour sa production. Ce sera l'objet du présent paragraphe. Il n'est d'ailleurs pas indispensable que l'état du fluide dans la région 1 soit homogène.

Évidemment, puisqu'il y a équilibre dans 1, on a

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{\partial x_1}{\partial t} = \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0.$$

On peut néanmoins avoir une relation supplémentaire de la forme (12) vérifiée à la fois dans 1 et dans 2, mais il faut que $\chi = 0$. C'est ce qui arrive par exemple si les mouvements sont *adiabatiques* ou *isothermes*. On peut alors écrire une équation (13).

1° Il n'y a ni viscosité ni frottement. — 11. Faisons d'abord l'hypothèse — tout à fait théorique pour le moment, mais nous en tirerons parti plus tard — qu'il n'y a ni viscosité ni frottement correspondant à la variable α [$\varphi = 0$ (I, 10)], de sorte que, même dans le mouvement, le point représentatif de l'état d'un élément ne quitte pas la surface des équilibres véritables, ρ , α , T vérifiant sans cesse la relation

$$(22) \quad g(\rho, \alpha, T) = 0$$

⁽¹⁾ Le cas où il y a frottement comprend, dans notre pensée, celui où le frottement chimique n'est qu'apparent, mais où la surface (A) existe (I, 7). Nous avons déjà dit que nous adopterions, dans ce cas, le langage de la théorie des faux équilibres et que nous traiterions (A) comme (α). On voit bien ici que cette manière de faire est légitime si les vitesses de réaction avant la surface (A) sont négligeables eu égard à la vitesse de propagation de S.

qui n'est autre que $\frac{\partial \tilde{f}}{\partial z} = 0$ si l'on introduit le potentiel interne. On a donc

$$\frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = 0,$$

et cette égalité peut s'écrire avec les indices 1 comme avec les indices 2 : avec les indices 1 elle se réduit à une identité. En la traitant alors comme (4), on obtient

$$\frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial z} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = 0,$$

ou, par les équations analogues à (3) que vérifient R, A, Θ ,

$$(23) \quad \frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{\partial g}{\partial z} \frac{dA}{dP} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{d\Theta}{dP} = 0.$$

C'est une équation de la forme (16). Comme (8) et (13) sont vraies, on voit que les formules (17) ou (19) sont applicables ici. Si les mouvements sont adiabatiques, elles donnent pour la vitesse de l'onde

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 \\ & = \frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{r_\rho}{c} \frac{\partial p}{\partial T} + \left(\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{r_z}{c} \frac{\partial p}{\partial T} \right) \frac{r_\rho \frac{\partial g}{\partial T} - c \frac{\partial g}{\partial \rho}}{c \frac{\partial g}{\partial z} - r_z \frac{\partial g}{\partial T}}. \end{aligned} \right.$$

Si les mouvements sont isothermes, on a au contraire

$$(25) \quad \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{\partial p}{\partial z} \frac{\frac{\partial g}{\partial \rho}}{\frac{\partial g}{\partial z}}.$$

12. Les formules (24) et (25) donnent $\frac{dP}{dt}$ par son carré. Il est intéressant de se demander si ce carré est positif (¹).

(¹) L'idée de rattacher la réalité de la vitesse de propagation à la stabilité de l'équilibre est due à M. Duhem, *Hydrodynamique, Élasticité et Acoustique*, t. I, 1891, p. 83 et 143.

Précisons. Nous supposons, avons-nous dit, que le mouvement 1 est un état d'équilibre dans lequel les variables ont les valeurs ρ_1, α_1, T_1 . Dans cette masse en équilibre se propage une onde transportant, pour fixer les idées, *un mouvement adiabatique*. Nous admettrons, en outre, que l'équilibre de la masse est stable au regard des mouvements *adiabatiques isobares*. Je dis que, dans ces conditions, $\frac{dP}{dt}$ de la formule (24) est réel.

Nous pouvons en effet prendre pour définition de la stabilité adiabatique isobare *une des lois du déplacement adiabatique de l'équilibre par variation de pression*, et admettre que tout accroissement de pression δp , appliqué à un élément censé enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur, provoque dans cet élément une transformation $\delta \rho, \delta \alpha, \delta T$ réversible, c'est-à-dire située sur la surface des équilibres véritables, telle que $\delta p \delta \rho > 0$. Les $\delta \rho, \delta \alpha, \delta T$ ainsi provoqués sont déterminés par les équations

$$\begin{aligned}\delta p &= \frac{\partial p}{\partial \rho} \delta \rho + \frac{\partial p}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial p}{\partial T} \delta T, \\ r_\rho \delta \rho + r_\alpha \delta \alpha + c \delta T &= 0, \\ \frac{\partial g}{\partial \rho} \delta \rho + \frac{\partial g}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial g}{\partial T} \delta T &= 0,\end{aligned}$$

qui sont précisément les équations (18) convenant au cas qui nous occupe. Les δp et les $\delta \rho$ en cause ici sont donc exactement ceux qui figurent dans (19), et, puisque $\delta p \delta \rho > 0$, on voit que $\left(\frac{dP}{dt}\right)^2$ est positif.

Si l'onde avait transporté un mouvement *isotherme*, il eût fallu raisonner en supposant l'équilibre stable au regard des modifications isothermes et isobares et en exprimant cette stabilité par la condition que $\delta p \delta \rho$ est positif lors de tout accroissement de pression δp appliqué à un élément censé maintenu à température constante.

13* Cette manière de définir la stabilité par les lois du déplacement de l'équilibre ne choquera pas sans doute les expérimentateurs (¹). Elle

(¹) DUEM, *Considérations sur la stabilité et particulièrement sur la stabilité des corps élastiques* (Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 25 juin 1903).

présente toutefois quelques inconvénients. Outre qu'elle montre mal le lien qui existe logiquement entre le déplacement de l'équilibre *par variation de pression* et la stabilité *isobare*, elle est beaucoup moins rigoureuse que celle à laquelle les mécaniciens sont habitués depuis Lejeune-Dirichlet. Mais nous pouvons adopter cette dernière, à la condition de faire intervenir la notion de potentiel interne, et ce n'est pas là un des moindres mérites de cette notion. Nous avons affaire ici à un système défini par des variables sans viscosité ; la condition nécessaire et suffisante d'équilibre stable est donc, cela est aujourd'hui démontré pour des cas très étendus, que le potentiel soit minimum.

Nous ferons en passant la remarque, qui nous sera utile plus tard, que cette condition est encore nécessaire et suffisante si l'on admet l'existence d'une viscosité relative à α ; on a alors, en effet, deux sortes de variables, les unes x, y, z (et par suite ρ) affectées d'inertie et non de viscosité, l'autre α affectée de viscosité et non d'inertie. On est ainsi dans un cas déjà traité (1).

Nous partirons de l'hypothèse que l'équilibre d'un élément est stable *quand sa température est maintenue constante et qu'il est soumis à sa périphérie à une pression constante*. La différentielle seconde du potentiel total $\mathcal{F} + \frac{p}{\rho}$, où p et T sont constants, est alors positive. Donc, en tenant compte de [(17'), I],

$$(26) \quad \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho} \right) \delta \rho^2 + 2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial \alpha} \delta \rho \delta \alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} \delta \alpha^2 > 0.$$

La vitesse d'une onde propageant un mouvement *isotherme* est donnée par (19), δp et $\delta \rho$ vérifiant les équations (18) qui se réduisent

(1) DUEM, *Stabilité et viscosité* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 6^e série, t. III, 1903).

En appliquant à des masses fluides continues des résultats démontrés pour des systèmes définis par un nombre fini de paramètres, nous dépassons ce qu'autorise la rigueur mathématique. Il est permis toutefois, au point de vue physique, de le faire, en attendant mieux.

Nous laissons aussi de côté les singularités signalées par M. Painlevé (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1555).

ici à

$$\begin{aligned}\delta p &= \left(\rho^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho^2} + 2\rho \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho} \right) \delta \rho + \rho^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial \alpha} \delta \alpha, \\ 0 &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial \alpha} \delta \rho + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} \delta \alpha.\end{aligned}$$

Multiplions respectivement ces équations par $\delta \rho$, $\rho^2 \delta \alpha$. Il vient, vu (26),

$$\delta p \delta \rho > 0$$

ou encore

$$\frac{\delta p}{\delta \rho} > 0;$$

$\left(\frac{dP}{dt} \right)^2$ est donc positif.

La vitesse d'une onde propageant un mouvement *adiabatique* est donnée par (19), δp et $\delta \rho$ vérifiant dans ce cas les équations (18) suivantes :

$$\begin{aligned}\delta p &= \left(\rho^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho^2} + 2\rho \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho} \right) \delta \rho + \rho^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial \alpha} \delta \alpha + \rho^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial T} \delta T, \\ 0 &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial \alpha} \delta \rho + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} \delta \alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} \delta T, \\ 0 &= -\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial T} \delta \rho - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} \delta \alpha - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \delta T.\end{aligned}$$

Multiplions ces équations respectivement par $\delta \rho$, $\rho^2 \delta \alpha$, $\rho^2 \delta T$ et ajoutons

$$\frac{\delta p \delta \rho}{\rho^2} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho} \right) \delta \rho^2 + 2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial \alpha} \delta \rho \delta \alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} \delta \alpha^2 - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \delta T^2.$$

Or $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}$ est négatif (postulat de Helmholtz). Donc $\delta p \delta \rho$ (et, par suite, $\frac{\delta p}{\delta \rho}$) est positif en vertu de (26). $\left(\frac{dP}{dt} \right)^2$ est donc encore positif dans ce cas.

On remarquera que l'intervention du postulat de Helmholtz nous a permis d'étudier la réalité de $\frac{dP}{dt}$ à la fois dans le cas des mouvements isothermes et dans celui des mouvements adiabatiques, en faisant la seule hypothèse de la *stabilité isotherme*. Il n'y a pas à s'en étonner,

car on sait que, en vertu de ce postulat, la stabilité isotherme entraîne la stabilité adiabatique. Avec la seule hypothèse de la stabilité adiabatique, on pourrait montrer seulement que le $\frac{dP}{dt}$ de la formule (24) est réel, mais non qu'il en est de même de celui de (25). On voit que la notion de potentiel interne permet d'établir un lien entre les deux stabilités et par suite entre les signes des deux $\left(\frac{dP}{dt}\right)^2$, ce que ne permettent pas les considérations de l'article 12.

14. Lorsqu'il n'y a, comme nous le supposons ici, ni viscosité, ni frottement, il est impossible (cela ressort très nettement de tout ce qui précède) de distinguer entre les ondes propageant un ébranlement mécanique et celles qui propagent un phénomène chimique : une onde propage toujours à la fois l'un et l'autre. La vitesse obtenue dans l'hypothèse des mouvements adiabatiques [form. (24)] est aussi bien la vitesse du son dans un tel milieu que la vitesse de propagation de la réaction : propagation du son et propagation adiabatique d'une réaction chimique sont un seul et même problème.

Il est intéressant de comparer la vitesse (24) avec celle qu'aurait le son dans un fluide qui ne serait le siège d'aucun phénomène chimique, mais qui présenterait les mêmes coefficients de compressibilité et de dilatation, les mêmes chaleurs de dilatation et les mêmes chaleurs spécifiques que le mélange explosif considéré. Dans un tel fluide le son avancerait avec la vitesse $\frac{dP'}{dt}$ donnée par (20). On voit que

$$(27) \quad \left\{ \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP'}{dt} \right)^2 + \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha} - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial p}{\partial T} \right)}{\frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial \alpha}}, \right.$$

ce qui peut s'écrire

$$\frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP'}{dt} \right)^2 - \frac{\delta_{Q,\alpha} g \delta_{Q,\rho} p}{\delta_\rho \delta_{Q,\rho} g}.$$

$\delta_{0,\rho}g$ est la variation subie par la fonction g dans une modification *adiabatique* $\delta\alpha$, δT s'effectuant à ρ constant. Les autres notations analogues ont une signification analogue.

Supposons que les états de véritable équilibre $g = 0$ soient stables quand le système est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur et de volume constant. Nous prendrons pour définition de la stabilité la propriété suivante du déplacement de l'équilibre par variation de densité. Partons d'un état d'équilibre; augmentons adiabatiquement la densité ($\delta\rho > 0$) et supposons que d'abord la réaction chimique ne se produise pas ou se produise très peu (on est très près de la surface d'équilibre). Nous admettrons, pour fixer les idées et uniquement pour cela, que cette opération nous conduit dans la région de combinaison. Fixons alors la densité à la valeur $\rho + \delta\rho$, laissant toujours le corps dans son enceinte imperméable à la chaleur. La réaction se produit alors et nous admettrons : 1° qu'elle tend à faire diminuer la pression; 2° qu'elle ramène le corps à un nouvel état d'équilibre.

Cette définition peut s'exprimer de la façon suivante : La compression $\delta\rho > 0$ nous fait pénétrer dans une région où g est positif : on doit donc avoir $\delta_{0,\alpha}g > 0$. La réaction subséquente, qui est adiabatique et à volume constant, a pour effet de faire baisser la pression : cela veut dire $\delta_{0,\rho}p < 0$, et cette réaction ramène sur la surface des équilibres, c'est-à-dire fait passer g d'une valeur positive à une valeur nulle : donc $\delta_{0,\rho}g < 0$.

Par suite, le terme $-\frac{\delta_{0,\alpha}g\delta_{0,\rho}p}{\delta\rho\delta_{0,\rho}g}$ est négatif et $\frac{dP}{dt}$ est plus petit que $\frac{dP'}{dt}$.

15°. Ainsi, en prenant pour définition de la stabilité les lois du déplacement de l'équilibre, nous pouvons comparer $\frac{dP}{dt}$ et $\frac{dP'}{dt}$ sans faire appel à la notion de potentiel interne. Mais nous sommes obligés néanmoins de parler, au moins dans une certaine mesure, de réactions arrêtées, de véritables modifications virtuelles, puisque nous supposons que, dans la compression $\delta\rho$, la composition chimique commence par ne pas varier. Dès lors il n'y a plus grand avantage à se passer des

simplifications et des clartés qu'apporte l'usage du potentiel interne. Recourons-y donc. La formule (27) s'écrit alors

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 &= \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP'}{dt} \right)^2 \\ &- \rho^2 \frac{\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial x} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \rho \partial T} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial T} \right)^2}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial T} \right)^2 \right]} \end{aligned} \right.$$

L'énergie interne $U = \mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}$ peut être considérée comme une fonction ε de α , ρ et de l'entropie s . Laissons ρ et s constants; ε n'est plus fonction que de α . On sait que la condition $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \alpha^2} > 0$ est une condition suffisante pour la stabilité adiabatique sous volume constant (¹). Admettons qu'elle est aussi nécessaire. Il est facile de voir qu'elle peut s'écrire

$$\frac{1}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial T} \right)^2 \right] > 0.$$

Si donc l'équilibre d'un élément est stable dans les conditions que nous venons de dire, l'équation (28) montre que $\frac{dP}{dt} < \frac{dP'}{dt}$. C'est le résultat obtenu autrement au numéro précédent.

Mais on peut arriver au même résultat en partant de l'hypothèse que l'équilibre d'un élément est stable au regard des modifications isothermes et isobares, hypothèse exprimée par l'inégalité (26). En effet, par cette inégalité, qui est vraie quels que soient $\delta\rho$ et $\delta\alpha$, $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}$ est positif et, par le postulat de Helmholtz, $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}$ est négatif; le second terme du second membre de (28) est donc négatif. Le fait que cette nouvelle hypothèse sur la stabilité conduit à la même consé-

(¹) Voir GIBBS, *Équilibre des systèmes chimiques* (traduction Le Chatelier), p. 2 et suiv. — Voir aussi *Sur la rupture et le déplacement de l'équilibre* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 16 juin 1902).

quence que la première n'a pas de quoi surprendre, car on sait que la stabilité isothermique entraîne la stabilité adiabatique et que la stabilité isobare entraîne la stabilité sous volume constant (1).

2° Il y a viscosité ou frottement ou les deux ensemble. — 16. Venons maintenant au cas où la viscosité et le frottement relatifs à α ne sont plus négligeables. L'équation (13) peut toujours, comme il a été dit au n° 10, être vérifiée. Mais peut-on écrire une relation de la forme (16)?

Ici l'équation (22) n'est pas vraie dans le mouvement 2. Mais [(19), I] montre que, à la traversée de S, $\frac{\partial x}{\partial t}$ ne peut présenter de discontinuité, puisque ρ , α , T sont continus. (Dans le cas qui nous occupe $\frac{\partial x_1}{\partial t} = 0$, puisque le fluide est en équilibre dans la région 1; donc, immédiatement en arrière de S, $\frac{\partial x_2}{\partial t} = 0$). Sur S donc, on a

$$\frac{\partial A}{\partial t} = 0$$

et par suite, vu (3),

$$(29) \quad \frac{dA}{dP} = 0.$$

C'est une équation de la forme (16).

Par conséquent on peut calculer la vitesse de propagation d'une onde par les formules (17) ou (19), et l'on trouve, si les mouvements sont adiabatiques,

$$(30) \quad \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial p}{\partial T};$$

si les mouvements sont isothermes,

$$(31) \quad \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}.$$

(1) Sur la stabilité de l'équilibre (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 23 juillet 1903).

Or ce sont là précisément les formules de *Laplace* (20) ou de *Newton* (21) relatives aux fluides sans variable chimique.

17. (30) et (31) s'appliquent dans les deux cas suivants :

1° *Le mélange gazeux est affecté de viscosité sans frottement.*
Dans la partie 1, le corps est alors en équilibre vrai, et dans cet état d'équilibre se propage un ébranlement qui est forcément à la fois mécanique et chimique. Propagation du son et propagation adiabatique d'une réaction ne sont dans ce cas qu'un même phénomène [form. (30)].

2° *Le mélange gazeux est affecté de frottement et de viscosité.*
Dans la partie 1, ce mélange doit être alors en état de faux équilibre limite. Dans ce cas, il peut se présenter des ondes purement mécaniques et des ondes à la fois chimiques et mécaniques. Prenons, en effet, pour fixer les idées, les mouvements adiabatiques sur l'arc ϵB et

$$\frac{\partial g}{\partial p} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} > 0.$$

Nous savons alors (1, 6) que la réaction n'entre en jeu à partir d'un équilibre limite que si le fluide est *comprimé*. Par conséquent, les ondes propageant une compression seront à la fois mécaniques et chimiques; au contraire, les ondes propageant une dilatation seront mécaniques seulement (¹).

Mais, *dans tous les cas*, la vitesse des ondes, qu'elles soient chimiques et mécaniques ou purement mécaniques, est toujours la même; si les mouvements sont adiabatiques, *c'est toujours celle qu'aurait le son dans un fluide pur qui ne serait le siège d'aucune réaction et qui présenterait les mêmes coefficients de compressibilité et de dilatation, les mêmes chaleurs de dilatation et les mêmes chaleurs spécifiques que le mélange fluide considéré.*

(¹) Dans le mouvement 2, $\frac{\partial p}{\partial t}$ n'a pas partout le même signe. Nous disons que

l'onde propage une compression quand $\frac{\partial p}{\partial t}$ est positif immédiatement en arrière de la surface S. De même, une onde est chimique si, immédiatement en arrière de S, il y a réaction chimique.

18°. Pouvons-nous traiter de la réalité de cette vitesse (1)? Encore ici cette réalité peut se rattacher à la stabilité. Dans le premier des cas ci-dessus (viscosité sans frottement) la stabilité isotherme et isobare est encore exprimée, nous l'avons expressément remarqué au n° 13, par (26). On peut faire, en particulier, $\delta\alpha = 0$ dans (26) et, en reproduisant le mode de raisonnement du n° 13, on verra que $\frac{(\delta p)_{0,\alpha}}{\delta p}$ est positif.

Dans le second cas, (26) n'est plus vérifiée si l'on y laisse subsister $\delta\alpha$; mais elle l'est si l'on y fait $\delta\alpha = 0$. En effet, un état de faux équilibre aussi voisin qu'on veut de l'état d'équilibre limite est stable au regard des modifications isothermes laissant α constant. C'est donc qu'en cet état $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial p^2} + \frac{2}{p} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p}\right) \delta p^2 > 0$. Il est tout naturel (quoique peut-être non entièrement démontré) de supposer que cette inégalité est encore vérifiée dans l'état de faux équilibre limite. Dès lors le second cas se traite comme le premier.

3° Cas des corps à réaction vive. — 19. Venons maintenant au cas des corps à *réaction vive*. C'est celui qu'a traité M. Duhem (*Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques*, 1896, p. 168, et *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, t. I, 1897, p. 280). M. Duhem a présenté ce cas comme résultant de l'hypothèse suivante : *Il n'y a pas de viscosité et le frottement est indépendant de $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$* . Il résulte évidemment de là que le point représentatif de l'état du fluide reste toujours sur la surface des faux équilibres limites [voir équation (19'), I].

L'absence totale de viscosité étant assez peu probable, nous croyons préférable de nous en tenir à la manière dont nous avons présenté les choses (I, 8), manière qui nous paraît avoir un sens physique plus net que l'hypothèse trop purement mathématique de M. Duhem.

Comme conséquence, notre exposé présentera quelques divergences de détail avec celui de ce savant. Nous sommes obligés d'éliminer, pour

(1) Nous allons traiter la question en employant le potentiel interne. On pourrait aussi la traiter par des considérations analogues à celles des n°s 12 et 14.

être traités dans le Chapitre suivant, les cas où les réactions sont pour ainsi dire instantanées. Nous ne prenons ici que ceux où les réactions maintiennent le point représentatif sur la surface $g = 0$. Nous savons que cela peut arriver aussi bien pour l'arc $\Lambda\varepsilon$ que pour l'arc εB de cette surface. Le problème se met alors en équations exactement comme au n° 11, seulement $g = 0$ représente ici *la surface des faux équilibres limites*. Nous parvenons ainsi, suivant que les mouvements sont adiabatiques ou isothermes, à la formule (24) ou à la formule (25).

L'identité de notations que nous venons de trouver entre le problème que nous traitons ici et celui des n°s 11 à 15 peut devenir une véritable identité de fait. Aux hautes températures en effet la surface des faux équilibres limites tend à se confondre avec celle des équilibres véritables, de sorte que $g = 0$ est alors aussi bien l'équation de l'une que de l'autre. Aux hautes températures, nos deux problèmes se confondent donc.

20. Au sujet de la distinction entre les ondes purement mécaniques et les ondes à la fois chimiques et mécaniques, les corps à *réaction vive* donnent lieu à des remarques analogues à celles qui ont été faites pour les corps avec frottement et vitesses de réaction modérées (17). Prenons, pour fixer les idées, les mouvements adiabatiques sur l'arc εB . Si

$$\frac{\partial g}{\partial p} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} > 0,$$

les ondes *condensées* ($\frac{\partial p}{\partial t} > 0$) propagent à la fois une réaction et un phénomène mécanique; les ondes *dilatées* ($\frac{\partial p}{\partial t} < 0$) ne propagent qu'un phénomène mécanique. Mais ici les premières n'ont pas la même vitesse que les secondes; elles ont la vitesse (24), tandis que les secondes ont la vitesse (20) (formule de Laplace).

Cette distinction toutefois ne subsiste pas aux hautes températures, quand (a) et (a') sont venus se confondre avec (V) . Il est naturel d'admettre que la vitesse de réaction dans la région F' est très grande comme dans la région F , de sorte que jamais le point représentatif ne

puisse, en pénétrant dans cette région, s'éloigner sensiblement de (a') , pas plus qu'il ne peut, dans la région F, s'éloigner sensiblement de (a) . Comme (a) et (a') sont maintenant confondues avec (V) , on voit que le point représentatif ne quittera pas (V) , mais on voit aussi que ni une compression ni une dilatation ne pourront laisser α constant, la région E des faux équilibres n'existant pas; si la compression provoque l'accroissement de α , la dilatation en provoquera la diminution. Nous retombons exactement sur la théorie des nos 11 à 13 où la distinction est impossible entre les ondes mécaniques et les ondes chimiques.

21. Comparons la vitesse (24) avec la vitesse (20) pour voir quelle influence a la réaction chimique sur la propagation d'une onde. C'est exactement la comparaison du n° 14, mais dans le cas où $g = 0$ est la surface (a) . Elle se fait au moyen de la formule (27).

Nous sommes, par hypothèse, sur l'arc ϵB . Donc $\frac{r_\alpha}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial \alpha}$ est positif. Dans l'expression $\frac{\partial p}{\partial \alpha} - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{r_\alpha}{c}$, on peut admettre, vu la grandeur du coefficient r_α pour les mélanges explosifs, que c'est le second terme qui donne son signe. Or ce signe est le signe +, $\frac{\partial p}{\partial T}$ étant, en général, positif et r_α étant négatif [(21), I]. Donc $\left(\frac{dV}{dt}\right)^2$ sera plus grand ou plus petit que $\left(\frac{dV'}{dt}\right)^2$ suivant que $\frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T}$ sera supérieur ou inférieur à zéro, c'est-à-dire suivant que les ondes propageant la réaction chimique seront des ondes *condensées* $\left(\frac{\partial p}{\partial t} > 0\right)$ ou *dilatées* $\left(\frac{\partial p}{\partial t} < 0\right)$. Dans le premier cas, on peut être assuré que $\left(\frac{dV}{dt}\right)^2$ est positif, car $\left(\frac{dV'}{dt}\right)^2$ l'est déjà (18). Dans le second, on ne peut rien dire de général (1).

(Quand les surfaces (a) et (a') sont venues se confondre avec (V) , $\frac{dV}{dt}$ est toujours, comme on l'a vu (14), inférieur à $\frac{dV'}{dt}$.)

(1) Voir DUHEM, *Mécanique chimique*, t. I, p. 280 et suiv. Dans sa discussion, M. Duhem est obligé de faire des hypothèses particulières, notamment de supposer que le coefficient de frottement ne dépend pas de p .

On voit par cette comparaison que le cas des corps à réaction vive, contrairement à celui du n° 16, fait jouer un rôle à une élasticité spéciale, d'ordre chimique, qui peut soit s'ajouter à l'élasticité mécanique, soit s'en retrancher. Nous sommes portés à croire que, pour les états de faux équilibre limite dont la température n'est pas très élevée, on a

$$\frac{\partial g}{\partial \varphi} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial g}{\partial T} > 0,$$

de sorte que, pour eux, c'est d'une addition d'élasticité qu'il s'agit. La vitesse de propagation peut prendre alors des valeurs très considérables, puisque, pour les points de l'arc ϵB voisins de ϵ , la quantité placée au dénominateur $\frac{r_a}{c} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial x}$ est très petite. Aux hautes températures, au contraire nous retombons sur la théorie des n° 11 à 13 et les élasticités se retranchent. En considérant ainsi ladite théorie comme un cas particulier de celle des corps à réaction vive, il nous semble que nous lui donnons une *signification physique*, dont elle manquait jusqu'ici. Nous avons annoncé ce résultat aux premières lignes du n° 11.

22. A la vérité les résultats de l'article 16 doivent s'appliquer au cas des corps à réaction vive qui ne se distinguent des corps étudiés dans cet article que par le resserrement des surfaces d'égale vitesse de réaction, distinction qui est sans importance de principe. Il est certain qu'une réaction chimique adiabatique se propageant dans un état d'équilibre par une onde véritable ne peut avancer qu'avec la vitesse du son [formule (30)]. Comment se fait-il alors que la formule (24) donne une vitesse qui peut être beaucoup plus forte?

C'est que nous avons traité le problème par une méthode d'approximation, en considérant comme rigoureux que l'équation

$$g(\varphi, x, T) = 0$$

est toujours vérifiée dans le mouvement 2, alors qu'elle ne l'est qu'à peu près. Nous avons ainsi transformé le problème réel en un problème fictif qui en est la représentation simplifiée. Dans cette modification, nous avons changé en *ondes véritables* des phénomènes qui n'étaient,

pour employer la terminologie de M. Duhem, que des *quasi-ondes* dans le problème vrai et qui, par suite, n'étaient pas soumis à la loi (30). En réalité, quand la réaction se propage suivant la loi (24), voici ce qui se passe. Dans toute l'étendue du fluide la réaction est amorcée, mais aux points éloignés elle est insensible, tandis qu'aux points rapprochés elle est notable. De là deux régions séparées par une zone qui n'est pas rigoureusement une surface, mais qui est très étroite. Cette zone constitue une quasi-onde qui se propage autrement qu'une onde véritable, et notre méthode approximative, en transformant cette quasi-onde en onde mathématique, nous permet de trouver la loi de son mouvement.

Faits d'expérience. — **23.** De tous les cas étudiés dans le présent paragraphe, aucun n'a été soumis à une expérimentation systématique, et il est probable même qu'on n'en a observé accidentellement qu'un seul, celui où un ébranlement se propage dans un système chimique en équilibre, la variable α étant affectée de viscosité et non de frottement (17). Ce serait le cas, par exemple, de la propagation du son dans un mélange d'hydrogène, de vapeur d'iode et d'acide iodhydrique à une température assez élevée. La formule (30) montre que la vitesse du son n'est pas affectée par la réaction chimique (1).

Quand il y a frottement, les théories précédentes supposent que le corps, dans la région 1, est en état de faux équilibre limite. C'est là une condition qu'on n'a probablement jamais réalisée, et il est peu probable qu'on la réalise jamais. Tout au plus pourrait-on espérer expérimenter le cas, relatif aux corps à réaction vive, où, par suite des hautes températures, la théorie du n° 19 coïncide avec celle du n° 11 et mettre en évidence la diminution d'élasticité, c'est-à-dire de vitesse dans la propagation des ondes, qui résulterait de la réaction chimique. Nous avons toutefois tendance à croire que cette diminution est très faible (Voir Chap. III, n° 37).

(1) Mais il ne faut pas oublier que cette conclusion est intimement liée à l'hypothèse exprimée par [(19) 1]. Si la vitesse de réaction dépendait de $\frac{\partial p}{\partial t}$, $\frac{\partial T}{\partial t}$, elle ne subsisterait pas.

Quant à la théorie du n° 11, c'est sans doute uniquement dans le seul cas que nous venons de signaler qu'on peut songer à la soumettre à des vérifications expérimentales.

Malgré tout, les développements qui précèdent ne sont pas sans intérêt, car ils mettent en évidence, dans des cas idéalement simplifiés, le rôle de la réaction chimique, que nous allons retrouver dans ce qui va suivre.

§ 8. — Propagation d'une réaction dans un mouvement.

24. Prenons un mélange gazeux où la variable α présente du frottement et supposons ce corps en état de faux équilibre, mais non limite. Comment une réaction peut-elle s'y propager?

Il faut naturellement que le gaz soit d'abord porté à sa température d'inflammation par un mouvement préalable, et par le mot *mouvement* nous désignons toute espèce de transformation, même, si c'est nécessaire, une simple variation de température sans déplacement. Nous sommes ainsi conduits à examiner la propagation d'un mouvement 2 dans un mouvement 1 qui ne se réduit pas, comme au paragraphe précédent, à un état d'équilibre.

1° Les mouvements 1 et 2 sont de même nature. — **25.** Dans le problème que nous venons de spécifier au numéro précédent, le mouvement 1 doit être tel que la variable α n'y joue pas; le mouvement 2, au contraire, doit être accompagné de phénomènes chimiques. Nous traiterons ce problème un peu plus loin et nous commencerons ici par supposer qu'il y a réaction à la fois dans 1 et dans 2.

Il est évidemment nécessaire que la réaction soit *de même sens* dans 1 et dans 2 au voisinage de l'onde S. Il est nécessaire aussi que la *même relation supplémentaire* soit valable dans 1 et dans 2 pour qu'on puisse écrire une équation (13). Abandonnons ici les généralités d'un ordre un peu trop mathématique auxquelles nous nous sommes tenus jusqu'à présent, et considérons les deux seuls cas vraiment intéressants au point de vue physique : celui où les mouvements sont adiabatiques, et où, par suite, l'équation (13) a la forme

$$(32) \quad r_p \frac{dR}{dP} + r_\alpha \frac{dA}{dP} + c \frac{d\theta}{dP} = 0,$$

et celui où la propagation de la chaleur se fait par simple conductibilité dans un gaz à coefficient de conductibilité non nul, et où (13) s'écrit

$$(33) \quad \frac{d\theta}{dP} = 0.$$

Ce dernier cas, que nous distinguerons en disant que le gaz est *bon conducteur*, comprend comme cas particulier celui où la conductibilité est infinie, et nous savons, par le théorème du n° 8, que la vitesse des ondes dans un gaz bon conducteur se calcule exactement comme si les mouvements étaient assujettis à être isothermes. L'équation (13) ayant l'une des formes que nous venons de dire, il est évident qu'on peut conserver sans modification les théories des n°s 11, 16, 19. On peut donc considérer comme résolus par ces théories les problèmes suivants :

1° La variable α est sans frottement ni viscosité; un mouvement avec réaction 2 se propage dans un mouvement avec réaction 1.

Si les mouvements sont adiabatiques, la vitesse de l'onde est donnée par la formule (24); si le gaz est bon conducteur, elle est donnée par la formule (25), puisqu'on doit la calculer comme si les mouvements étaient isothermes.

D'ailleurs ce qui a été dit sur le signe de $\left(\frac{dP}{dt}\right)^2$ subsiste puisque l'hypothèse de l'absence de frottement et de viscosité revient à admettre que chaque élément est toujours en équilibre au point de vue de la densité et de la variable chimique; on peut donc parler de la stabilité de son état.

2° La variable α est affectée de viscosité avec ou sans frottement, et un mouvement avec réaction se propage dans un autre mouvement avec réaction.

La théorie du n° 16 est applicable. La vitesse des ondes est donnée, quand les mouvements sont adiabatiques, par la formule de Laplace (30), et, quand le gaz est bon conducteur, par la formule de Newton (31).

Il est impossible ici de faire appel aux notions de stabilité pour discuter le signe de $\left(\frac{dP}{dt}\right)^2$, puisque le gaz n'est plus en équilibre dans 1.

Mais on peut affirmer que ce signe est le signe + pour les mélanges de gaz parfaits. Un mélange de gaz parfaits qui n'est le siège d'aucune réaction chimique se comporte, c'est la loi du mélange des gaz, comme un gaz parfait unique ; ses coefficients de compressibilité, de dilatation, d'échauffement, ont des valeurs numériques comparables à celles des gaz parfaits simples. Depuis Gibbs, on sait que cette propriété subsiste pour les mélanges dont les constituants peuvent se combiner entre eux. Ces valeurs numériques sont telles, on le sait par l'expérience, que les formules de Laplace et de Newton donnent des vitesses réelles.

3° Corps à réaction vive. Un mouvement avec réaction se propage dans un autre mouvement avec réaction, le point représentatif restant sur la surface $g = 0$.

Nous pouvons appliquer le n° 19. La vitesse est donnée, si les mouvements sont adiabatiques, par (24), et, si le gaz est bon conducteur, par (25).

26. Faits d'expérience. — Des trois cas précédents, il est probable que le second seul a été observé par les expérimentateurs, mais il n'est pas douteux qu'il l'ait été : c'est en effet le cas, qui s'est certainement présenté souvent, de *la propagation du son dans un fluide en train de se transformer chimiquement*. Il y a même sur ce sujet des expériences systématiques, celles de M. Berthelot sur les vibrations de l'ozone, par exemple, pendant qu'il se transforme en oxygène ⁽¹⁾. M. Berthelot n'a pas mesuré la vitesse du son dans ces conditions. Mais notre théorie montre qu'il aurait trouvé, s'il l'avait fait, que la réaction chimique n'a pas, dans ce cas, d'influence sur cette vitesse ⁽²⁾.

2° Le mouvement 1 est un mouvement sans réaction chimique. —
27. Nous allons supposer maintenant que la variable α ne joue pas dans

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. 1, 1883, p. 126 et suivantes.

⁽²⁾ Il est vrai que cette conclusion tient en grande partie à l'hypothèse exprimée par l'équation [(19) I].

1, mais qu'elle joue dans 2; c'est là proprement le cas de la propagation d'une flamme dans un gaz.

Ce phénomène peut se présenter dans deux cas.

28. 1^o Variable α affectée de viscosité et de frottement. — La méthode de calcul suivie au n^o 16 est encore applicable quand le mouvement 1 est purement mécanique. Si les mouvements sont adiabatiques, on a, dans 1 comme dans 2,

$$r_p \frac{\partial p}{\partial t} + r_\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial t} + c \frac{\partial T}{\partial t} = 0;$$

seulement dans 1 le second terme est nul. Cela n'empêche pas d'écrire

$$r_p \frac{dR}{dP} + r_\alpha \frac{dA}{dP} + c \frac{d\theta}{dP} = 0.$$

De même, si le gaz est bon conducteur, on a toujours

$$\frac{d\theta}{dP} = 0.$$

La vitesse des ondes est donnée, si les mouvements sont adiabatiques, par (30) (formule de Laplace) et, si le gaz est bon conducteur, par (31) (formule de Newton).

Mais il y a ici une remarque importante à faire. Il est de toute nécessité que, dans 1, au voisinage immédiat de S, le fluide soit dans un état représenté par un point de la surface des faux équilibres limites. De là une condition de *compatibilité* spéciale. Dans tout ce Mémoire, nous laissons de côté en général les conditions pour que deux mouvements soient compatibles; toutefois celle qui se présente ici est si importante et a un sens physique si net que nous devons en dire un mot. On voit qu'elle peut s'exprimer ainsi : g étant toujours nul aux points de 1 qui précèdent immédiatement l'onde, on doit avoir

$$(34) \quad \frac{\partial g}{\partial p} \frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{dP}{dt} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \frac{dp_1}{dP} + \frac{\partial g}{\partial \alpha} \frac{d\alpha_1}{dP} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{dT_1}{dP} \right) = 0,$$

et cette équation doit donner, pour $\frac{dP}{dt}$, la même valeur que (30) ou (31).

On peut remarquer d'ailleurs que l'équation (34) s'appliquerait même si l'on rejetait l'hypothèse exprimée par l'équation [(19), I] et si l'on admettait que la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ dépend non seulement de ρ , α , T mais encore de $\frac{\partial T}{\partial t}$, $\frac{\partial \rho}{\partial t}$. Si l'on agissait ainsi, il serait impossible d'appliquer la méthode d'Hugoniot et de parvenir aux formules (30) et (31); mais il faudrait toujours écrire (34).

29. 2° Cas des corps à réaction vive se maintenant sur la surface (a). — Il ne faut pas songer ici à appliquer le n° 19, parce que l'équation $g = 0$ n'est pas vérifiée dans toute la région 1 et qu'il est, par suite, impossible d'écrire l'équation (16) sous la forme (23).

Mais il est bien certain que, comme au numéro précédent, (34) est toujours valable : on a ainsi une valeur de la vitesse de propagation, mais une valeur qui contient toutes les dérivées partielles de ρ , et de T .

Il est possible de trouver de cette vitesse une expression qui contienne moins de dérivées. Partons de (34) et écrivons-la, en posant

$$J = - \left(\frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{\partial T_1}{\partial t} \right),$$

$$(35) \quad \frac{dP}{dt} \left(\frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{d\rho_1}{dP} + \frac{\partial g}{\partial \alpha} \frac{d\alpha_1}{dP} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{dT_1}{dP} \right) = J.$$

Dans le mouvement 2, on a toujours et partout $g = 0$; cette équation est vraie à chaque instant non seulement au front de l'onde, mais encore en un point situé en arrière, sur la normale à S, à une distance dP . On peut donc écrire

$$(36) \quad \frac{dP}{dt} \left(\frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{d\rho_1}{dP} + \frac{\partial g}{\partial \alpha} \frac{d\alpha_1}{dP} + \frac{\partial g}{\partial T} \frac{dT_1}{dP} \right) = 0.$$

Retranchons (36) de (35); il vient

$$(37) \quad \frac{dP}{dt} \frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{dR}{dP} + \frac{dP}{dt} \frac{\partial g}{\partial \alpha} \frac{dA}{dP} + \frac{dP}{dt} \frac{\partial g}{\partial T} \frac{d\theta}{dP} = J.$$

Associions cette égalité à (8) et à (13). Entre (8), (13) et (37), nous

ne pouvons pas éliminer $\frac{dR}{dP}$, $\frac{dA}{dP}$, $\frac{d\theta}{dP}$. Laissons donc

$$\frac{dR}{dP} = \frac{\frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \frac{\partial \rho_2}{\partial t}}{\frac{dP}{dt}} = \frac{\frac{\partial R}{\partial t}}{\frac{dP}{dt}}$$

et éliminons $\frac{dA}{dP}$ et $\frac{d\theta}{dP}$. On obtient, si les mouvements sont adiabatiques,

$$(38) \quad \begin{vmatrix} \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 \right] \frac{\partial R}{\partial t} & \frac{\partial p}{\partial x} & \frac{\partial p}{\partial T} \\ r_\rho \frac{\partial R}{\partial t} & r_\alpha & c \\ \frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{\partial R}{\partial t} - J & \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial T} \end{vmatrix} = 0,$$

et, si le gaz est bon conducteur,

$$(39) \quad \begin{vmatrix} \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho^2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 \right] \frac{\partial R}{\partial t} & \frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{\partial R}{\partial t} - J & \frac{\partial g}{\partial x} \end{vmatrix} = 0.$$

Ces expressions contiennent les dérivées $\frac{\partial \rho_1}{\partial t}$, $\frac{\partial T_1}{\partial t}$, $\frac{\partial \rho_2}{\partial t}$. Toutefois, dans le cas des mouvements adiabatiques, $\frac{\partial T_1}{\partial t}$ s'exprime en fonction de $\frac{\partial \rho_1}{\partial t}$ par

$$r_\rho \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + c \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0,$$

de sorte que les seules dérivées contenues dans J et dans $\frac{dP}{dt}$ sont $\frac{\partial \rho_1}{\partial t}$, $\frac{\partial \rho_2}{\partial t}$.

La formule (38) est, en somme, sous une forme différente, la formule (24) du Chapitre XI de la *Thermodynamique générale* de Robin.

On peut remarquer que, dans le cas des transformations adiabati-

tiques, il y a, dans le mouvement 2 comme dans le mouvement 1, une relation entre la pression et la densité de chaque élément, mais que la forme de cette relation, variable d'ailleurs d'un élément à l'autre, n'est pas la même, pour un même élément, dans 1 et dans 2. L'étude de la propagation d'une onde séparant deux tels mouvements était pour Robin, le premier qui l'a faite, un problème nouveau, ainsi qu'il l'a dit lui-même ⁽¹⁾. Mais la méthode susceptible de le résoudre, la méthode d'Hugoniot, existait avant que le problème ne fût posé. La manière dont Robin l'a appliquée prête à une critique grave, qui a été faite par M. Duhem : elle suppose implicitement au fond que tous les éléments, quand ils sont atteints par l'onde chimique, sont dans le même état. La marche que nous avons suivie n'est pas sujette à cette objection.

30. Les formules (38) et (39) sont assez compliquées. On tire parfois parti plus aisément de (34) *qui a d'ailleurs l'avantage de s'appliquer à des cas beaucoup plus étendus* (28). Nous nous placerons, pour le faire, dans un problème très particulier mais qui n'en donne pas moins des indications intéressantes.

Supposons que le gaz soit enfermé dans un tube rectiligne dirigé suivant Ox , indéfini d'un côté, fermé par un piston Q de l'autre. Supposons aussi que l'état initial soit un état de repos et d'équilibre chimique *homogène*. Nous supposerons, en outre, que la force $\bar{X} + \bar{Y} + \bar{Z}$ est négligeable. Les mouvements vont se faire par tranches parallèles au plan yz et les équations [(2), 1] et [(18), 1] se réduiront à

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{r}{\frac{\partial x}{\partial a}}, \\ \frac{\partial p}{\partial a} = -r \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}. \end{array} \right.$$

Le mouvement 1 va être provoqué par la mise en mouvement du piston Q et il sera supposé adiabatique. Ce sera un mouvement qui se

(1) ROBIN, *loc. cit.*, p. 203.

propagera dans l'état de repos initial (nous allons le vérifier tout à l'heure) et qui amènera progressivement l'état de chaque élément fluide en un point de la surface $g = 0$. Le mouvement étant adiabatique, α étant constamment nul et l'état initial étant le même pour tous les éléments, il est évident que tous les éléments, quand ils atteindront la surface $g = 0$, seront rigoureusement dans le même état ρ, α, T . La vitesse que donne (34) sera donc exactement celle avec laquelle un état bien déterminé ρ, α, T avance dans le mouvement 1 défini comme on vient de le faire. Or cette vitesse peut se trouver facilement en décomposant, suivant une méthode indiquée par Hugoniot (¹), le mouvement 1 en mouvements élémentaires.

Traitions pour cela le problème suivant :

Prenons le gaz et le piston se déplaçant tout d'une pièce dans le tuyau, d'un mouvement uniforme représenté par

$$(41) \quad x = H\alpha + Vt + K.$$

La vitesse est V , la densité $\rho_0 = \frac{r}{H}$; elles sont les mêmes pour tous les points, et la température T_0 est aussi supposée uniforme.

Changeons maintenant la vitesse du piston Q , faisons-la passer de V à $V + dV$. Un mouvement va naître au contact de Q , qui se propagera dans le mouvement (41) et qui sera défini, comme on va le vérifier, par une équation de la forme

$$(42) \quad x = (H + H')\alpha + (V + V')t + K + K'.$$

La densité est devenue

$$\rho_0 + d\rho = \frac{r}{H + H'},$$

d'où

$$H' = -H \frac{d\rho}{\rho_0}.$$

(¹) HUGONOT, *Sur la propagation du mouvement dans les corps* (*Journal de l'École Polytechnique*, LVIII^e Cahier, p. 15 et suiv.).

La température a crû de dT donné par $r_p dT + c dT = 0$, puisque les mouvements sont adiabatiques. Dans tout le mouvement (42), la densité et la température sont les mêmes, donc aussi la pression (rappelons que la variable α ne change pas). D'ailleurs $\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}$ est nul partout. Donc (42) vérifie bien (40), ce qui est une première condition nécessaire.

Il faut en outre que (42) s'accorde avec la condition aux limites imposée par le mouvement du piston Q; il faut donc que

$$V + V' = V + dV$$

ou

$$V' = dV.$$

Il faut enfin que (42) soit *compatible* (au sens d'Hugoniot) avec (41). Or (42) se raccorde avec (41) au point d'abscisse a donnée par

$$(H + H')a + (V + V')t + K + K' = Ha + Vt + K.$$

Ce point se déplace, par rapport au champ de Lagrange, avec une vitesse $\frac{da}{dt} = -\frac{V'}{H'} = \frac{\rho_0}{H} \frac{dV}{d\rho}$. Pour que (42) soit compatible avec (41), il faut que cette vitesse soit égale à la vitesse du son calculée par la formule (20) : en effet, par rapport à des axes animés de la vitesse V , la propagation de (42) n'est autre chose que la *propagation d'un petit mouvement*. On doit donc écrire

$$-\frac{V'}{H'} = \frac{\rho_0}{r} \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} - \frac{r_p}{c} \frac{\partial P}{\partial T}\right)}_{\substack{\rho=\rho_0 \\ T=T_0}},$$

ce qui détermine H' (1).

Ainsi donc, (41) étant donné, dV aussi, on voit que H' et V' se déterminent facilement. Quant à K' , il dépend du choix de l'origine du temps. C'est donc bien un mouvement de la forme (42) que détermine l'accroissement de vitesse dV du piston Q.

(1) On peut se reporter au Mémoire d'Hugoniot si l'on trouve que les considérations ci-dessus manquent de rigueur.

Ce problème préliminaire traité, imaginons que le gaz et le piston soient d'abord immobiles dans le tuyau, l'état initial étant homogène. Mettons ensuite le piston en mouvement. Considérons le mouvement de Q comme formé par des acquisitions successives de petites vitesses; ainsi, de zéro, la vitesse passe à dV , puis à $2dV$, etc. A chacune des valeurs de la vitesse correspond, par les raisonnements qui précèdent, un mouvement (42) dans lequel ρ et T ont des valeurs bien déterminées et ces divers mouvements se propagent les uns dans les autres avec les vitesses du son correspondant à leurs valeurs de ρ et de T .

Nous voyons ainsi que les mouvements du gaz susceptibles de se propager dans l'état de repos homogène ou, comme on dit, les mouvements compatibles avec le repos, sont formés par la superposition d'intégrales de la forme (42).

On peut encore énoncer ce résultat de la façon suivante. Une intégrale quelconque $x(a, t)$ des équations (40) peut se représenter, en prenant a, t, x comme coordonnées, par une surface; les mouvements (42) sont représentés par des plans, et un mouvement susceptible de se propager dans l'état de repos du gaz est représenté par l'enveloppe de ces plans, soit par une surface développable. Nous supposons, pour éviter toute singularité, que, dans ce mouvement, les ondes élémentaires successives, qui séparent les divers mouvements (42), ne se rejoignent pas, c'est-à-dire que le point représentatif du mouvement ne traverse pas l'arête de rebroussement de la surface développable.

Il est dès lors évident, par ce qui précède, que la vitesse avec laquelle un état *bien déterminé* du fluide avance dans les mouvements compatibles avec le repos est la vitesse du son $\frac{\rho}{r} \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{r \rho}{c} \frac{\partial p}{\partial T}}$ correspondant à l'état ρ, T .

Dans ce cas particulier, par conséquent, la formule (34) donne pour vitesse de la flamme celle du son. Ce résultat montre qu'un mouvement 1 défini comme on vient de le faire, c'est-à-dire un mouvement 1 adiabatique et compatible avec l'état de repos homogène, peut être compatible avec la propagation, en arrière de lui, d'une flamme obéissant à la loi (30). Il peut l'être également avec la pro-

pagation d'une flamme suivant la loi (38); il suffit que $\frac{\partial p_1}{\partial t}$ ait une valeur telle que (38) donne, pour $\frac{dP}{dt}$, la vitesse du son.

La vitesse du son dont il s'agit ici est celle qui est relative au gaz dont la composition α ne varie pas; même avec la loi (38), l'élasticité chimique ne joue aucun rôle.

31. Faits d'expérience. — Les physiciens et les chimistes ont-ils observé quelques-uns des cas étudiés dans ce qui précède ?

Un bec Bunsen donne un exemple de flamme avançant dans un gaz en mouvement; la vitesse de la flamme est nulle dans le champ des variables d'Euler, mais non dans celui des variables de Lagrange. Même phénomène dans toutes les expériences sur l'écoulement, à travers un orifice en mince paroi, de gaz enflammés. (Bunsen, Mallard, Mallard et Le Chatelier.) C'est le même phénomène aussi qui a été observé par MM. Mallard et Le Chatelier dans des conditions mieux définies en étudiant la propagation de la flamme dans un tube de verre. Prenons les expériences de ces derniers auteurs. Que le gaz soit en mouvement avant la flamme, c'est ce qui résulte évidemment de la remarque suivante : l'inflammation, portée à l'extrémité ouverte d'un tube, fermé de l'autre côté, avance d'une manière qui varie avec la longueur du tube, au moins quand celle-ci ne dépasse pas une certaine limite ⁽¹⁾; ce fait ne peut s'expliquer que par l'action de l'extrémité fermée sur l'état de repos ou de mouvement du gaz en avant de la flamme. Il convient donc de chercher à appliquer ici les n^{os} 27 à 30.

Le mouvement du gaz avant la flamme peut être même très intense. L'observation donnant la vitesse dans le champ d'Euler, c'est-à-dire la résultante de la vitesse propre de la flamme et de la vitesse du gaz, on doit trouver des vitesses très variables suivant les cas. C'est ce que MM. Mallard et Le Chatelier ont observé dans la *période du mouvement vibratoire* ⁽²⁾. Laissons de côté cette période et envisageons les premiers instants de la propagation, pendant lesquels la vitesse est

⁽¹⁾ MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 316.

⁽²⁾ MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 355.

régulière. C'est la vitesse $\frac{d\pi}{dt} = \frac{d\pi_1}{dt} + u_1$ (I, 3; nous sommes dans le cas des ondes planes) qui a été mesurée. Elle ne dépasse pas 20^m (1) par seconde; comme u_1 ne doit pas être très grand en valeur absolue, il est plus que probable que $\frac{d\pi_1}{dt}$ ne dépasse guère 40^m par seconde.

Le mouvement qui précède la flamme ne préexiste pas à l'inflammation : l'état initial du gaz dans le tube est un état homogène de repos et de faux équilibre chimique. Lors de l'inflammation, il se développe un mouvement 1 qui portera le gaz à la température d'inflammation. Il se peut que, dès le début, ce mouvement s'étende à toute la masse fluide, les fonctions x, y, z qui le représentent étant analytiques jusqu'à l'infini. Il se peut, au contraire, qu'il se propage par une onde dans l'état d'équilibre préexistant; comme cette onde a certainement [form. (20) ou (21)] une vitesse de plusieurs centaines de mètres par seconde, elle est toujours en avance sur la flamme, condition évidemment nécessaire au phénomène.

Imaginons d'abord que les transformations soient adiabatiques aussi bien en avant qu'en arrière de la flamme. La vitesse de la flamme est alors donnée par (38) ou (30) selon que le mélange est ou n'est pas à réaction vive. Mais (34) s'applique dans les deux cas et donne pour vitesse celle du son, du moins quand le mouvement 1 se propage par onde dans l'état d'équilibre préexistant (30), ce qui paraît bien être la réalité. Or le fluide immédiatement avant la flamme est aux environs de 500°, température d'inflammation; le son s'y propage avec une vitesse $\frac{d\pi_1}{dt}$ de l'ordre de 500^m par seconde. Ce résultat paraît incompatible avec les mesures de Mallard et Le Chatelier et il est probable qu'il faut abandonner l'idée de l'adiabaticité des mouvements. Cette conclusion est bien d'accord avec l'opinion des deux savants ingénieurs qui font jouer à la conductibilité calorifique un rôle important dans le mode de propagation qu'ils ont étudié.

Supposons donc le mélange bon conducteur, ou plus exactement, comme le coefficient de conductibilité des gaz n'est pas à notre disposition, supposons les mouvements assez lents pour que la chaleur mise

(1) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 329.

en jeu par la conductibilité ne soit pas négligeable. Si le corps n'est pas à réaction vive, on a à la fois, pour déterminer la vitesse, les formules (31) et (34). La première donne la valeur que la formule de Newton attribuerait à la vitesse du son; c'est beaucoup trop pour les nombres expérimentaux et il faut rejeter cette hypothèse. Si le mélange est à réaction vive, on n'a plus que (34) pour déterminer la vitesse, (39) n'ajoutant rien de nouveau. Rien ne s'oppose à ce que cette formule donne une vitesse convenable, *et peut-être par conséquent le phénomène de Mallard et Le Chatelier consiste-t-il dans la propagation d'une onde ordinaire, avec réaction chimique, dans un mélange à réaction vive.*

Nous croyons que, dans les mélanges étudiés par MM. Mallard et Le Chatelier, le point ϵ existe sur la surface (α) (¹). L'expérience nous paraît prouver que, lorsqu'on élève la température d'un système où α est nul, on atteint la surface d'inflammation en un point *à partir duquel une combustion adiabatique à volume constant est possible*; cela exige qu'il y ait une zone $A\epsilon$. Dans les expériences de Mallard et Le Chatelier, quand le gaz arrive à la température d'inflammation, il doit donc se trouver en un état de cette zone. Malgré cela, si la conductibilité joue un rôle assez considérable dans le phénomène, on sait (I, 8) que le gaz peut brûler en restant sur la surface $g = 0$, c'est-à-dire que α peut varier d'une manière continue à partir de zéro, c'est-à-dire encore que la flamme peut très bien être, conformément à l'interprétation que nous venons de donner, une onde de l'espèce que nous étudions dans ce Chapitre. Mais il peut arriver aussi que la conductibilité joue assez peu pour que le gaz, à peine enflammé, brûle pour ainsi dire instantanément. Il y a alors une discontinuité brusque de la température à la traversée de l'onde et le problème sort du cadre du présent Chapitre, car les hypothèses du n° 1 n'y sont plus applicables.

(¹) Cette affirmation est en contradiction avec ce que dit M. Duhem (*Mécanique chimique*, t. I, p. 277) qui a cru nécessaire, pour expliquer les retards à l'inflammation des mélanges grisouteux, d'admettre que le point ϵ n'existe pas. Mais il ne faut pas oublier que notre surface (α) n'est pas exactement celle que considère M. Duhem; c'est en réalité la surface (A) de I, 7. Cette différence nous a permis de donner, des retards à l'inflammation, une explication que nous croyons assez bien en harmonie avec ce que Mallard et Le Chatelier disent des faits.

C'est à cette dernière interprétation du phénomène que se sont arrêtés MM. Mallard et Le Chatelier (¹). Nous en dirons un mot dans le Chapitre suivant, mais nous verrons que nous ne parviendrons pas à prendre parti entre elle et celle que nous venons d'indiquer plus haut.

Examinons maintenant l'onde explosive et les phénomènes connexes. Le corps étant au début en repos et en faux équilibre non limite, il faut, comme on l'a dit, qu'un mouvement préalable à la flamme le porte à la température d'inflammation; ainsi que dans les expériences de Mallard et Le Chatelier, ce mouvement peut s'étendre dès l'instant initial à toute la masse; il peut aussi se propager dans le repos. Mais ce dernier cas n'est possible que s'il avance avec une vitesse au moins égale à celle de la flamme, soit avec une vitesse de 1000^m à 4000^m par seconde. Cela exige qu'il se propage par une onde de choc qui seule peut avoir une vitesse suffisante pour remplir cette condition (²).

Les expériences photographiques de M. Le Chatelier (³) ont montré que c'était bien ainsi que les choses se passaient. Faisons détoner une capsule de fulminate à l'extrémité d'un tube contenant le mélange explosif. Les photographies montrent que, dans les premiers instants, il se propage dans le tube une onde de choc suivie à quelque distance par une flamme, les vitesses étant d'ailleurs variables et de l'ordre de grandeur de 1000^m à 4000^m par seconde. Les vitesses mesurées sont les vitesses par rapport au champ d'Euler, mais celles qui se rapportent au champ de Lagrange, défini ici par l'état de repos initial, sont aussi de cet ordre de grandeur, et ce sont elles qu'il faut avoir en vue dans la discussion qui va suivre. Laissons de côté ici l'onde de choc : la propagation de la flamme dans le mouvement 1, compris entre cette onde de choc et la flamme même, peut être interprétée comme un phénomène soumis à la loi (30) ou à la loi (38), car il est bien probable, vu la rapidité des transformations, qu'elles sont adiabatiques. La loi (30) (corps à réaction ordinaire) donne la vitesse du son. Quant à la loi

(¹) *Loc. cit.*, p. 343.

(²) VIBILLE, *loc cit.*, p. 259.

(³) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXX, 1900, p. 1755.

(38) (corps à réaction vive) elle doit donner forcément la même valeur que (34). Or celle-ci donnerait la vitesse du son si le mouvement $\mathbf{r}$ remplissait les conditions du n° 30. Il n'en est pas ainsi ici car l'onde de choc préliminaire ne fait pas forcément subir à tous les éléments matériels la même compression, de sorte que ces divers éléments s'engagent dans le mouvement $\mathbf{r}$ en partant d'états initiaux différents ⁽¹⁾. Mais il est probable qu'encore ici la vitesse du son donne une idée de l'ordre de grandeur de la vitesse. Or la vitesse du son [formule (20)] peut atteindre des valeurs très élevées parce que le fluide a été porté par l'onde de choc préliminaire à une densité élevée ($\frac{\rho}{r}$ est donc grand)

et à une haute température ($\frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{r\rho}{c} \frac{\partial p}{\partial T}$ est donc grand, comme on peut le voir en calculant ce terme pour les gaz parfaits). Les formules (30) ou (38) peuvent donc expliquer les phénomènes mis en évidence par M. Le Chatelier dans la période d'établissement de l'onde explosive.

Toutefois nous ne croyons pas que ce soit là leur véritable interprétation. Estimant toujours que la zone $A\varepsilon$ existe sur (a) , nous pensons qu'un gaz amené sur (a) par un mouvement au cours duquel α reste nul doit atteindre cette surface en un point de $A\varepsilon$. Comme nous étudions les mouvements *adiabatiques*, et que nous estimons que les mélanges observés par M. Le Chatelier sont à *réaction vive*, la combustion qui se produit à partir de là ne laisse probablement pas le gaz sur la surface (a) ; elle rentre sans doute dans la catégorie des combustions instantanées. La flamme qui, dans les expériences de M. Le Chatelier, suit l'onde de choc est alors elle-même à nos yeux une surface de discontinuité pour T , α , ρ , u , v , w . Nous étudierons la propagation de telles surfaces dans le Chapitre suivant.

En général le régime que nous venons d'examiner ne dure pas longtemps. Au bout d'un certain temps, l'onde de choc et la flamme se réunissent. A ce moment sont lancées : en avant, l'onde *explosive* proprement dite; en arrière, dans les gaz brûlés, une onde de choc ⁽²⁾. Cette

⁽¹⁾ Voir Chap. III, n° 17.

⁽²⁾ LE CHATELIER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, p. 30.

onde de retour, pour le dire en passant, est pour nous un argument en faveur de l'idée que la flamme, dans la période d'établissement de l'onde explosive, est bien, comme nous l'avons admis, une onde avec discontinuité de ρ , α , T , u , v , ω ; en effet la réunion de la flamme avec l'onde de choc préliminaire se présente tout à fait comme doit le faire la réunion de deux ondes de choc (¹). Quant à l'onde explosive proprement dite, qui avance dans les gaz non brûlés, elle est constituée par la superposition d'une onde de choc et d'une flamme (²); le mouvement préalable qui porte le gaz à sa température d'inflammation avant la transformation chimique (24) est ici confondu dans une même onde avec la transformation chimique. Cette onde explosive avance d'ailleurs, nous reviendrons là-dessus, avec une vitesse uniforme et non plus variable comme le faisait la flamme dans la première période du mouvement.

On voit l'importance des expériences photographiques de M. Le Chatelier. Elles permettent de définir avec précision, ce que nous n'avions pas fait jusqu'ici, l'onde explosive et de la distinguer de certains phénomènes de propagation à vitesses très grandes qui en sont nettement différents. Elles donnent un corps aux idées de MM. Schuster et Vieille et nous conduisent, comme ces idées, à l'étude des ondes de choc dans les gaz à variable chimique. Ce sera l'objet du Chapitre suivant.

(¹) Il faut dire toutefois que cette interprétation des faits se heurte à une difficulté. « L'onde explosive, dit M. Le Chatelier, prend naissance à une certaine distance en avant de la flamme à vitesse variable. » Il semble toutefois que ladite interprétation soit une image approximative des choses.

(²) LE CHATELIER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXX, p. 1756.

