

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 2 (1906), p. 5-86.

[<http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1906_6_2_5_0>](http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1906_6_2_5_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>

JOURNAL
DE
MATHÉMATIQUES
PURES ET APPLIQUÉES.

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

PAR M. JOUGUET ⁽¹⁾.

CHAPITRE III.

LES ONDES DE CHOC.

§ 1. — Généralités ⁽²⁾. •

Formules générales. — 1. Soit, dans le champ des variables de Lagrange, une surface S_0 séparant deux parties 1 et 2 de la masse

⁽¹⁾ Voir t. I, fasc. IV, 1905, p. 347.

⁽²⁾ Ce paragraphe contient l'extension aux ondes quelconques et aux fluides à variable chimique des résultats obtenus par Riemann et Hugoniot pour les ondes planes des gaz ordinaires. Le cas des ondes quelconques a été traité pour

gazeuse. Supposons qu'au temps t le mouvement de la partie 1 soit défini par les fonctions analytiques suivantes de a, b, c, t :

$$(1) \quad x_1, y_1, z_1, \rho_1, \alpha_1, T_1, p_1, u_1, v_1, w_1$$

(les lettres ont les significations définies dans ce qui précède) et celui de la partie 2 par les fonctions analytiques de a, b, c, t :

$$(2) \quad x_2, y_2, z_2, \rho_2, \alpha_2, T_2, p_2, u_2, v_2, w_2.$$

On suppose que x_2, y_2, z_2 sont respectivement égaux à x_1, y_1, z_1 pour tous les points de S_0 , mais que les dérivées premières de ces fonctions sont inégales. Il y a notamment, en général, inégalité entre les *vitesses* des molécules situées de part et d'autre de Σ_0 , transformée de S_0 dans le champ des variables d'Euler. Il se produit donc, au temps t , un *choc* entre les parties 1 et 2 tout le long de Σ_0 .

Nous ferons, avec Hugoniot, les hypothèses suivantes qui sont les plus simples qu'on puisse faire. Les mouvements (1) et (2) sont *brusquement* modifiés. Le mouvement (1) par exemple se transforme brusquement en un mouvement représenté par les fonctions analytiques de a, b, c, t suivantes :

$$(1') \quad x'_1, y'_1, z'_1, \rho'_1, \alpha'_1, T'_1, p'_1, u'_1, v'_1, w'_1.$$

Cette modification est tout d'abord restreinte aux molécules de la partie 1 situées très près de S_0 ; elle se fait d'ailleurs instantanément,

la première fois par M. Hadamard dans son cours du Collège de France de 1898-1900. Dans une Note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 18 mars 1901 (je ne connaissais pas à cette époque le cours de M. Hadamard, qui n'a été publié qu'en 1903), j'ai abordé le même problème par une méthode un peu différente, plus proprement thermodynamique. C'est la même méthode qu'a suivie M. Duhem dans ses études sur les ondes de choc. On pourra se reporter aux *Recherches sur l'Hydrodynamique* de cet auteur si l'on veut en suivre le développement; je crois préférable de lui en substituer ici une autre, peut-être moins instructive, mais plus simple.

Quant à l'intervention de la variable chimique, j'ai fait remarquer dans cette Note du 18 mars 1901 qu'elle ne changeait pas les formules de Riemann et Hugoniot.

sans que ces molécules bougent sensiblement, de sorte que pour les points infiniment voisins de S_0 , et pour l'époque t du choc, x'_1, y'_1, z'_1 sont égaux à x_1, y_1, z_1 . Mais elle progresse dans la partie 1, de sorte que, à un instant quelconque $t + \theta$ postérieur à t , il existe une surface S_1 séparant 1 en deux parties, l'une 1° où règne encore le mouvement (1), l'autre 1' où règne le mouvement (1'). Sur la surface S_1 , les fonctions x'_1 et x_1, y'_1 et y_1, z'_1 et z_1 sont respectivement égales, mais il y a inégalité entre quelques-unes de leurs dérivées premières et des fonctions α'_1 et α_1, T'_1 et T_1 . De même dans 2, il existe au temps $t + \theta$ une surface S_2 limitant deux parties, l'une 2° où règne encore le mouvement (2), l'autre 2' où règne le mouvement

$$(2') \quad x'_2, y'_2, z'_2, \rho'_2, \alpha'_2, T'_2, p'_2, u'_2, v'_2, w'_2,$$

tel que x'_2, y'_2, z'_2 soient égaux à x_2, y_2, z_2 sur la surface S_2 au temps $t + \theta$.

S_1 et S_2 sont deux ondes de choc qui se propagent à partir de S_0 . Les surfaces correspondantes dans le champ des variables d'Euler sont, à l'instant t , $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_0$. Dans ce qui suivra, λ, μ, ν seront les cosinus directeurs de la normale à Σ_0 menée de ρ vers 1 et nous supposons que le temps θ est infiniment petit et égal à dt . Nous allons chercher les relations qui existent entre les valeurs avant et après le choc des vitesses, densités, pressions, etc. des molécules gazeuses situées infiniment près de S_0 .

2. Il faut d'abord exprimer le fait que le choc ne trouble pas la continuité du milieu. C'est là une VÉRITABLE HYPOTHÈSE, mais elle découle directement de l'expérience que l'on a des fluides.

Pour que les parties 1' et 2' restent en contact après le choc, il faut d'abord que les vitesses en projection sur la normale λ, μ, ν à Σ_0 soient égales, ce qui s'exprime par

$$(3) \quad \lambda u'_1 + \mu v'_1 + \nu w'_1 = \lambda u'_2 + \mu v'_2 + \nu w'_2,$$

ou, vu [(9) I], par

$$(4) \quad Lu'_1 + Mv'_1 + Nw'_1 = Lu'_2 + Mv'_2 + Nw'_2.$$

Il faut encore que les pressions après le choc soient égales

$$(5) \quad p'_1 = p'_2.$$

La surface S_1 est en somme une onde de choc se déplaçant dans le temps dt de S_0 à S_1 . Il faut exprimer la continuité d'un élément traversé par cette onde de choc, et cela se fait en écrivant l'équation [(16)I] qui est ici :

$$(6) \quad r \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho'_1} \right) \frac{dP_1}{dt} = L(u'_1 - u_1) + M(v'_1 - v_1) + N(w'_1 - w_1).$$

dP_1 est le chemin bb_1 mesuré sur la normale à S_0 dirigée de 2 vers 1 (fig. 9). Donc dP_1 est positif.

On a de même pour la propagation de S_2

$$(7) \quad r \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho'_2} \right) \frac{dP_2}{dt} = L(u'_2 - u_2) + M(v'_2 - v_2) + N(w'_2 - w_2).$$

Dans cette formule, L, M, N devraient se calculer en prenant pour direction positive de la normale à S_0 celle qui va de 1 vers 2. dP_2 serait la longueur bb_2 mesurée sur cette normale. On y rétablira les mêmes L, M, N que dans (6) en convenant de mesurer bb_2 sur la normale de 2 vers 1. Alors dP_2 sera négatif.

3. Nous obtiendrons six autres équations par l'application du théorème des quantités de mouvement, qui est un théorème de Thermodynamique aussi bien que de Mécanique classique. Soit un élément $bc = ds$ de la surface S_0 et deux petits cylindres $bc b_1 c_1, bc b_2 c_2$ normaux à S_0 . Le cylindre $bc b_1 c_1$ a une masse $r ds dP_1$. Au temps t toute sa masse est animée de la vitesse $\bar{V}_1 = \bar{u}_1 + \bar{v}_1 + \bar{w}_1$; au temps $t + dt$ elle a la vitesse $\bar{V}'_1 = \bar{u}'_1 + \bar{v}'_1 + \bar{w}'_1$. La variation de la quantité de mouvement est donc, en projection sur Ox ,

$$r ds dP_1 (u'_1 - u_1).$$

Pour calculer l'impulsion des forces, représentons en $\Sigma_0, \Sigma_1, \Sigma_2$ les positions de S_0, S_1, S_2 à l'instant t où se produit le choc. La masse $bc b_1 c_1$ occupe alors la position $\beta\gamma\beta_1\gamma_1$. Sur la surface $\beta\gamma = d\sigma$ va régner, pendant tout l'intervalle dt , la pression p'_1 . L'impulsion en

projection sur Ox sera donc $p'_1 \lambda d\sigma dt$. Sur β, γ , règne au contraire, durant le même intervalle, la pression p_1 , dont l'impulsion est $p_1 \lambda d\sigma dt$. Sur les faces latérales $\beta\beta_1, \gamma\gamma_1$, les pressions sont à chaque instant

Fig. 9.

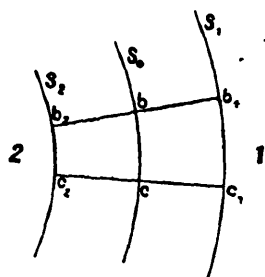
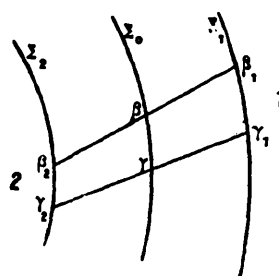


Fig. 10.



égales et directement opposées au premier ordre près : la somme de leurs impulsions est donc négligeable devant les termes précédents. On a donc

$$r ds dP_1(u'_1 - u_1) = (p'_1 - p_1) \lambda d\sigma dt.$$

D'où la première des équations suivantes, les autres se démontrant d'une façon analogue,

$$(8) \quad \begin{cases} r \frac{dP_1}{dt}(u'_1 - u_1) = L(p'_1 - p_1), \\ r \frac{dP_1}{dt}(v'_1 - v_1) = M(p'_1 - p_1), \\ r \frac{dP_1}{dt}(w'_1 - w_1) = N(p'_1 - p_1). \end{cases}$$

On démontrera par la même méthode les formules suivantes dans lesquelles dP_2 est négatif :

$$(9) \quad \begin{cases} r \frac{dP_2}{dt}(u'_2 - u_2) = L(p'_2 - p_2), \\ r \frac{dP_2}{dt}(v'_2 - v_2) = M(p'_2 - p_2), \\ r \frac{dP_2}{dt}(w'_2 - w_2) = N(p'_2 - p_2). \end{cases}$$

4. Il reste à écrire maintenant les équations qui jouent le rôle de relations supplémentaires. Nous admettrons que le mouvement est adiabatique et, prenant l'élément bcb, c_1 , nous écrirons, avec Hugoniot, que, pendant le temps dt , le travail des forces agissant sur lui est égal à la variation d'énergie interne augmentée de la variation de force vive.

La variation d'énergie interne et de force vive est

$$\frac{r ds dP_1}{2} (V_1'^2 - V_1^2) + r ds dP_1 (U_1' - U_1),$$

U étant l'énergie interne de l'unité de masse du fluide exprimée en *unités mécaniques*. Quant aux forces extérieures, les seules qui donnent un travail du troisième ordre, comme l'expression ci-dessus, sont les pressions appliquées sur $\beta\gamma, \beta_1\gamma_1$. Ce travail est

$$p_1' d\sigma dt (\lambda u_1' + \mu v_1' + \nu w_1') - p_1 d\sigma dt (\lambda u_1 + \mu v_1 + \nu w_1)$$

ou

$$[p_1' (Lu_1' + Mv_1' + Nw_1') - p_1 (Lu_1 + Mv_1 + Nw_1)] ds dt.$$

On a donc

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} & r \frac{dP_1}{dt} \left(\frac{V_1'^2 - V_1^2}{2} + U_1' - U_1 \right) \\ & = p_1' (Lu_1' + Mv_1' + Nw_1') - p_1 (Lu_1 + Mv_1 + Nw_1). \end{aligned} \right.$$

On aurait de même

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} & r \frac{dP_2}{dt} \left(\frac{V_2'^2 - V_2^2}{2} + U_2' - U_2 \right) \\ & = p_2' (Lu_2' + Mv_2' + Nw_2') - p_2 (Lu_2 + Mv_2 + Nw_2). \end{aligned} \right.$$

L'équation (10) peut d'ailleurs se mettre sous une forme qui ne contient que les variables fixant l'état physique et chimique du fluide dans les mouvements 1 et 1'. On peut, en effet, l'écrire

$$\begin{aligned} & r \frac{dP_1}{dt} \left[\frac{(u_1' - u_1)(u_1' + u_1) + (v_1' - v_1)(v_1' + v_1) + (w_1' - w_1)(w_1' + w_1)}{2} + U_1' - U_1 \right] \\ & = p_1' (Lu_1' + Mv_1' + Nw_1') - p_1 (Lu_1 + Mv_1 + Nw_1). \end{aligned}$$

Tenant compte de (6) et de (8), on trouve

$$\frac{(\rho_1 - \rho'_1)(p_1 + p'_1)}{2} [L(u_1 - u'_1) + M(v_1 - v'_1) + N(w_1 - w'_1)] \\ + \rho_1 \rho'_1 (U'_1 - U_1) [L(u_1 - u'_1) + M(v_1 - v'_1) + N(w_1 - w'_1)] = 0.$$

Supposons que le facteur $L(u_1 - u'_1) + M(v_1 - v'_1) + N(w_1 - w'_1)$ soit différent de zéro. On a alors

$$(12) \quad \frac{(\rho_1 - \rho'_1)(p_1 + p'_1)}{2} + \rho_1 \rho'_1 (U'_1 - U_1) = 0.$$

On aurait de même

$$(13) \quad \frac{(\rho_2 - \rho'_2)(p_2 + p'_2)}{2} + \rho_2 \rho'_2 (U'_2 - U_2) = 0.$$

La formule (12) [ou (13)] est l'expression de la *loi adiabatique dynamique d'Hugoniot*.

Cas de la compatibilité. — 5. On dit, depuis Hugoniot, que les mouvements 1 et 2 qui se choquent le long de Σ_0 au temps t sont *compatibles* lorsque le phénomène qui suit le choc est une propagation de 2 dans 1. Il faut pour cela que les mouvements 1' et 2' soient identiques à 2.

$$\begin{aligned} u'_1 &= u_2, & v'_1 &= v_2, & w'_1 &= w_2, & \rho'_1 &= \rho_2, & p'_1 &= p_2, \\ u'_2 &= u_2, & v'_2 &= v_2, & w'_2 &= w_2, & \rho'_2 &= \rho_2, & p'_2 &= p_2. \end{aligned}$$

En introduisant ces hypothèses dans (3), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), les équations (3), (5), (7), (9) se réduisent à des identités; par suite $\frac{dP_2}{dt}$ est indéterminé, et il reste, en écrivant dP à la place de dP_1 ,

$$(14) \quad r \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \frac{dP}{dt} = L(u_2 - u_1) + M(v_2 - v_1) + N(w_2 - w_1).$$

$$(15) \quad \begin{cases} r \frac{dP}{dt} (u_2 - u_1) = L(p_2 - p_1), \\ r \frac{dP}{dt} (v_2 - v_1) = M(p_2 - p_1), \\ r \frac{dP}{dt} (w_2 - w_1) = N(p_2 - p_1). \end{cases}$$

$$(16) \quad \begin{cases} r \frac{dP}{dt} \left(\frac{V_2^2 - V_1^2}{2} + U_2 - U_1 \right) \\ = p_2(Lu_2 + Mv_2 + Nw_2) - p_1(Lu_1 + Mv_1 + Nw_1). \end{cases}$$

L'équation (16) peut d'ailleurs, en général, être remplacée par

$$(17) \quad \frac{(\rho_1 - \rho_2)(p_1 + p_2)}{2} + \rho_1 \rho_2 (U_2 - U_1) = 0.$$

Les équations (14), (15), (16) sont cinq équations à une seule inconnue $\frac{dP}{dt}$. En éliminant $\frac{dP}{dt}$ on obtiendra quatre conditions entre les éléments des mouvements 1 et 2, nécessaires pour que ces mouvements soient compatibles. Il est bien évident qu'en général une de ces conditions est l'équation (17).

Nous nous placerons à partir de maintenant dans le cas de la compatibilité, c'est-à-dire dans le cas où une onde de choc *S se propage* dans le fluide. Que la chose soit possible, cela constitue évidemment une hypothèse mais suffisamment justifiée par les faits. Nous aurons donc à appliquer les formules (14), (15), (16), (17) à l'onde S.

De (14) et (15), d'ailleurs, on tire facilement

$$(18) \quad \frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho_1 \rho_2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{p_1 - p_2}{\rho_1 - \rho_2},$$

formule remarquable par son parallélisme avec [(9) II]. La discontinuité en p peut être définie par le paramètre $p_1 - p_2$, celle en ρ par le paramètre $\rho_1 - \rho_2$, et c'est le quotient de ces deux paramètres qui donne $\frac{1}{L^2 + M^2 + N^2} \frac{r^2}{\rho_1 \rho_2} \left(\frac{dP}{dt} \right)^2$.

Dans le champ des variables d'Euler, l'onde S devient une onde Σ . Les formules (14), (15), (18) deviennent, en vertu de [(13) I] et

[(15) I] :

$$(19) \quad \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \frac{d\varpi_1}{dt} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} \frac{d\varpi_2}{dt} = \lambda(u_2 - u_1) + \mu(v_2 - v_1) + \nu(w_2 - w_1),$$

$$(20) \quad \begin{cases} \rho_1 \frac{d\varpi_1}{dt} (u_2 - u_1) = \rho_2 \frac{d\varpi_2}{dt} (u_2 - u_1) = \lambda(p_2 - p_1), \\ \rho_1 \frac{d\varpi_1}{dt} (v_2 - v_1) = \rho_2 \frac{d\varpi_2}{dt} (v_2 - v_1) = \mu(p_2 - p_1), \\ \rho_1 \frac{d\varpi_1}{dt} (w_2 - w_1) = \rho_2 \frac{d\varpi_2}{dt} (w_2 - w_1) = \nu(p_2 - p_1), \end{cases}$$

$$(21) \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} \left(\frac{d\varpi_1}{dt} \right)^2 = \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{d\varpi_2}{dt} \right)^2 = \frac{p_1 - p_2}{\rho_1 - \rho_2}.$$

6. Nous supposons toujours, bien entendu, qu'il y a une véritable onde persistante, c'est-à-dire que $\frac{dP}{dt}$ n'est pas infini. Il peut être fini ou nul.

L'emploi de la formule (17) suppose que

$$L(u_2 - u_1) + M(v_2 - v_1) + N(w_2 - w_1)$$

est différent de zéro. Supposons qu'il en soit ainsi.

Dès lors, il est nécessaire que l'une au moins des quantités $u_2 - u_1$, $v_2 - v_1$, $w_2 - w_1$ ne soit pas nulle; il est nécessaire aussi, par (14), que $\rho_1 \neq \rho_2$ et $\frac{dP}{dt} \neq 0$. Il y a donc *propagation* d'une onde avec *discontinuité mécanique*, qui peut présenter en outre une *discontinuité chimique* ($\alpha_1 \neq \alpha_2$), mais qui peut aussi n'en point présenter ($\alpha_1 = \alpha_2$). Les formules (15) montrent d'ailleurs que

$$(22) \quad \frac{L}{u_2 - u_1} = \frac{M}{v_2 - v_1} = \frac{N}{w_2 - w_1},$$

ce qui peut s'écrire

$$\frac{\lambda}{u_2 - u_1} = \frac{\mu}{v_2 - v_1} = \frac{\nu}{w_2 - w_1}.$$

Le vecteur $\overline{V_2 - V_1} = \overline{u_2 - u_1} + \overline{v_2 - v_1} + \overline{w_2 - w_1}$ est perpendiculaire à l'onde dans le champ des variables d'Euler; la discontinuité est *longitudinale*.

Supposons maintenant

$$(23) \quad L(u_2 - u_1) + M(v_2 - v_1) + N(w_2 - w_1) = 0,$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\lambda(u_2 - u_1) + \mu(v_2 - v_1) + \nu(w_2 - w_1) = 0.$$

Le vecteur $\overline{V}_2 - \overline{V}_1$ est tangent à l'onde Σ ; la discontinuité est *transversale* ⁽¹⁾. La formule (17) est alors à rejeter et il faut employer (16).

Ce cas comprend d'ailleurs celui où $u_2 = u_1$, $v_2 = v_1$, $w_2 = w_1$. Il est facile de voir en effet que, dans ce dernier cas, les formules (14), (15), (16) sont encore applicables.

Les équations (15), respectivement multipliées par L, M, N et ajoutées, donnent

$$(24) \quad \begin{cases} r \frac{dP}{dt} [L(u_2 - u_1) + M(v_2 - v_1) + N(w_2 - w_1)] \\ \quad = (L^2 + M^2 + N^2)(p_2 - p_1). \end{cases}$$

Comme $L(u_2 - u_1) + M(v_2 - v_1) + N(w_2 - w_1)$ est nul et que $\frac{dP}{dt}$ n'est pas infini, il faut que

$$(25) \quad p_2 = p_1.$$

De plus, (14) donne les résultats suivants :

1° Ou bien $\rho_1 \neq \rho_2$. Alors forcément $\frac{dP}{dt} = 0$. L'onde S ou Σ est une surface de discontinuité pour la densité, mais non pour la pression [voir (25)]. Elle peut être ou n'être pas surface de discontinuité pour la variable chimique. S est immobile et Σ sépare toujours les deux mêmes masses de fluide.

2° Ou bien $\rho_2 = \rho_1$. On a toujours, par (25),

$$p_2 = p_1.$$

(1) Évidemment, dans ce cas, la dénomination d'onde de choc est purement conventionnelle.

Il peut alors se présenter trois sous-cas :

a. L'une au moins des quantités u_2, v_2, w_2 est différente de u_1, v_1, w_1 . Alors $\frac{dP}{dt}$ est nul par (15). On a une surface de discontinuité pour la vitesse séparant toujours les mêmes masses de matière. Cette surface peut être ou n'être pas surface de discontinuité pour α .

b. $u_2 = u_1, v_2 = v_1, w_2 = w_1, \alpha_1 = \alpha_2$. Comme $p_1 = p_2$, il faut alors que $T_1 = T_2$. On retombe sur les ondes étudiées au Chapitre précédent.

c. $u_2 = u_1, v_2 = v_1, w_2 = w_1, \alpha_1 \neq \alpha_2$. La discontinuité est chimique et non mécanique. Les températures T_1 et T_2 doivent être alors soit égales, soit inégales suivant les cas, pour maintenir l'égalité entre p_1 et p_2 ; elles doivent être égales, par exemple, si le système étudié est un mélange de gaz parfaits dont la combustion se fait sans contraction ni dilatation. La vitesse $\frac{dP}{dt}$ est laissée indéterminée. Elle peut être nulle. Peut-elle être différente de zéro? Cela paraît tout à fait improbable, parce que la combustion d'un élément de masse (variation de α à la traversée de l'onde) ne paraît pas pouvoir laisser constants, au moins dans les mélanges explosifs, à la fois la densité et la pression. Nous éliminerons donc l'hypothèse $\frac{dP}{dt} \neq 0$.

Faits d'expérience. — 7. Ainsi donc, lorsque

$$L(u_2 - u_1) + M(v_2 - v_1) + N(w_2 - w_1) = 0$$

et qu'il y a vraiment discontinuité, sur l'onde, dans une des quantités u, v, w, ρ, α, T , cette onde sépare toujours les mêmes parties de matière, et il n'y a jamais discontinuité dans les pressions. Si la discontinuité porte sur les vitesses u, v, w , on a une *surface de glissement*.

Le problème traité au début de ce Chapitre (nos 1 à 4) donne un exemple d'une onde de cette nature avec discontinuité dans les densités. Quand les mouvements 1 et 2 se choquent, les douze quantités $\rho'_1, u'_1, v'_1, w'_1, p'_1, \rho'_2, u'_2, v'_2, w'_2, p'_2, \frac{dP_1}{dt}, \frac{dP_2}{dt}$ sont déterminées par les douze équations (3), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11). Rien n'oblige ρ'_2 et ρ'_1

à être égaux, et un calcul dans un cas particulier simple montrerait que, en effet, ils ne le sont pas. Aux points où 1 et 2 se sont choqués, il se produit donc une surface de discontinuité pour ρ qui reste immobile par rapport à la matière du fluide.

Quand deux ondes de choc planes parallèles au plan y, z se rejoignent dans un fluide, le phénomène qui se passe n'est autre chose que le choc de deux mouvements l'un contre l'autre. Donc, à cette rencontre, il doit se produire deux ondes de choc, lancées l'une en avant, l'autre en arrière, et une surface de discontinuité pour ρ , immobile dans le champ de Lagrange. Reportons-nous maintenant à ce que M. Le Chatelier nous a appris de la naissance de l'onde explosive (II, 31). Nous avons admis qu'elle se produisait par la réunion d'une onde de choc et d'une flamme qui est elle-même une seconde onde de choc. Si cela est vrai, il doit y avoir, à cet instant, lancement d'une onde de choc en avant et d'une autre en arrière, avec production d'une surface de discontinuité en ρ . Nous avons dit que l'expérience montrait, en effet, l'existence des deux ondes de choc, dont l'une est l'onde explosive; disons maintenant qu'elle montre aussi une apparence qui est peut-être la trace de la discontinuité en ρ : au point où l'onde explosive a pris naissance, une masse sombre se produit qui reste immobile par rapport à la matière du fluide.

Les quantités α , et T , peuvent être discontinues sur ces ondes, caractérisées par (23) et par une vitesse de propagation nulle. Peut-on citer des exemples de ce fait?

Pour qu'il y ait discontinuité dans les températures, il faut que la conductibilité soit excessivement faible; nous préciserons ce qu'il faut entendre par là dans le n° 11.

Prenons un gaz jouissant de cette propriété. Élevons la température d'une région limitée par une surface S , de manière à enflammer cette région. On peut concevoir que cette région brûle seule, α et T y variant sans que la chaleur passe à la région voisine; la surface S séparera ainsi toujours les deux mêmes masses de gaz et sera une de ces ondes que nous venons d'étudier. Ce résultat donne quelques indications sur la manière dont se produit une inflammation. Au début de l'inflammation, la température étant peu élevée, on peut admettre grossièrement que la chaleur perdue par conductibilité est faible; le gaz

enflammé commence à brûler sans mettre le feu au gaz voisin, dont il est séparé par une onde S, de la nature de celle dont nous venons de parler. Mais, la température s'élevant, la chaleur perdue par conductibilité devient sensible; on ne peut plus la négliger; le problème devient plus compliqué; toutefois on peut encore admettre, au moins grossièrement, que la surface S reste une surface de discontinuité pour α et T, tant que les molécules voisines du gaz non brûlé n'ont pas été portées à la température d'inflammation. Ce n'est là, il est vrai, qu'une conception tout à fait grossière, comme on s'en rendra compte quand on connaîtra le théorème du n° 11. Nous dirons néanmoins que les phénomènes qui se passent au début d'une inflammation nous fournissent un exemple approximatif de ces ondes où $\frac{dP}{dt} = 0$ et où il y a discontinuité dans T et dans α .

Les moteurs à gaz nous en fournissent un autre. On sait que, dans la pratique de ces machines, plusieurs dispositions reposent sur le fait que des tranches de gaz brûlés et de gaz non brûlés, mises côte à côte, restent assez longtemps séparées. La surface de séparation est alors une onde de l'espèce qui nous occupe. Il est vrai que, au bout d'un certain temps, ces tranches se diffusent les unes dans les autres. Notre théorie ne donne pas ce phénomène de la diffusion; elle s'en tient à une première approximation. Il ne faut pas s'en étonner, car la diffusion a été éliminée dès le début en écrivant l'équation de conti-

nuité $\rho = \frac{r}{D}$. Il y a, dans cette écriture, une véritable hypothèse :

« Deux liquides ou deux gaz mis en présence, dit M. Hadamard ⁽¹⁾, finissent, en général, par se mélanger : dans ce cas, il est clair que des molécules séparées primitivement par des intervalles finis, — à savoir celles qui appartiennent respectivement aux deux fluides et n'étaient pas primitivement situées sur leur surface de contact, — viennent plus tard en contact immédiat les unes avec les autres. Il n'y a évidemment aucune raison de supposer que les différentes parties d'un même fluide ne diffusent pas les unes dans les autres, comme le font les molécules de deux fluides différents. » Et nous ajouterons que cette remarque est particulièrement vraie, lorsqu'on étudie, comme nous le faisons ici,

(¹) HADAMARD, *loc. cit.*, p. 59.

un fluide contenant une variable chimique, c'est-à-dire susceptible de se transformer en un fluide différent au point de vue physique et chimique. « S'il en est ainsi, ajoute M. Hadamard, x, y, z , tout en étant continues par rapport à t , seront des fonctions totalement discontinues de a, b, c . Malgré cela, l'hypothèse de la continuité semble, dans un grand nombre de cas, rendre un compte suffisant des phénomènes. » Mais il n'y a pas à s'étonner si parfois elle ne donne qu'une première et grossière approximation.

Rôle de la viscosité et de la conductibilité. — 8. La discussion qui précède montre que, toutes les fois qu'une onde S se *propage véritablement* ($\frac{dP}{dt} \neq 0$), les éléments matériels subissent, à sa traversée, une variation brusque de densité ou de composition chimique, parfois des deux. Parlons de la densité ρ ; ce que nous en dirons s'appliquera à α .

Il paraît assez difficile de concevoir, pour la densité, la saute brusque d'une valeur à une autre, sans passage par les valeurs intermédiaires, au moins lorsqu'il s'agit de la densité d'une masse finie. L'hypothèse d'une onde S où ρ est discontinue n'entraîne, il est vrai, la nécessité d'une telle conception que pour des masses infiniment petites; mais il faut reconnaître que, même ainsi, elle est des plus obscures et que le seul moyen de la bien comprendre est de considérer que la densité varie, non pas instantanément à la traversée d'une surface *géométrique* S, mais bien très rapidement au passage d'une *zone très étroite* qui peut, dans des calculs très approchés, être assimilée à une surface. Une telle zone est, selon l'expression de M. Duhem, une *quasi-onde* ⁽¹⁾.

(¹) Pour étudier les ondes de choc et démontrer, par exemple, qu'il ne peut exister aucune onde de choc dans un fluide dont la viscosité suit les lois habituellement admises pour ce phénomène, M. Duhem pose que les propriétés des ondes de choc sont les limites des propriétés des quasi-ondes dont l'épaisseur tend vers zéro (voir *Recherches sur l'Hydrodynamique*, 2^e Partie, Chap. II, § 4, p. 83). Cette manière de faire revient, en somme, à admettre qu'il n'y a pas d'ondes de choc proprement dites, qu'il n'y a que des quasi-ondes d'épaisseur très petite. Il nous paraît intéressant d'insister sur ce point que cette conception est la seule vraiment claire et que, par suite, elle s'impose presque obligatoirement.

Sur les quasi-ondes, voir *Recherches sur l'Hydrodynamique*, 3^e Part., 1903.

Mais alors, s'il en est ainsi, il semble que nous soyons acculés à une contradiction. Puisqu'il n'y a plus variation brusque, mais seulement variation rapide de ρ , α , T , on peut penser que la relation supplémentaire ne cesse pas d'avoir la forme [(20) I]. Comment se fait-il que cette forme puisse donner l'équation (17)? La contradiction apparaît très nette si l'on prend le cas d'un gaz parfait sans variable chimique. [(20) I] est alors équivalent à la loi de Poisson

$$(26) \quad \frac{p_1}{\rho_1^\gamma} = \frac{p_2}{\rho_2^\gamma} \quad (\gamma \text{ rapport des chaleurs spécifiques}),$$

tandis que (17) peut s'écrire

$$(27) \quad p_2 = p_1 \frac{(\gamma + 1)\rho_2 - (\gamma - 1)\rho_1}{(\gamma + 1)\rho_1 - (\gamma - 1)\rho_2}.$$

Ces deux lois ne sont certainement pas identiques.

9. La difficulté se lève en faisant intervenir tout d'abord la viscosité relative à la variable ρ . Ce n'est que par approximation qu'on peut négliger cette viscosité dans l'étude du mouvement des gaz, parce que les coefficients de viscosité sont très faibles. Mais, quand les variations de densité sont très rapides, si faibles que soient les coefficients de viscosité, le travail de celle-ci peut être notable. De là une première raison pour laquelle il est illégitime de prendre l'équation complémentaire sous la forme [(20) I].

Continuons à raisonner, pour simplifier, sur le cas d'un fluide sans variable chimique. Soit un élément de volume $d\omega$ pris dans la masse fluide, telle qu'elle existe à l'instant t . Le travail de la viscosité de cet élément, dans un déplacement virtuel δx , δy , δz , est

$$\left[v_x \frac{\partial \delta x}{\partial x} + v_y \frac{\partial \delta y}{\partial y} + v_z \frac{\partial \delta z}{\partial z} + \tau_x \left(\frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y} \right) + \tau_y \left(\frac{\partial \delta z}{\partial x} + \frac{\partial \delta x}{\partial z} \right) + \tau_z \left(\frac{\partial \delta x}{\partial y} + \frac{\partial \delta y}{\partial x} \right) \right] d\omega.$$

v_x , v_y , v_z , τ_x , τ_y , τ_z sont des fonctions de ρ , T et des vitesses de déformation $\frac{\partial u}{\partial x}$, ..., $\frac{\partial w}{\partial z}$ de l'élément, fonctions qui sont nulles quand ces

vitesses sont nulles. Que deviennent-elles quand $\frac{\partial u}{\partial x}, \dots, \frac{\partial w}{\partial z}$ sont infinies, comme elles le sont au passage de la quasi-onde de choc? On peut se rendre compte que, s'il existe une quasi-onde de choc, elles doivent rester finies.

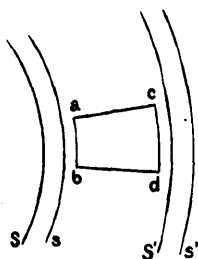
Il nous paraît plus clair de passer aux variables de Lagrange par la formule [(6) I]. Le travail virtuel de la viscosité s'écrit alors

$$\left(A_x \frac{\partial \delta x}{\partial a} + B_x \frac{\partial \delta x}{\partial b} + C_x \frac{\partial \delta x}{\partial c} + A_y \frac{\partial \delta y}{\partial a} + \dots \right) dm,$$

dm étant la masse de l'élément, $A_x, B_x, \dots$ étant des fonctions de $\frac{\partial x}{\partial a}, \dots, \frac{\partial z}{\partial c}, \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}, \frac{\partial^2 x}{\partial b \partial t}, \dots$. Que deviennent $A_x, B_x, \dots$ quand $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}, \dots$ sont infinies? Nous raisonnerons sur A_x pour fixer les idées.

Nous devons supposer la quasi-onde assez étroite pour que son épaisseur h puisse être considérée comme infiniment petite; c'est à cette condition que $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t} \dots$ sont infinies. Soient dans le champ de Lagrange S et s les surfaces qui limitent cette quasi-onde au temps t . Entre S et s , $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t} \dots$ sont très grands; ils restent finis au dehors. Soient S' et s' les mêmes surfaces au temps $t + \theta$. Le temps θ est tel que $S' s'$ soit entièrement extérieur à Ss . Malgré cela, vu la petitesse de h ,

Fig. 11.



on peut supposer θ assez petit pour que les variations subies en un point par ρ, T, u, v, w, α après ou avant le passage de la quasi-onde soient négligeables devant celles que provoque ce passage; en d'autres termes, on peut considérer θ comme infiniment petit. Soit un élément de masse $abcd$ compris entre s et S' et infiniment petit dans ses trois

dimensions, dm sa masse. Le travail de la viscosité pendant le temps θ est, si l'on se borne au premier terme,

$$dm \int_t^{t+\theta} A_x \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t} dt.$$

$\frac{\partial x}{\partial a}$ passe de $\left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)_1$ à $\left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)_2$ dans le temps θ ; ces deux valeurs diffèrent d'une quantité finie; $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}$ est donc infiniment grand de l'ordre de $\frac{1}{\theta}$. Si A_x devenait infini, ce travail serait infiniment grand par rapport à la masse dm . Dès lors la quantité de chaleur dégagée par l'élément dm pendant le temps θ serait infiniment grande par rapport à dm , ce qui est inadmissible puisque l'élément ne subit qu'un changement d'état fini.

Considérons aussi la pression à l'intérieur de la quasi-onde sur un élément de surface dont la normale est n . La viscosité introduit dans cette pression les termes

$$\begin{aligned} p_x &= -[\nu_x \cos(n, x) + \tau_z \cos(n, y) + \tau_y \cos(n, z)], \\ p_y &= -[\tau_z \cos(n, x) + \nu_y \cos(n, y) + \tau_x \cos(n, z)], \\ p_z &= -[\tau_y \cos(n, x) + \tau_x \cos(n, y) + \nu_z \cos(n, z)], \end{aligned}$$

et ces termes sont infinis dans la quasi-onde si $\nu_x, \dots, \tau_z$ le sont. Ce résultat est inadmissible si les pressions avant et après l'onde sont finies.

Les considérations précédentes *ne sont pas une démonstration rigoureuse* du fait que $\nu_x, \dots, \tau_z$ (ou $A_x, A_y, A_z, B_x, \dots$) ne sont pas infinis au passage de la quasi-onde. On en trouvera une dans les *Recherches sur l'Hydrodynamique* de M. Duhem. Nous n'avons eu d'autre but, dans ce qui précède, que de mettre en évidence quelques faits physiques se rattachant au fait en question.

Nous admettrons donc que, pour qu'on puisse observer dans un fluide une quasi-onde de choc, il faut que $\nu_x, \dots, \tau_z$ ne soient pas infinis quand $\frac{\partial u}{\partial x} \dots$ le sont. Cela peut tenir à la manière dont ces dérivées entrent dans les expressions de $\nu_x, \dots, \tau_z$. Mais cela peut tenir aussi au fait que le fluide est *excessivement peu visqueux*. Considérons en

effet la forme classique des fonctions $v_x, \dots, \tau_z$, étant entendu que cette forme n'est choisie qu'à titre d'exemple et que ce que nous en dirons pourra s'appliquer à bien d'autres cas ⁽¹⁾ :

$$\begin{aligned} v_x &= -\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) - 2\mu \frac{\partial u}{\partial x}, \\ v_y &= -\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) - 2\mu \frac{\partial v}{\partial y}, \\ v_z &= -\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) - 2\mu \frac{\partial w}{\partial z}, \\ \tau_x &= -\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right), \\ \tau_y &= -\mu \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial z} \right), \\ \tau_z &= -\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right). \end{aligned}$$

Avec ces valeurs, les coefficients $A_x, A_y, A_z, B_x, \dots$ deviennent des sommes de termes de la forme

$$\lambda A' \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t};$$

λ pouvant être remplacé par μ et $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}$ par une autre dérivée première de $\frac{\partial x}{\partial t}, \frac{\partial y}{\partial t}, \frac{\partial z}{\partial t}$; A' étant fonction des dérivées premières de x, y, z , lesquelles sont supposées finies dans la quasi-onde.

Si λ, μ étaient finis, $\lambda A' \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}$ serait infini pour $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}$ infini. *Mais les fluides naturels sont très peu visqueux*; λ et μ peuvent alors être considérés comme des quantités très petites; $\lambda A' \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}$ ne devient sensible que quand $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}$ est très grand de l'ordre de $\frac{1}{\lambda}$. Dans une quasi-onde d'épaisseur h , ladite épaisseur étant de l'ordre de λ , l'expres-

(¹) Il est bien entendu que les λ, μ des formules qui suivent n'ont aucun rapport avec les λ, μ, ν du Chapitre I.

sion $\lambda A' \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}$ restera finie comme il faut qu'elle le soit pour qu'une telle quasi-onde soit possible. Le travail *réel* de la viscosité pour un élément de masse unité traversé par l'onde sera

$$\int_t^{t+\theta} \lambda A' \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t} \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t} dt + \dots;$$

il sera fini tout comme la variation d'entropie et il ne pourra être négligé devant celle-ci. Pour exprimer que le fluide est animé d'un mouvement adiabatique, il ne faudra pas écrire que l'entropie est constante, il ne faudra pas employer l'équation [(20) I] sans modifier le terme $r_p \frac{\partial^2}{\partial t^2}$; dès lors il n'y aura plus incompatibilité entre cette équation et l'équation (17).

Mais il est important de remarquer que, partout où $\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t} \dots$ ne sont pas très grands, la viscosité est négligeable, de sorte que, *en tout point situé en dehors de l'onde de choc*, on peut appliquer les équations du mouvement des fluides non visqueux. On peut notamment parler de *pression en un point*; ces mots ont certainement un sens.

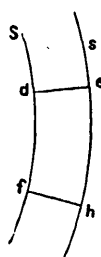
Reste à savoir maintenant si l'on peut appliquer les raisonnements des nos 1-3 aux quasi-ondes et par suite parvenir aux formules (14), (15), (16), (17), pour exprimer les lois de leur propagation. Il est facile de voir que oui, les pressions p_1 et p_2 étant les pressions, bien définies d'après ce que nous venons de dire, immédiatement en avant et en arrière de la quasi-onde. Il y a un seul point délicat. Pour que les démonstrations des nos 3 et 4 restent valables, il faut que l'épaisseur de la quasi-onde soit entièrement contenue dans la longueur $bb_1 = dP$, (*fig. 9*) et soit même négligeable vis-à-vis d'elle. Il faut donc que cette épaisseur et, par conséquent, λ et μ soient assez petits pour qu'on puisse les considérer comme des infiniment petits du second ordre au moins.

10. Il peut y avoir une seconde raison qui explique pourquoi la loi dynamique d'Hugoniot remplace, à la traversée d'une quasi-onde très peu épaisse, la loi adiabatique ordinaire. Il se peut en effet que, dans

cette traversée, les particules subissent des transformations qui ne soient pas adiabatiques.

Soit, dans le champ de Lagrange, à l'instant t , Ss la quasi-onde d'épaisseur h . La quantité h est *très petite*; nous ne disons pas infiniment petite; c'est par un simple *procédé de calcul* que nous la considérerons plus tard comme infiniment petite, et pour le moment il

Fig. 12.



s'agit précisément de voir ce que donne ce procédé de calcul. Considérons une masse limitée à l'instant t par deux portions finies df et eh des surfaces S et s et par un cylindre normal de, fh .

Étudions la chaleur reçue par cette masse pendant le temps 0 *très petit* que la surface S va mettre à passer de df en eh . Pendant ce temps, df sera toujours en dehors de la quasi-onde et eh toujours en dedans. Les particules constitutives de la masse subiront des transformations finies; la chaleur reçue pourra donc être au plus de l'ordre de grandeur de la masse, soit de l'ordre de grandeur de h ⁽¹⁾. Évaluons maintenant la quantité versée par conductibilité et exprimons qu'elle est au plus, en effet, de cet ordre de grandeur.

Considérons la normale Λ à la surface $\delta\varphi\eta$ qui limite à chaque instant, dans le champ d'Euler, la masse $defh$, cette normale étant prise vers l'extérieur. La chaleur reçue par conductibilité est

$$\sum_{\text{Surface } \delta\varphi\eta} ds \int_t^{t+\delta} K \frac{dT}{d\Lambda} dt.$$

(1) Voir ce que nous avons dit à l'article précédent sur cette chaleur. Nous avons admis qu'en effet elle ne pouvait pas être très grande par rapport à h . On le démontre en prenant la question comme M. Duhem.

Prenons la partie de cette intégrale relative à la surface $\varepsilon\eta$; comme nous supposons une variation brusque de T à la traversée de la quasi-onde, $\frac{dT}{d\lambda}$ y est très grand de l'ordre de $\frac{1}{h}$. Cette partie donne donc, dans l'intégrale, un contingent de l'ordre de $K \frac{1}{h} \theta$ ou de

$$\frac{K}{D},$$

D désignant la vitesse de la quasi-onde dans le champ de Lagrange (θ est en effet de l'ordre de $\frac{h}{D}$). Il est évident d'ailleurs que les autres parties de l'intégrale sont très petites par rapport à celle-là. *Par conséquent, il faut que $\frac{K}{D}$ soit infiniment petit au moins de l'ordre de h . Les quasi-ondes ne peuvent donc se présenter que dans les gaz très peu conducteurs.*

C'est le cas des gaz naturels et il n'y a pas à s'étonner que ces gaz puissent présenter des quasi-ondes soumises aux lois (14), (15), (16), (17). Mais il est intéressant de remarquer que, par suite de la présence de D au dénominateur de $\frac{K}{D}$, un même gaz peut être considéré comme très peu conducteur quand on étudie des propagations rapides et comme bon conducteur au contraire quand on étudie des propagations lentes.

Supposons h de l'ordre de $\frac{K}{D}$ exactement. La chaleur mise en jeu par conductibilité dans le temps θ est alors de l'ordre de la masse $defh$. Dans le même temps, la masse subit une transformation finie. Cette transformation peut-elle ne pas être adiabatique, c'est-à-dire peut-elle absorber une quantité de chaleur de l'ordre de grandeur de la masse? Évidemment oui, puisque la conductibilité peut lui fournir ce qui est nécessaire.

On s'explique donc maintenant pourquoi la loi [(20) I] n'est pas applicable à la traversée d'une quasi-onde.

Cela n'empêche pas d'ailleurs la démonstration du n° 4 d'être encore exacte. Dans cette démonstration, l'épaisseur de la quasi-onde reste tout le temps à l'intérieur de la longueur $bb_1 = dP_1$. L'expres-

sion $\frac{dT}{d\Lambda}$ est finie en tout point de la surface $\beta\gamma\beta_1\gamma_1$, sauf peut-être dans la région négligeable où la quasi-onde coupe $\beta\beta_1$ et $\gamma\gamma_1$. La chaleur mise en jeu par la conductibilité

$$\sum_{\text{surface } \beta\gamma\beta_1\gamma_1} ds K \frac{dT}{d\Lambda} \frac{dP_1}{D}$$

est très petite par rapport à $ds dP_1$, c'est-à-dire par rapport à la masse bb_1cc_1 . Elle est donc négligeable.

11. Dans le cas où l'onde sépare toujours les mêmes masses de matière, le n° 8 tombe en défaut et il n'apparaît pas aussi nécessairement que toute onde doit être en réalité une quasi-onde. Il est toutefois tout naturel de faire encore cette hypothèse pour voir si l'on peut en tirer quelques renseignements. Il est facile alors de montrer que, pour qu'il existe et qu'il subsiste pendant un temps fini t une quasi-onde d'épaisseur h avec variation brusque de température, il est nécessaire que $\frac{Kt}{h}$ soit infiniment petit au moins de l'ordre de h . On peut le

Fig. 13.



voir directement en raisonnant comme au numéro précédent sur une masse $defh$ disposée comme l'indique la figure par rapport à la quasi-onde et envisagée pendant le temps t . On peut aussi voir dans ce cas la limite du précédent, D tendant vers zéro.

Ce théorème s'applique aux cas d'expérience qui ont été signalés dans le n° 7.

12. Tout ce qui précède, qu'il soit relatif à la viscosité ou à la con-

ductibilité, s'applique quand le fluide contient une variable chimique. Il faut ajouter alors au travail de la viscosité relative à la variable ρ un terme $\varphi \delta\alpha dm$. La quantité φ ne peut devenir infinie à la traversée de la quasi-onde; en effet, on a toujours

$$\frac{\partial \bar{x}}{\partial \alpha} = \varphi$$

et il n'y a aucune raison pour que $\frac{\partial \bar{x}}{\partial \alpha}$ devienne infini. Le travail de la viscosité φ sera négligeable au passage de l'onde si α n'y varie pas sensiblement. Mais il est très important de remarquer que nos raisonnements reposent sur le théorème des quantités de mouvement, qui est indépendant des forces intérieures (langage de la Mécanique classique) ou de la variation du potentiel interne (langage de la Thermodynamique) et sur l'équation de l'équivalence entre la chaleur et le travail, qui s'accommode parfaitement d'une variation de composition chimique. Rien donc n'y suppose que la variable α ne soit pas modifiée d'une quantité finie au passage de la quasi-onde; elle peut l'être si le corps étudié présente, comme les corps violemment explosifs, des $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ très grands. Dans ce cas, on peut invoquer un second argument pour prouver que φ ne devient pas infini dans la quasi-onde; il suffit de raisonner sur φ comme plus haut sur $v_x, \dots$; et ce raisonnement prouve en outre que, dans ce cas, le travail de la viscosité φ au passage de l'onde est de même ordre que la variation d'entropie.

Ainsi donc, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas discontinuité dans la variable α , nous pouvons, en vertu de tout ce qui précède, étudier la propagation des quasi-ondes dans les fluides très peu visqueux et très peu conducteurs de la nature en raisonnant avec le même langage que s'il s'agissait de fluides parfaits, rigoureusement non conducteurs, et d'ondes véritables. C'est ce que nous ferons dans la suite de ce Mémoire où nous appliquerons à ce problème les résultats des nos 1 à 7.

Bien que nous ayons, dans le présent numéro, employé la notion de potentiel interne, il est bien évident que ce que nous avons dit en est à peu près complètement indépendant.

§ 2. — Ondes planes. Condition pour qu'une onde de choc se propage sans altération.

13. Revenons aux expériences de M. Le Chatelier qui ont si bien défini l'onde explosive. Laissons de côté la période d'établissement de cette onde, où la flamme avance avec une vitesse variable, et considérons l'onde explosive proprement dite. Nous avons dit qu'elle apparaissait comme la réunion d'une flamme et d'une onde de choc. Évidemment, on ne peut pas dire que le fait soit rigoureusement démontré, mais il ressort assez bien des expériences pour qu'il soit intéressant de l'admettre à titre d'hypothèse et d'en suivre les conséquences. C'est la manière habituelle de procéder de la Physique mathématique.

C'est dans un milieu en repos que les expérimentateurs provoquent l'onde explosive. Quand celle-ci se propage, le fluide qui la précède est-il encore en repos? Les expériences exécutées sur les tubes ouverts ou fermés⁽¹⁾ portent à penser que le mouvement du gaz en avant de l'onde de choc est tout à fait négligeable, puisque ce n'est qu'au voisinage des extrémités que la propagation subit des perturbations. Dès lors, si le gaz a une vitesse $\bar{u}_1 + \bar{v}_1 + \bar{w}_1$ avant l'onde de choc, cette vitesse est très faible par rapport à la vitesse de propagation de l'onde explosive, de sorte qu'il est tout naturel de raisonner, en première approximation, en considérant l'onde explosive *comme une onde de choc accompagnée d'une flamme et se propageant dans un milieu en repos*. C'est ce que nous ferons.

Plaçons-nous dans le cas des ondes planes parallèles au plan yz . L'état de repos initial est supposé homogène. C'est lui que nous prendrons pour champ de Lagrange. Le mouvement 1 est donc défini par

$$(28) \quad x_1 = a, \quad u_1 = 0, \quad \rho_1 = r = \text{const.}, \quad T_1 = \text{const.},$$

et l'on a

$$L = 1, \quad M = 0, \quad N = 0.$$

(1) BERTHELOT, *De la force des matières explosives*, p. 134.

Les vitesses $\frac{dP}{dt}$, $\frac{d\Pi}{dt}$, $\frac{d\varpi_1}{dt}$ de l'onde explosive sont égales entre elles; au contraire $\frac{d\varpi_2}{dt}$ n'est pas égale à ces trois premières.

L'expérience montre que $\frac{d\Pi}{dt}$, et, par suite, $\frac{dP}{dt}$, est uniforme. C'est là un point capital sur lequel il importe d'insister. Les expériences n'ont jamais porté sur de très grandes longueurs de tube (au plus 42^m) et l'on peut se demander si la constance de la vitesse n'est pas une apparence due au fait que l'intervalle de temps étudié est très faible. Il nous semble que cette manière de voir doit être écartée. L'uniformité de la vitesse se caractérise nettement parce qu'elle s'oppose à la variabilité observée, pendant des intervalles de temps comparables, dans les phénomènes suivants :

1° Propagation de la flamme pendant la période d'établissement de l'onde explosive (1);

2° Propagation des ondes de choc dans les fluides sans variable chimique (2);

3° Propagation de la détonation dans un milieu dont la transformation chimique ne donne pas uniquement des produits gazeux (3).

Nous connaissons donc toute une série de phénomènes analogues à l'onde explosive des gaz pour lesquels les longueurs des tubes servant aux expériences sont suffisantes pour déceler la variation de la vitesse. Si cette variation ne se retrouve pas dans l'onde explosive se propageant dans les mélanges gazeux, c'est donc bien qu'il y a là quelque chose qui mérite d'être pris en considération. Il est donc légitime de prendre l'hypothèse de la propagation uniforme, suggérée par les faits, comme base d'un essai de théorie des phénomènes.

Nous sommes ainsi conduits à nous demander à quelle condition une onde de choc peut se propager avec une vitesse uniforme dans le mouvement 1 caractérisé par (28).

(1) LE CHATELIER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXX, p. 1755.

(2) VIEILLE, *Étude sur le rôle des discontinuités*....

(3) 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).

14. Le mouvement qui suit l'onde de choc étant désigné par l'indice 2, les formules (15), (17), (18) donnent

$$(29) \quad \begin{cases} r \frac{dP}{dt} = \frac{p_2 - p_1}{u_2 - u_1}, \\ \frac{(p_1 + p_2)(\rho_1 - \rho_2)}{2} + \rho_1 \rho_2 (U_2 - U_1) = 0, \\ \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1}. \end{cases}$$

Pour que $\frac{dP}{dt}$ (ou $\frac{d\Pi}{dt}$ qui lui est égal) soit constant, il suffit évidemment que le front de l'onde soit toujours identique à lui-même, c'est-à-dire que, sur ce front, les quantités $\rho_2, \alpha_2, T_2, u_2$ aient constamment la même valeur. Cette condition, toutefois, n'est pas toujours nécessaire, car, $\frac{dP}{dt}$ étant censé connu ainsi que $\rho_1, u_1, \alpha_1, T_1$, les trois équations (29) ne suffisent pas pour déterminer $\rho_2, \alpha_2, T_2, u_2$; mais elle l'est si le fluide est sans variable chimique; elle l'est aussi encore, comme on le verra plus loin, dans certains cas où la variable chimique existe. Bornons-nous à étudier la constance de $\frac{dP}{dt}$ quand elle résulte de celle des valeurs de $\rho_2, \alpha_2, T_2, u_2$ sur le front de l'onde.

15. Dans le mouvement 2, p, ρ, u sont des fonctions de a et de t et les équations [(2) I], [(18) I] se réduisent, pour les ondes planes, et si l'on suppose nulle la force $\bar{X} + \bar{Y} + \bar{Z}$, à

$$(30) \quad \begin{cases} \rho = \frac{r}{\frac{\partial x}{\partial a}}, \\ \frac{\partial p}{\partial a} = -r \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}. \end{cases}$$

ρ étant une fonction, d'ailleurs inconnue, de a et de t , on peut considérer t comme une fonction de ρ et de a — *le raisonnement est en défaut si la densité d'un élément déterminé ne varie pas avec le temps* — et, par suite, p comme une fonction, en général inconnue a

priori, de ρ et de a :

$$p = \varpi(\rho, a).$$

La seconde équation (30) s'écrit alors

$$(31) \quad \frac{\partial \varpi}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial^2 x}{\partial a^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \varpi}{\partial a} = \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}.$$

Mais on peut écrire

$$dp = \frac{\partial p}{\partial a} da + \frac{\partial p}{\partial t} dt, \quad dp = \frac{\partial \varpi}{\partial a} da + \frac{\partial \varpi}{\partial \rho} d\rho, \quad d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial a} da + \frac{\partial \rho}{\partial t} dt.$$

Ces trois relations apprennent, par la théorie du changement de variables, que

$$(32) \quad \begin{cases} \frac{\partial \varpi}{\partial a} = \frac{1}{\frac{\partial \rho}{\partial t}} \left(\frac{\partial p}{\partial a} \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial \rho}{\partial a} \frac{\partial p}{\partial t} \right), \\ \frac{\partial \varpi}{\partial \rho} = \frac{1}{\frac{\partial \rho}{\partial t}} \frac{\partial p}{\partial t}. \end{cases}$$

Or, au front de l'onde, p , ρ , u restent constants. C'est dire qu'ils ne varient pas quand on augmente t de dt et a de dP . Donc

$$(33) \quad \frac{dP}{dt} = - \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{\frac{\partial p}{\partial a}} = - \frac{\frac{\partial \rho}{\partial t}}{\frac{\partial \rho}{\partial a}} = - \frac{\frac{\partial u}{\partial t}}{\frac{\partial u}{\partial a}}.$$

Rapprochées de (32), ces formules montrent que, *sur le front de l'onde*, $\frac{\partial \varpi}{\partial a}$ est nul et, par suite, sur le front de l'onde, (31) s'écrit

$$(34) \quad \frac{\partial \varpi}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial^2 x}{\partial a^2} = \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}.$$

Combinons (33) et (34), il vient :

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\frac{\partial \rho}{\partial t} \frac{\partial u}{\partial t}}{\frac{\partial \rho}{\partial a} \frac{\partial u}{\partial a}} = \frac{\frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t} \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}}{\frac{\partial^2 x}{\partial a^2} \frac{\partial^2 x}{\partial a \partial t}} = \frac{\rho^2}{r^2} \frac{\partial \varpi}{\partial \rho}.$$

Par conséquent la condition pour que l'onde de choc avance avec un front toujours identique à lui-même et, par suite, avec une vitesse uniforme, peut s'écrire

$$(35) \quad \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial \varpi}{\partial \rho} \right)_2 = \frac{\rho_2^2}{r^2} \frac{\frac{\partial p_2}{\partial t}}{\frac{\partial \rho_2}{\partial t}}.$$

§ 3. — Les gaz sans variable chimique.

Les gaz parfaits (1). — 16. Nous commencerons par appliquer cette condition aux gaz *parfaits purs*, sans variable chimique, les mouvements étant supposés *adiabatiques*. Dans ce cas, l'expression

$$\frac{\rho_2}{r} \sqrt{\left(\frac{\partial \varpi}{\partial \rho} \right)_2}$$

est la vitesse du son calculée par la formule de Laplace pour le milieu dans l'état où il se trouve en arrière du front de l'onde. Désignons-la pour abrégé par E_2 . Le gaz étant parfait,

$$E_2 = \frac{1}{r} \sqrt{\gamma p_2 \rho_2}.$$

Désignons de même par D la vitesse $\frac{\sqrt{\rho_1 \rho_2}}{r} \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1}}$ de l'onde de choc et comparons D et E_2 .

$D - E_2$ a le signe de

$$\rho_1 \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} - \gamma p_2,$$

ou encore, en tenant compte de la formule (27) et de ce que p_2 est positif, celui de

$$\gamma \frac{(\gamma + 1)(\rho_1 - \rho_2)}{(\gamma + 1)\rho_2 - (\gamma - 1)\rho_1}.$$

(1) *Remarques sur la propagation des percussions dans les gaz* (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, 27 juin 1904).

La formule (27), où p_2 et p_1 sont positifs, nous apprend que

$$(\gamma + 1)\rho_2 - (\gamma - 1)\rho_1$$

est positif. Donc $D - E_2$ a le signe de $\rho_1 - \rho_2$.

Disons en passant qu'on peut de même comparer D à E_1 , vitesse du son dans le milieu qui précède immédiatement l'onde de choc, et voir que $E_1 - D$ a le signe de $\rho_1 - \rho_2$.

La condition (35) n'est donc pas vérifiée ici, car $\rho_1 - \rho_2$ est forcément différent de zéro. Le mouvement 1 ne pourra pas se propager dans le repos sans s'altérer.

17. Mais il est un cas où nous pouvons pousser plus loin la discussion.

Les calculs du paragraphe 2 deviennent illusoires quand ρ_2 est constant pour un même élément matériel. C'est le cas rencontré par Hugoniot en étudiant l'onde de choc qui se propage dans un gaz remplissant, en repos, un cylindre indéfini d'un côté, fermé de l'autre par un piston, quand le piston prend brusquement et conserve indéfiniment la vitesse V . Il est facile de vérifier que le mouvement 2 est représenté par

$$x_2 = (H + 1)a + Vt + K.$$

C'est là, en effet, une solution de (30) et d'autre part les formules (29) montrent qu'elle est compatible avec le repos (28). La vitesse de l'onde est $D = -\frac{V}{H}$.

La vitesse du piston étant restée égale à V pendant un certain temps, imaginons qu'à partir d'un certain instant elle se mette à changer, *mais non brusquement*. Un nouveau mouvement 3 prend naissance, qui va se propager dans 2 par une onde *ordinaire* animée de la vitesse E_2 . On peut répéter ici le raisonnement du n° 30 du Chapitre II, et voir que le mouvement 3, représenté dans l'espace des a, t, x , est une surface développable. Supposons encore que le point représentatif n'en traverse pas l'arête de rebroussement. Il ne se produit alors aucune discontinuité dans le mouvement 3, et il avance sans altération dans le mouvement 2. Mais la vitesse E_2 est différente de D et dès lors deux cas sont à distinguer.

Premier cas. — L'onde de choc qui sépare 2 de 1 est une onde dilatée : $\rho_2 < \rho_1$. Dès lors $E_2 < D$. Les deux ondes D et E_2 s'éloignent de plus en plus l'une de l'autre. L'onde D progresse avec une vitesse constante, mais en arrière l'ensemble des mouvements 2 et 3 qui la suivent se modifie par le fait que le mouvement 2 intéresse une portion progressivement croissante du gaz.

Deuxième cas. — L'onde D est comprimée : $\rho_2 > \rho_1$. Alors $D < E_2$. L'onde E_2 tend à rattraper l'onde D. Une fois qu'elle l'aura atteinte, on aura une onde de choc séparant 1 de 3, et 3 se propagera évidemment en s'altérant, par suite avec une vitesse variable. L'état du fluide en arrière du front de l'onde ne sera pas toujours le même; les divers éléments matériels s'engageront dans le mouvement 3 en partant d'états initiaux différents.

On peut supposer que l'intervalle de temps écoulé entre la prise, par le piston, de la vitesse V et la naissance du mouvement 3 est aussi petit qu'on veut; les considérations qui précèdent ne cessent pas de s'appliquer.

Nous allons voir maintenant que le second cas est probablement le seul possible.

18. Nous avons parlé du rôle de la viscosité dans les ondes de choc. Si ce que nous en avons dit est exact, il est nécessaire qu'au passage de l'onde le travail de la viscosité soit négatif, et que, par suite, puisque le mouvement est adiabatique, l'entropie spécifique y croisse.

Le rôle de la conductibilité, mis en évidence dans le n° 10, ne fait que confirmer cette conclusion. Soit un système matériel formé de parties à des températures différentes, *entre lesquelles se font des échanges de chaleur par conductibilité*; ce système est en contact, par soudure, avec une source à température T' ; on sait que si dQ désigne la chaleur reçue par ce système et s_i l'entropie d'une partie, on a

$$\frac{dQ}{T'} < \sum ds_i \text{ (')}.$$

(') C'est une expression du théorème de Potier et Pellat. Sur la manière dont nous comprenons cette inégalité, voir *Sur une inégalité essentielle dans la théorie de l'équilibre au contact d'une source* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 17 mars 1904).

Ce résultat s'applique si le système subit une transformation adiabatique, dQ étant nul. On peut donc l'appliquer au mouvement, pendant le temps dt , de la masse $bcb, c_1 = dm$ (n° 3, fig. 9) et l'on voit que, pour ce temps et cette masse, Σs_i doit croître. Or, au début du temps dt , on peut prendre pour Σs_i l'expression $s_1 dm$, s_1 étant l'entropie spécifique dans l'état 1; à la fin on peut prendre $s_2 dm$, s_2 étant l'entropie spécifique dans l'état 2. On a donc

$$(36) \quad s_2 - s_1 > 0.$$

La condition (36), que nous venons de rattacher aux considérations que nous avons présentées sur la viscosité et la conductibilité dans les quasi-ondes de choc, peut d'ailleurs, si l'on n'accepte pas ces considérations et si l'on veut en rester à la conception des ondes rigoureuses, être envisagée comme une hypothèse très naturelle à faire, eu égard à l'irréversibilité du choc.

Essayons d'en tirer quelques conséquences.

Dans les gaz parfaits s est égal à $cLp - CL\rho$, c et C étant les chaleurs spécifiques sous volume constant et sous pression constante. Par suite $s_2 - s_1$ aura le signe de

$$\frac{p_2}{p_1} - \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^\gamma.$$

Tenons compte de (27) et du fait que $(\gamma + 1) - (\gamma - 1)\frac{\rho_2}{\rho_1}$ est toujours positif, en vertu de cette formule. On voit alors que $s_2 - s_1$ a le signe de

$$(\gamma - 1)\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{\gamma+1} - (\gamma + 1)\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^\gamma + (\gamma + 1)\frac{\rho_2}{\rho_1} - (\gamma - 1).$$

Cette expression est une fonction de $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ qui est nulle pour $\frac{\rho_2}{\rho_1} = 1$. Il est facile de voir, en prenant ses dérivées première et seconde, qu'elle est positive pour $\frac{\rho_2}{\rho_1} > 1$ et négative pour $\frac{\rho_2}{\rho_1} < 1$.

$s_2 - s_1$ a donc le signe de $\rho_2 - \rho_1$.

Nous arrivons ainsi à la conclusion suivante :

« La propagation, suivant la loi d'Hugoniot, d'une onde de choc

produisant une dilatation brusque ($p_2 < p_1$) paraît contraire au principe de Carnot-Clausius. On ne peut observer que des ondes de choc produisant des compressions brusques ($p_2 > p_1$). »

Ce résultat est à rapprocher de celui qu'a obtenu Hugoniot sur la naissance spontanée des ondes de choc dans les gaz. Nous faisons ce rapprochement un peu plus loin (22).

Combinons ce théorème avec ce que nous avons appris au n° 16. Nous pouvons énoncer les propositions suivantes :

Dans un gaz parfait en repos, on ne peut observer, comme ondes de choc, que des ondes comprimées ($p_2 > p_1$). Ces ondes se propagent avec une vitesse variable, inférieure à la vitesse du son dans le milieu immédiatement en arrière, mais supérieure à la vitesse du son dans le milieu immédiatement en avant.

Dans cet énoncé, toutes les vitesses doivent être entendues par rapport à l'état initial constitué par le mouvement 1 représenté par (28) (1).

19. Il n'y a pas à s'étonner que l'application du principe de l'équivalence nous ait conduit à une théorie, celle qui est exprimée par les formules (14), (15), (16), (17), (18), parfois incompatible avec le principe de Carnot. On peut citer bien d'autres questions où il en est ainsi. Prenons, par exemple, la théorie du laminage d'un gaz parfait par un orifice étroit, en régime permanent. On y démontre, par le principe de l'équivalence, que la température ne varie pas dans l'opération. Mais ce résultat ne suppose nullement que le gaz passe de la plus forte à la plus faible pression. Si l'on invoque, au contraire, le principe de Carnot, celui-ci nous apprend que l'entropie doit croître, ce qui exige, pour un gaz parfait dont la température reste constante, que la pression diminue.

La même théorie du laminage fournit un exemple d'un phénomène irréversible où, par suite d'hypothèses simples et raisonnables, il est

(1) Nous n'avons pas besoin d'insister sur le fait que certaines parties de l'énoncé ne supposent nullement le mouvement 1 représenté par (28).

possible de se passer de la connaissance de la viscosité pour calculer l'état final auquel parvient le corps qui le subit. C'est là exactement ce qui arrive dans le problème des ondes de choc qui nous occupe : on y peut écrire la loi adiabatique d'Hugoniot, où la viscosité joue certainement un rôle, sans connaître cette viscosité ⁽¹⁾.

Les gaz quelconques ⁽²⁾. — 20. Nous avons cherché à étendre à d'autres gaz qu'aux gaz parfaits les théorèmes qui précèdent. *Nous n'y sommes parvenus qu'en supposant que la discontinuité en ρ n'est pas trop forte.*

L'état du gaz est défini par ρ et T . L'entropie spécifique est une fonction de ρ et de T :

$$s = s(\rho, T).$$

On peut, par le moyen de cette équation, remplacer partout la variable T par la variable s . L'énergie interne $U(\rho, T)$ devient ainsi une fonction $\epsilon(\rho, s)$, et l'on sait que l'on a

$$(37) \quad p = \rho^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}, \quad T = \frac{\partial \epsilon}{\partial s}.$$

La loi adiabatique dynamique d'Hugoniot s'écrit :

$$(38) \quad (p_1 + p_2)(\rho_1 - \rho_2) + 2\rho_1\rho_2(\epsilon_2 - \epsilon_1) = 0.$$

ρ_1 et s_1 étant donnés, une discontinuité sera caractérisée par la valeur de ρ_2 en arrière de l'onde et (38) donne le s_2 correspondant. s_2 est donc une fonction de ρ_2 donnée par (38) et qui se réduit évidemment à s_1 pour $\rho_2 = \rho_1$. On peut donc écrire

$$s_2 - s_1 = \int_{\rho_1}^{\rho_2} \frac{ds_2}{d\rho_2} d\rho_2 = (\rho_2 - \rho_1) \left(\frac{ds_2}{d\rho_2} \right)_m,$$

⁽¹⁾ On pourrait citer bien d'autres exemples de ce fait : le théorème de Lazare Carnot sur le choc des corps solides, le théorème de Borda-Bélanger en hydraulique pratique, etc.

⁽²⁾ *Remarques sur la loi adiabatique d'Hugoniot (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 14 novembre 1904).*

$\left(\frac{ds_2}{d\rho_2}\right)_m$ étant une valeur moyenne. Il est bien certain que, *si la discontinuité n'est pas trop forte*, $\left(\frac{ds_2}{d\rho_2}\right)_m$ a le même signe que $\frac{ds_2}{d\rho_2}$ calculé pour la valeur limite ρ_2 . On aura donc

$$s_2 - s_1 = k^2 (\rho_2 - \rho_1) \frac{ds_2}{d\rho_2}.$$

Or $\frac{ds_2}{d\rho_2}$ se calcule facilement par (38), en tenant compte de (37). On trouve

$$\frac{ds_2}{d\rho_2} = - \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial s_2} + \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) \frac{\partial p_2}{\partial s_2}} \frac{r^2}{\rho_2^2 \rho_1} \left(\frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} - \frac{\rho_2^2}{r^2} \frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} \right).$$

Et, par suite,

$$s_2 - s_1 = - \frac{k'^2}{2 T_2 + \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) \frac{\partial p_2}{\partial s_2}} (D^2 - E_2^2).$$

Or, si la discontinuité n'est pas trop grande, $2 T_2$ donne son signe au dénominateur et ce signe est positif. Admettons, comme une conséquence du principe de Carnot-Clausius, que $s_2 - s_1$ doit être positif. On voit qu'il faut pour cela que $E_2 > D$. *La vitesse de l'onde de choc est donc plus faible que celle du son dans le fluide qui la suit.*

Dans l'équation (38), considérons maintenant ρ_2 et s_2 comme donnés et ρ_1 et s_1 comme variables, s_1 étant une fonction de ρ_1 . Par un raisonnement tout à fait identique à celui qui précède, on montrera que $D > E_1$. *L'onde de choc va plus vite que le son dans le milieu qui la précède.*

Recherchons maintenant si ce sont les dilatations ou les condensations qui se propagent, comme cela doit être, en donnant une variation d'entropie positive. Considérons, dans (38), ρ_1 et s_1 comme données et ρ_2 et s_2 comme variables, le second étant fonction du premier. Calculons les valeurs que prennent les dérivées successives $\frac{ds_2}{d\rho_2}$, $\frac{d^2 s_2}{d\rho_2^2}$, $\frac{d^3 s_2}{d\rho_2^3}$ quand ρ_2 tend vers ρ_1 . Il est facile de voir que $\frac{ds_2}{d\rho_2}$ et $\frac{d^2 s_2}{d\rho_2^2}$

tendent vers zéro, et $\frac{d^3 s_2}{d\rho_2^3}$ vers la valeur

$$(39) \quad \frac{1}{2\rho_1^4 T_1} \frac{\partial \left(\rho_1^2 \frac{\partial p_1}{\partial \rho_1} \right)}{\partial \rho_1}.$$

Admettons ici que cette expression est positive; nous discuterons ce point plus loin. Il suit de là que, à partir de $\rho_2 = \rho_1$, s_2 varie comme ρ_2 et que, par suite, si l'on se borne aux discontinuités qui ne sont pas trop fortes, ce sont les ondes condensées ($\rho_2 > \rho_1$) qui seules donnent une variation d'entropie positive. *Ce sont donc les ondes condensées seules que l'on peut observer.*

21. Les valeurs nulles que nous venons de trouver pour les limites de $\frac{ds_2}{d\rho_2}$ et $\frac{d^2 s_2}{d\rho_2^2}$ montrent que la loi d'Hugoniot a pour limite, quand la discontinuité tend vers zéro, la loi adiabatique ordinaire. Ce n'était pas évident *a priori*, la démonstration de la formule d'Hugoniot tombant en défaut quand

$$L(u_1 - u_2) + M(v_1 - v_2) + N(w_1 - w_2) = 0.$$

Comme conséquence, on peut traiter la propagation des ondes ordinaires comme celle des ondes de choc à discontinuité infiniment petite, et inversement, dans l'étude de la propagation des ondes de choc à discontinuité infiniment petite, on peut admettre la loi adiabatique ordinaire. Cette dernière remarque trouverait son application dans la théorie, donnée par M. Boussinesq, de la propagation du choc dans une barre élastique.

22. Discutons maintenant le signe de l'expression (39), c'est-à-dire

$$\text{celui de } \frac{\partial \left(\rho_1^2 \frac{\partial p_1}{\partial \rho_1} \right)}{\partial \rho_1}.$$

Reportons-nous pour cela à l'étude, faite par Hugoniot, de la naissance spontanée des ondes de choc dans les mouvements adiabatiques provoqués, dans une colonne gazeuse homogène au repos, par la mise en branle du piston qui la ferme. Ainsi que nous l'avons exposé

(II, 30), il se forme une série de mouvements, représentés par des fonctions linéaires en a et t , se propageant les uns dans les autres par ondes dont la vitesse est celle qu'a le son dans l'état du fluide correspondant. Les ondes de choc naissent quand une de ces ondes rattrape la précédente, et pour cela il faut que les vitesses des ondes, rapportées au champ de Lagrange, soient de plus en plus fortes. Si le piston comprime le fluide, il faut donc, pour qu'une onde de choc naisse, que la vitesse du son croisse quand la densité croît. La naissance spontanée des ondes de choc condensées exige donc que $\frac{\rho^2}{r^2} \frac{\partial p}{\partial \rho}$, ou simplement, puisque r est constant, $\rho^2 \frac{\partial p}{\partial \rho}$ soit croissant avec ρ , c'est-à-dire que $\frac{\partial \left(\rho^2 \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)}{\partial \rho}$ soit positif. Au contraire, la naissance spon-

tanée d'une onde de choc dilatée exige que $\frac{\partial \left(\rho^2 \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)}{\partial \rho}$ soit négatif.

Il est inutile de préciser ici s'il s'agit de l'indice 1 ou de l'indice 2, puisque, par l'hypothèse que les discontinuités sont faibles, on est

assuré que le signe de $\frac{\partial \left(\rho^2 \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)}{\partial \rho}$ est le même avec les deux indices.

Nous n'avons pas démontré que l'expression (39) est positive; nous avons simplement montré que *son signe est tel que les ondes de choc qui peuvent naître spontanément dans le fluide sont les seules qui, lorsqu'elles persistent, donnent, conformément au principe de Carnot-Clausius, une variation d'entropie positive au passage de l'onde* (¹).

Supposons, pour fixer les idées, (39) positif, et par suite possibilité de naissance d'ondes de choc condensées. S'il se forme dans le gaz une zone où la densité décroît très rapidement, les diverses ondes séparant les mouvements élémentaires dont il est question plus haut sont excessivement rapprochées. Mais, dans la suite du mouvement,

(¹) Les travaux d'Hugoniot sur la naissance spontanée des ondes de choc ne présentent pas une rigueur entière et M. Hadamard a consacré à ce sujet de longs développements (*loc. cit.*, p. 207 et suiv.). On peut néanmoins les invoquer au point de vue physique.

ces diverses ondes tendent à s'espacer; la zone, qui constitue une quasi-onde, tend à *s'étaler*. On comprend ainsi, dans une certaine mesure, pourquoi la théorie des n^{os} 1 à 3, qui suppose que la quasi-onde persiste avec sa faible épaisseur, n'est pas applicable.

Pour le cas des gaz parfaits, il n'est pas douteux que (39) soit positif et que, par suite, les ondes condensées soient seules possibles. Les résultats ci-dessus sont même vrais quelle que soit l'amplitude de la discontinuité.

Faits d'expérience. — 25. Les expériences de M. Vieille ont porté sur les gaz parfaits. Elles ont mis très nettement en évidence la variabilité de la vitesse de propagation des ondes de choc condensées; cette vitesse s'affaiblit très rapidement (¹).

Ont-elles vérifié aussi l'impossibilité des ondes dilatées? Cela est moins sûr, mais assez probable. M. Vieille a tenté une fois de produire une onde de choc avec chute brusque de la pression à partir de 29^{atm} (²). L'installation expérimentale n'a pas permis de mesurer exactement la vitesse du front de l'onde. En effet, les enregistreurs de pression étaient calés dans la position correspondant à 25^{atm} et ne se déplaçaient pour enregistrer la pression que lorsque celle-ci avait baissé de 29^{atm} à 25^{atm}. Mais, selon M. Vieille lui-même, les résultats obtenus sont parfaitement compatibles avec l'idée qu'il n'y a pas véritablement onde de choc et que le front de l'onde progresse avec la vitesse du son. « La vitesse de propagation de la dépression finie 29 — 25 = 4^{atm}, dit-il, est de 281^m. Mais la vitesse du front de l'onde qui, ainsi que nous l'avons vu, paraît devoir se propager sans discontinuité, pourrait être la vitesse normale du son, les grandes dilatations se propageant plus lentement que les dilatations infiniment petites. »

A la lecture du Mémoire de M. Vieille, voici ce que nous avons compris que ce savant entend par *la vitesse de la dépression finie* 29 — 25 = 4^{atm}. Il mesure cette vitesse en comptant le temps écoulé entre la mise en mouvement des deux enregistreurs de pression, calés à 25^{atm} et distants d'une longueur connue. Mais la chute de pression

(¹) VIEILLE, *Étude sur le rôle des discontinuités*, . . . , p. 212.

(²) VIEILLE, *Étude sur le rôle des discontinuités*, . . . , p. 245-246.

Journ. de Math. (6^e série), tome II. — Fasc. I, 1906.

se continue au-dessous de 25^{m} ; la pression descend à 15,7. Si donc il y a onde de choc, elle produit une variation brusque $29 - 15,7$. Cela correspondrait, si les formules d'Hugoniot étaient applicables, à une vitesse de 258^{m} . Or la vitesse du front de l'onde est probablement supérieure à 281^{m} , d'après ce que nous venons de voir. Cette contradiction paraît s'accorder assez bien avec l'idée qu'il n'y a pas d'onde de choc dilatée. Au contraire, pour les ondes condensées, les formules d'Hugoniot sont parfaitement d'accord avec l'expérience : M. Vieille cite un cas où le calcul donne 600^{m} et l'observation $601^{\text{m}},8$ (¹).

§ 4. — L'onde explosive. Première interprétation.

24. Venons au cas où le fluide est le siège d'une réaction chimique. Une première interprétation de l'onde explosive consiste à supposer qu'elle est constituée par une onde de choc au passage de laquelle la densité et la température subissent un changement brusque, mais non la variable α , la flamme suivant immédiatement après.

Cherchons à préciser cette interprétation. Il se peut que l'onde de choc ait pour seul effet d'amener le gaz jusqu'à sa température d'inflammation, auquel cas il est tout naturel que α ne varie pas dans la quasi-onde, le mélange n'y sortant pas de la région des faux équilibres. Il se peut aussi que, dans la traversée de la quasi-onde de choc, le gaz dépasse la température d'inflammation, mais que α n'y varie pas sensiblement, la vitesse de la réaction étant négligeable vis-à-vis de la vitesse de variation de ρ .

La température d'inflammation du mélange $\text{H}^2 + \text{O}$ est environ 555° . Admettons, ce qui ne peut être qu'une première approximation, que ce nombre est indépendant du degré de compression du mélange. Il est alors facile de calculer que l'onde de choc portant exactement le gaz à 555° a une vitesse de 1660^{m} par seconde. C'est beaucoup plus faible que la vitesse observée pour l'onde explosive. Il faut donc supposer que la température d'inflammation est dépassée à la traversée de l'onde.

25. Cette conclusion est confirmée par les remarques suivantes.

(¹) VIEILLE, *loc. cit.*, p. 253.

Cherchons à expliquer, par les considérations du paragraphe 2, l'uniformité de la vitesse de l'onde explosive. Il est facile, dans le cas présent, de voir que (35) prend la forme

$$(40) \quad \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left[\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r_{\rho_2}}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} + \left(\frac{\partial p_2}{\partial \alpha_2} - \frac{r_{\alpha_2}}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right) \frac{\eta g(\rho_2, \alpha_2, T_2)}{\frac{\partial \rho_2}{\partial t}} \right]$$

(le mouvement en arrière de l'onde est supposé adiabatique).

Supposons que la quasi-onde ne fasse que porter le fluide à la température d'inflammation. L'équation (40) suppose qu'en arrière du front de l'onde la réaction se produit; cela exige que $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ soit tel que le point représentatif de l'état du gaz pénètre dans la région de combinaison. Admettons qu'il en soit ainsi. Puisque nous sommes au voisinage de la surface des faux équilibres limites, il faut faire $g = 0$ dans (40) qui devient

$$(41) \quad \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r_{\rho_2}}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T} \right)$$

et qui exprime alors, comme on devait s'y attendre d'ailleurs par II, 16 et 28, l'égalité entre la vitesse de l'onde de choc et la vitesse du son dans le milieu qui la suit, calculée dans l'hypothèse où la variable chimique ne joue pas. Or on sait qu'une telle égalité est impossible ⁽¹⁾, ce qui paraît bien écarter l'idée que l'onde de choc ne fait que porter le fluide à sa température d'inflammation.

Ajoutons un autre argument. Si, en arrière de l'onde, l'état du fluide est un état de faux équilibre limite, ρ_2, α_2, T_2 sont liés par

$$(42) \quad g(\rho_2, \alpha_2, T_2) = 0.$$

Il faut joindre à (41) et (42) la loi d'Hugoniot

$$(43) \quad (\rho_1 - \rho_2)(p_1 + p_2) + 2\rho_1 \rho_2 (U_2 - U_1) = 0.$$

⁽¹⁾ Nous supposons ici que nous avons affaire à des gaz parfaits, ou, si les gaz ne sont pas parfaits, à des discontinuités en ρ qui ne sont pas trop fortes (§ 3).

D'ailleurs α_2 est déterminé, puisqu'il est égal à α_1 . Les trois équations (41), (42), (43) ne contiennent donc que deux inconnues. Il n'y a aucune raison pour qu'elles soient compatibles.

26. On est donc forcément conduit à supposer que la quasi-onde fait entrer le gaz dans la région de combinaison. Cela oblige à partir de (40) au lieu de (41) et supprime (42). Les relations (40) et (43) restent pour déterminer ρ_2 et T_2 et, par suite, la vitesse de l'onde peut se calculer, en fonction, il est vrai, de $\frac{\partial \rho_2}{\partial t}$.

A priori d'ailleurs, il n'y a aucune impossibilité à ce que (40) soit vérifié. Pour les gaz parfaits $\frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r \rho_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T} \right)$ est plus grand que $\frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1}$. Mais le terme $\frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2} - \frac{r \alpha_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right) \frac{\eta g}{\frac{\partial \rho_2}{\partial t}}$ peut parfaitement être négatif.

Nous nous trouvons ainsi en présence d'une théorie assez complète de l'onde explosive, puisque nous pouvons calculer la vitesse de cette onde. Mais il faut insister ici sur deux caractères de cette théorie.

Calculons une discontinuité qui, se propageant dans le mélange $H^2 + O$ pris dans un état homogène à la température $T_1 = 273 + 10^\circ$, aurait une vitesse de 2820^m par seconde, comme l'onde explosive. On trouve qu'il faut que $\rho_2 = 5,52 \rho_1$, $T_2 = 1763^\circ$. En unités C. G. S., le terme $\frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1}$ (qui se réduit, puisque $\rho_1 = r$, à $\frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1}$), vaut donc $7,95 \times 10^{10}$ et le terme $\frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r \rho_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right)$ vaut $48,4 \times 10^{10}$. Pour que (40) soit vérifié, il faut que le terme $\frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2} - \frac{r \alpha_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right) \frac{\eta g}{\frac{\partial \rho_2}{\partial t}}$

soit prépondérant.

De là deux conséquences importantes :

1° Comme certainement $\frac{\partial \rho_2}{\partial t}$ est très grand en arrière du front de l'onde, il faut que ηg soit lui-même très grand. C'est dire que la théorie est bien d'accord avec le fait d'expérience que l'onde explosive ne s'observe que dans les mélanges dont la réaction est très rapide. Remarquons toutefois qu'elle ne suppose pas la réaction si rapide qu'il

y ait lieu d'en venir aux hypothèses qui servent de définition aux corps à *réaction vive*.

2° La vitesse de l'onde dépend *beaucoup* de $\frac{\partial c_2}{\partial t}$. Cette conséquence de la théorie lui est tout à fait défavorable, car elle paraît contraire à l'expérience. La vitesse mesurée pour l'onde explosive a toujours été la même quel que soit le mode de mise de feu, c'est-à-dire quelle que soit la manière dont les gaz se détendent en arrière du front de l'onde. Elle a été la même aussi ⁽¹⁾ que l'allumage ait été fait à une extrémité ouverte, à une extrémité fermée, ou au milieu d'un tube. Cette indifférence des conditions aux limites semble bien montrer que $\frac{\partial c_2}{\partial t}$ ne doit pas jouer un grand rôle dans l'expression de la vitesse.

C'est là une des raisons qui donneront, nous l'espérons, quelque intérêt à une seconde interprétation de l'onde explosive que nous développerons au paragraphe suivant.

27. Nous avons implicitement supposé, dans l'exposé qui précède, que le corps n'était pas à *réaction vive*. C'est que, en effet, les hypothèses relatives aux corps à réaction vive ne sont pas compatibles avec l'idée développée dans ce paragraphe.

Tout d'abord nous admettons que, pour les corps à réaction vive, le point représentatif de leur état ne séjourne *jamais* dans la région de combinaison et qu'il est rappelé instantanément sur la surface (α) par la violence de la réaction. Dans ces conditions, si nous voulons imaginer une quasi-onde de choc où α ne varie pas, ce qui est la base de notre interprétation actuelle, nous sommes obligés de supposer que la quasi-onde porte simplement le gaz à sa température d'inflammation et nous nous heurtons alors à la difficulté signalée à la fin du n° 24.

Il y a d'ailleurs d'autres difficultés. Comme la surface (α) est très probablement atteinte en un point de la zone A ϵ , comme le mouvement en arrière de l'onde est très probablement adiabatique, la combustion doit sans doute se faire, par nos hypothèses, non pas suivant la loi de M. Duhem, mais bien instantanément, avec variation subite de α ,

(1) BERTHELOT, *De la force des matières explosives*, p. 134.

ce qui est contraire à l'hypothèse que α reste constant dans la quasi-onde. Imaginons même que la zone A ε n'existe pas et que le gaz brûle en arrière de l'onde en restant sur la surface $g = 0$. On retombe alors sur les difficultés du n° 23, comme on va le voir.

En effet, le corps étant à *réaction vive*, si l'on veut exprimer par (35) la constance de la vitesse de l'onde, il est évident, le mouvement en arrière de l'onde étant supposé adiabatique, qu'il faut mettre à la place de $\left(\frac{\partial \varpi}{\partial \rho}\right)_1$ l'expression qui est au second membre de [(24) II]. On écrira donc, à la place de (41),

$$(41) \quad \frac{\varphi_1 \varphi_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\varphi_2 - \varphi_1} = \frac{\varphi_2^2}{r^2} \left[\frac{\partial p_2}{\partial \varphi_2} - \frac{r_{\varphi_2}}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} + \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2} - \frac{r_{x_2}}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right) \frac{r_{\varphi_2} \frac{\partial g_2}{\partial T_2} - c_2 \frac{\partial g_2}{\partial \varphi_2}}{c_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_2} - r_{x_2} \frac{\partial g_2}{\partial T_2}} \right].$$

Ce n'est pas que, rigoureusement parlant, il y ait une différence quelconque entre ce cas et celui où nous avons écrit l'équation (41). Si, en arrière du front de l'onde, le point représentatif de l'état du fluide était *rigoureusement* situé sur la surface $g = 0$ et si nous voulions exprimer la constance *rigoureuse* de la vitesse, ce serait (41) qu'il faudrait écrire encore ici. Mais en arrière du front, le fluide n'est pas *rigoureusement* sur la surface $g = 0$, il est simplement *au voisinage*. Quand les courbes d'égale vitesse de réaction ne sont pas très resserrées auprès de cette surface, cela suffit pour que (40) se transforme en (41). Il n'en est pas de même dans le cas des corps à réaction vive, où un faible éloignement de la surface $g = 0$ donne une grande valeur à $\frac{\partial x}{\partial t}$, c'est-à-dire à ηg de l'équation (40). C'est pour cela qu'il faut ici écrire (44) (1).

D'ailleurs les formules (42) et (43) subsistent. α_2 est déterminé et égal à α_1 . On a alors trois équations (42), (43), (44) pour deux inconnues φ_2 et T_2 . Rien ne dit qu'elles soient compatibles.

En résumé donc, il ne faut pas songer à employer, dans l'interpré-

(1) Nous avons déjà présenté des considérations analogues dans le n° 22 du Chapitre II.

tation que nous venons de donner de l'onde explosive, les hypothèses qui servent de définition aux corps à réaction vive.

§ 5. — L'onde explosive. Deuxième interprétation ⁽¹⁾.

Exposé de la théorie. — 28. Nous supposons que la quasi-onde de choc qui constitue l'onde explosive est telle que le gaz y est, non seulement porté à sa température d'inflammation, mais encore brûlé d'une façon notable.

Il faut pour cela que la vitesse de la réaction soit assez grande pour que la variable chimique varie d'une quantité finie à la traversée de la quasi-onde. Il semble bien que ce soit l'idée que se sont faite du phénomène les expérimentateurs qui l'ont découvert. Les calculs de M. Berthelot supposent implicitement une combustion complète et presque instantanée, et M. Vieille, cherchant à estimer quelle variation brusque de pression serait nécessaire pour donner à une onde de choc une vitesse égale à celle d'une onde explosive, fait dans cette variation deux parts, dont l'une est due à la réaction même. « La réaction décuplant la pression initiale, dit-il, il suffit que l'étincelle ou l'amorce initiale ait porté le mélange tonnant à une pression de 4^{ks} avant la réaction pour que le phénomène s'amorce d'emblée ⁽²⁾ ». Cette idée d'une vitesse de réaction très grande est d'ailleurs bien d'accord avec le fait que l'onde explosive n'a été observée que dans les mélanges très violents, et ce n'est pas la première fois que, dans la théorie des explosions, on suppose celles-ci instantanées.

Cette hypothèse se rattache naturellement à notre conception des corps à réaction vive. Dans la quasi-onde, où le gaz brûle, $\frac{\partial p}{\partial t}$ est très grand en valeur absolue. Il faut, bien entendu, qu'il remplisse certaines conditions pour que la combustion se fasse effectivement, car il faut que le point représentatif ne pénètre pas dans la région des faux équilibres (I, 8). Supposons qu'il en soit ainsi. Alors de deux choses

⁽¹⁾ *Sur l'onde explosive (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, 11 juillet 1904 et 13 mars 1905).*

⁽²⁾ VIEILLE, *loc. cit.*, p. 359.

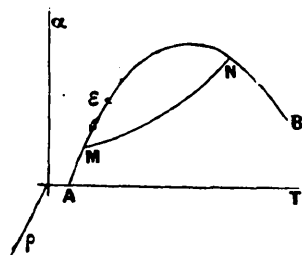
l'une : ou bien le point représentatif reste sur la surface $g = 0$, ou bien il pénètre à l'intérieur (I, 8). Dans le premier cas, la variation finie de p et T , qui se produit dans la quasi-onde, entraîne forcément une variation finie de α : sans cela, en effet, l'équation $g = 0$ et la loi de Hugoniot détermineraient les deux inconnues p_2 et T_2 , d'où la conclusion, inadmissible, qu'une seule discontinuité, bien déterminée, pourrait se propager dans le fluide. Dans le second cas, *a fortiori* α varie-t-il d'une quantité finie puisque $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ est plus grand dans ce second cas que dans le premier.

En arrière de l'onde et juste au front, l'état p_2, α_2, T_2 vérifie toujours

$$(45) \quad g(p_2, \alpha_2, T_2) = 0.$$

C'est évident si, pendant la combustion qui s'est produite dans la quasi-onde, le point représentatif n'a pas quitté la surface (α). Dans le cas contraire, nous sommes logiquement conduits à cette hypothèse

Fig. 14.



par notre conception des corps à réaction vive, aux termes de laquelle le point représentatif ne peut séjourner un temps appréciable dans la région de combinaison; la réaction qui s'est produite dans la quasi-onde est alors représentée par une courbe telle que MN.

Peut-être trouvera-t-on que la conception des réactions instantanées n'est pas très bien d'accord avec les résultats fournis aux expérimentateurs par la méthode du refroidissement brusque. Mais nous ferons remarquer que le refroidissement brusque, employé seul, n'a jamais mis en évidence de bien fortes dissociations dans les mélanges suscep-

tibles de donner l'onde explosive. Si donc la totalité de la réaction n'est pas pratiquement instantanée dans ces mélanges, il n'est nullement contraire à l'expérience d'admettre que la plus grande partie l'est. Une théorie admettant une instantanéité totale est donc légitime en première approximation. Nous reviendrons d'ailleurs là-dessus (44).

29. Dans l'onde explosive, nous avons donc variation brusque de ρ , α , T . Nous avons déjà fait remarquer que la variation de α ne constituait pas un obstacle à l'application des formules du paragraphe 1. Nous devons donc écrire en particulier la loi d'Hugoniot,

$$(46) \quad (p_1 + p_2)(\rho_1 - \rho_2) + 2\rho_1\rho_2(U_2 - U_1) = 0.$$

50. Exprimons enfin, au moyen de (35), que l'onde se propage sans altération.

L'état du fluide en arrière de l'onde est un état de faux équilibre limite. La situation est donc analogue à celle du n° 23, sauf les deux différences suivantes.

Tout d'abord nous pouvons très bien admettre que, en arrière de l'onde, le point représentatif de l'état du fluide pénètre dans la région des faux équilibres. Dans le n° 23 nous ne le pouvions pas, parce que cela aurait supprimé tout phénomène chimique, donc toute *onde explosive*; il n'en est pas de même dans notre interprétation actuelle où la réaction s'est produite dans la quasi-onde. Imaginons donc qu'il en soit ainsi; le mouvement 2 est alors un mouvement sans variation de α , et la vitesse qu'il faut mettre à la place de $\frac{\rho_2}{r} \sqrt{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho}\right)_2}$ dans (35), c'est la *vitesse du son calculée par la formule de Laplace*. (35) devient alors

$$(47) \quad \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r \rho_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right).$$

C'est exactement la formule (41), mais ici elle n'est affectée d'aucune impossibilité, parce que la variation de α qui s'est produite dans l'onde interdit d'invoquer les résultats du paragraphe 3.

La seconde différence avec le n° 23 est relative au cas où, dans le mouvement 2, le gaz continue à brûler. *Nous supposons toujours ce mouvement adiabatique*. Nous partons d'ailleurs d'un point N (fig. 14)

situé sur l'arc εB , et $\frac{\partial \rho}{\partial t}$, quoique étant sans doute très grand, n'est pas énorme comme dans l'onde de choc. Dès lors (1, 8), le gaz continue à brûler suivant la loi de M. Duhem, et il faut, comme au n° 27 et sous le bénéfice des mêmes remarques, écrire (35) sous la forme

$$(47') \quad \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left[\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r \rho_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} + \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2} - \frac{r x_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right) \frac{r \rho_2 \frac{\partial g_2}{\partial T_2} - c_2 \frac{\partial g_2}{\partial \rho_2}}{c_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_2} - r x_2 \frac{\partial g_2}{\partial T_2}} \right].$$

51. En résumé, notre interprétation de l'onde explosive s'exprime par les équations suivantes qui permettent d'en calculer la vitesse $\frac{dP}{dt}$:

$$(45) \quad g(\rho_2, x_2, T_2) = 0,$$

$$(46) \quad (p_1 + p_2)(\rho_1 - \rho_2) + 2\rho_1 \rho_2 (U_2 - U_1) = 0,$$

et enfin une équation qui s'écrit

$$(47) \quad \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r \rho_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right),$$

ou bien

$$(47') \quad \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left[\frac{\partial p_2}{\partial \rho_2} - \frac{r \rho_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} + \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2} - \frac{r x_2}{c_2} \frac{\partial p_2}{\partial T_2} \right) \frac{r \rho_2 \frac{\partial g_2}{\partial T_2} - c_2 \frac{\partial g_2}{\partial \rho_2}}{c_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_2} - r x_2 \frac{\partial g_2}{\partial T_2}} \right],$$

suivant qu'en arrière de l'onde le gaz s'éteint ou continue à brûler.

Cette théorie donne lieu à trois remarques :

1° Il peut arriver que le point N ($fg. 14$) se trouve en une région de la surface (α) où celle-ci est confondue avec la surface des équilibres véritables. La théorie subsiste, seulement $g = 0$ est l'équation de cette dernière surface, et le gaz brûle derrière l'onde en suivant la loi de la dissociation.

2° Par le fait que (45) est vérifié dans le mouvement qui suit l'onde, il n'y a pas, pour $\frac{dP}{dt}$, d'autre moyen d'être constant que celui qui résulte de la constance de ρ_2 , x_2 , T_2 sur le front. La réserve du n° 14 ne joue pas ici.

3° Dans les deux hypothèses qui donnent, l'une l'équation (47),

l'autre l'équation (47'), on peut raisonner comme au n° 17, car les raisonnements de ce numéro sont valables toutes les fois que, dans le mouvement 2, la pression d'un élément bien déterminé varie en restant fonction de sa seule densité. Or cette condition est remplie dans les mouvements adiabatiques se faisant suivant la loi de M. Duhem.

Rôle de la réaction chimique pour entretenir la discontinuité. — 52*. Nous savons que, lorsqu'il ne se produit aucune combustion dans la quasi-onde, (47) est impossible. Nous verrons, *par le calcul numérique direct*, qu'il n'en est plus de même dans le cas contraire. On peut montrer, dès maintenant, que les raisons qui déterminaient tout à l'heure cette impossibilité ne subsistent plus ici. Nous avons rattaché ladite impossibilité à la nécessité, pour l'entropie, de croître à la traversée de la quasi-onde. Étudions de même ici la variation de l'entropie. Soit $\varepsilon(\rho, \alpha, s)$ l'énergie interne spécifique considérée comme fonction de ρ, α, s . On a

$$p = \rho^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}, \quad T = \frac{\partial \varepsilon}{\partial s},$$

et la loi adiabatique d'Hugoniot s'écrit

$$(48) \quad (p_1 + p_2)(\rho_1 - \rho_2) + 2\rho_1\rho_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = 0.$$

L'équation [(19'), I] peut aussi s'écrire

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \psi\left(\rho, \alpha, s, \frac{\partial x}{\partial t}\right),$$

ψ étant ce que devient φ quand on y remplace T par sa valeur en ρ, α, s , et étant par conséquent *négalif* pour toutes les valeurs positives et nulles de $\frac{\partial x}{\partial t}$.

Immédiatement en arrière de l'onde, nous savons que le fluide est dans un état de faux équilibre limite; l'équation (45) s'écrit

$$(49) \quad \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial x_2} = \psi(\rho_2, \alpha_2, s_2, 0) = \gamma(\rho_2, \alpha_2, s_2),$$

et γ est *négalif*.

Nous n'avons pas en vue ici une théorie générale : nous voulons seulement montrer la possibilité de l'équation (47). Nous pouvons

donc nous placer dans un cas simple pour faciliter les raisonnements. Nous supposons qu'immédiatement avant l'onde, le gaz est aussi dans un état de faux équilibre limite, *de sorte que (49) est vérifiée avec les indices 1.*

Les équations (48) et (49) définissent s_2 et ρ_2 en fonction de α_2 , et l'on remarquera que, pour $\alpha_2 = \alpha_1$, on a

$$s_2 = s_1, \quad \rho_2 = \rho_1.$$

Donc

$$s_2 - s_1 = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{ds_2}{d\alpha_2} d\alpha = (\alpha_2 - \alpha_1) \left(\frac{ds_2}{d\alpha_2} \right)_m.$$

Nous admettons qu'il est nécessaire que $s_2 - s_1$ soit positif.

Comme $\alpha_2 - \alpha_1$ est déjà positif, il faut que $\left(\frac{ds_2}{d\alpha_2} \right)_m$ le soit aussi.

Mais plaçons-nous dans le cas d'une discontinuité non trop forte.

Alors $\left(\frac{ds_2}{d\alpha_2} \right)_m$ a le signe de $\frac{ds_2}{d\alpha_2}$ calculé pour la valeur limite α_2 . Calculons ce $\frac{ds_2}{d\alpha_2}$ en dérivant (48) par rapport à α_2 . On trouve

$$\left(2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial s_2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial \rho_2}{\partial s_2} \right) \frac{ds_2}{d\alpha_2} = - 2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \alpha_2} + \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial \rho_2}{\partial \alpha_2} + \left(\frac{\rho_2^2}{r^2} \frac{\partial \rho_2}{\partial \alpha_2} - \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1} \right) \frac{(\rho_2 - \rho_1) r^2}{\rho_2^2 \rho_1} \frac{d\rho_2}{d\alpha_2}.$$

La discontinuité n'étant pas très forte, $\frac{d\rho_2}{d\alpha_2}$ a le signe de $\frac{\rho_2 - \rho_1}{\alpha_2 - \alpha_1}$, et, comme $\alpha_2 - \alpha_1 > 0$, on peut écrire

$$\left(2 T_2 + \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial \rho_2}{\partial s_2} \right) \frac{ds_2}{d\alpha_2} = - 2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \alpha_2} + \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial \rho_2}{\partial \alpha_2} + K^2 (E_2^2 - D^2).$$

E_2 représente la vitesse du son calculée en supposant que α ne joue pas.

La discontinuité n'étant pas trop forte, le coefficient de $\frac{ds_2}{d\alpha_2}$ est positif. Il faut donc que le second membre de l'équation précédente soit positif. Or il contient un terme *essentiellement positif* $- 2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \alpha_2}$ et, par suite, E_2 et D peuvent avoir entre eux une relation de grandeur absolument quelconque. Donc E_2 peut être égal à D , ce qui est nécessaire pour l'équation (47); il peut être aussi égal ou supérieur, ce qui est nécessaire, suivant les cas, pour l'équation (47').

Quoique non entièrement générales, ces considérations suffisent

pour montrer qu'il n'y a aucune absurdité à écrire (47). L'entropie spécifique doit croître à la traversée de la quasi-onde. Ici, *c'est la réaction chimique irréversible qui développe le travail non compensé nécessaire à la réalisation de cette condition*. C'est dans ce sens qu'on peut dire, avec M. Vieille (¹), que la réaction chimique entretient la discontinuité à l'état de régime. Il est intéressant de remarquer qu'il s'agit d'une question d'entropie et non d'énergie.

Vérifications approximatives. — 53. Nous allons tenter de vérifier numériquement la théorie exprimée par les formules (45), (46), (47), (47'). L'ignorance où nous sommes de la forme de l'équation $g = 0$ nous oblige à nous contenter d'une vérification approchée. Nous admettons, à titre de première approximation, qu'en arrière de l'onde *la dissociation est sensiblement négligeable*, c'est-à-dire que la combustion est complète dans la quasi-onde, ou encore qu'on peut remplacer (45) par

$$(50) \quad \alpha_2 = 1.$$

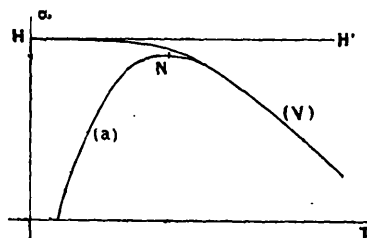
Nous savons [I, (6)] que la surface des équilibres véritables, si on la coupe par des plans $p = \text{const.}$, donne des courbes s'abaissant du côté des T croissants. Si l'on a affaire à un mélange de gaz parfaits, on peut même démontrer que cette surface part, pour $T = 0$, de la valeur $\alpha = 1$ et présente en ce point un contact d'ordre infini avec le plan $\alpha = 1$. Nous ne considérerons ce résultat que comme une indication sur l'allure de la surface (V) d'énergie dissipée : on peut regarder comme probable que (V) reste pendant longtemps très voisine du plan HH' d'équation $\alpha = 1$ (*fig. 15*). Pour pouvoir remplacer (45) par $\alpha_2 = 1$, il faut admettre en outre que la surface (α) des faux équilibres limites vient sensiblement se confondre avec (V) quand celle-ci est encore très voisine du plan HH'. Cette hypothèse reçoit d'ailleurs quelque probabilité des expériences de M. Pélabon sur l'acide sulfhydrique (²). NOUS ADMETTONS DONC FINALEMENT QU'EN ARRIÈRE DE L'ONDE,

(¹) VIEILLE, *loc. cit.*, p. 258.

(²) PÉLABON, *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 686.

JUSTE AU FRONT, L'ÉTAT DU FLUIDE EST REPRÉSENTÉ PAR UN POINT N ENCORE TRÈS VOISIN DE HH'.

Fig. 15.



En ce point N, la surface (a) a donc un plan tangent sensiblement parallèle au plan des φ , T. Donc

$$\frac{\partial g}{\partial \varphi} = \frac{\partial g}{\partial T} = 0,$$

et, par suite, les équations (47) et (47') se confondent et il ne reste pas d'ambiguïté pour savoir laquelle des deux convient.

Nous supposons que nous avons affaire à des gaz parfaits, obéissant aux lois de Mariotte, de Gay-Lussac et de Joule, mais dont les chaleurs spécifiques, indépendantes de φ , varient avec la température suivant les formules de MM. Mallard et Le Chatelier. Rappelons que ces formules sont les suivantes : la capacité calorifique à *volume constant* y est exprimée en *petites calories* par *degré centigrade* et par *molécule* de gaz. La *molécule* est la masse du gaz (ou du mélange de gaz) qui occupe, dans les conditions normales de température et de pression, un volume de 22 320^{cm³} (1) :

1 ^{mol} de O, Az, H, CO, HCl.....	$4,5 + 1,2 \frac{T}{1000}$
» vapeur de H ² O.....	$4,5 + 5,8 \frac{T}{1000}$
» CO ²	$4,5 + 7,4 \frac{T}{1000}$

(1) C'est sous la forme adoptée ici que M. Le Chatelier donne ces formules dans son Enseignement de l'École des Mines (voir DAMOUR, *Le chauffage industriel et les fours à gaz*, 1898, p. 10).

Pour introduire ces valeurs dans nos formules théoriques, il ne faut pas oublier que celles-ci supposent les quantités de chaleur exprimées en unités dynamiques. Il y a donc à faire un changement d'unités, d'ailleurs facile.

Soient ϖ la masse moléculaire, c'est-à-dire la masse de la molécule de gaz, R une constante, *la même pour tous les gaz*. On a, puisqu'il s'agit de gaz parfaits,

$$p = \frac{R\varrho T}{\varpi}, \quad \frac{\partial p}{\partial \varrho} = \frac{RT}{\varpi}, \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R\varrho}{\varpi},$$

$$r_p = -\frac{p}{\varrho^2}.$$

Prenons une masse M de gaz. La réaction chimique fait varier le nombre des molécules qu'elle contient; elle le fait passer de k_1 à k_2 . Ainsi, pour le mélange $H^2 + O$, si la combustion est complète, $k_1 = 1,5$, $k_2 = 1$. On a d'ailleurs

$$k_1 \varpi_1 = k_2 \varpi_2 = M.$$

L'équation (46) s'écrit alors

$$R(\varrho_1 - \varrho_2)(k_1 \varrho_1 T_1 + k_2 \varrho_2 T_2) + 2\varrho_1 \varrho_2 M(U_2 - U_1) = 0.$$

Considérons un état 2' du mélange dans lequel la composition chimique serait la même que dans l'état 2, mais où la densité et la température seraient ϱ_1 et T_1 . Soit U'_2 l'énergie interne spécifique dans cet état. On a identiquement

$$MU_2 - MU_1 = -(MU_1 - MU'_2) + MU_2 - MU'_2.$$

Or $MU_1 - MU'_2$ est le *pouvoir calorifique du mélange M à volume constant et à la température T_1* . Désignons-le par ML .

Les états 2' et 2 diffèrent par la densité; mais U , pour les gaz parfaits, ne dépend pas de la densité. Donc $MU_2 - MU'_2$ vaut

$$M \int_{T_1}^{T_2} c_2 dT.$$

On peut donc écrire notre équation

$$R(\rho_1 - \rho_2)(k_1 \rho_1 T_1 + k_2 \rho_2 T_2) - 2\rho_1 \rho_2 ML + 2\rho_1 \rho_2 M \int_{T_1}^{T_2} c_2 dT = 0.$$

Posons $\frac{\rho_2}{\rho_1} = \mu$. Il vient

$$(51) \quad M \int_{T_1}^{T_2} c_2 dT = ML + \frac{R}{2}(\mu - 1) \left(k_2 T_2 + \frac{k_1 T_1}{\mu} \right).$$

Quant aux relations (47) elles donnent d'abord

$$(52) \quad \mu^2 \left(1 + \frac{k_2 R}{Mc_2} \right) - \mu \left(2 + \frac{k_2 R}{Mc_2} \right) + \frac{k_1 T_1}{k_2 T_2} = 0.$$

Elles donnent ensuite la vitesse de l'onde $\frac{dP}{dt}$. D'ailleurs, pour se placer dans des conditions expérimentales, il faut, rappelons-le, supposer que l'état initial est précisément l'état 1, formules (28), et faire $r = \rho_1$. On a alors, pour la vitesse de l'onde explosive à comparer avec la vitesse observée,

$$(53) \quad \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \mu^2 \frac{R k_2 T_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{Mc_2} \right).$$

Les équations (50), (51), (52), (53) résument l'expression *approchée* de notre théorie. Toutes les quantités affectées de l'indice 1 étant connues, elles permettent de calculer μ , T_2 , α_2 , $\frac{dP}{dt}$. (α_2 est d'ailleurs égal à 1.)

Le meilleur moyen de les résoudre est de calculer T_2 par (51) en négligeant provisoirement le terme $\frac{R}{2}(\mu - 1) \left(k_2 T_2 + \frac{k_1 T_1}{\mu} \right)$, généralement faible. On calcule alors une première valeur de μ par (52). Cette équation est du second degré et a deux solutions ; il faut prendre la racine supérieure à 1 ; en effet, $\left(\frac{dP}{dt} \right)^2$ doit être positif, donc $p_2 - p_1$ et $\rho_2 - \rho_1$ doivent être de même signe ; comme p_2 est certainement supérieur à p_1 , il faut que ρ_2 le soit à ρ_1 . La première valeur de μ ainsi calculée permet de corriger l'équation (51) qui donne T_2 . On peut procéder ainsi par tâtonnements successifs.

54. Les deux Tableaux suivants résument les calculs que nous avons effectués pour 20 mélanges.

Le premier renferme les données relatives à chaque exemple : dans la colonne 1 un numéro d'ordre; dans la colonne 2 la composition du mélange initial; dans la colonne 3 la température initiale; dans la colonne 4 la réaction que nous avons supposée se produire dans le mélange (il y a là, pour certains cas, une véritable *hypothèse* dans le choix de laquelle nous avons été guidés, en général, par les idées de Dixon); dans les colonnes 5, 6, 7, 8, 9 les constantes numériques relatives à cette réaction.

Le second Tableau rappelle, dans les colonnes 1, 2, 3, les données principales de chaque cas. Les colonnes 4, 5, 6, 7 donnent les valeurs de T_2 , μ , $\frac{p_2}{p_1}$, $\frac{dP}{dt}$ obtenues par le calcul. La colonne 8 donne les vitesses de l'onde explosive obtenues par les expérimentateurs signalés dans la colonne 9.

On peut voir que l'accord entre les vitesses calculées et les vitesses observées est satisfaisant.

TABLEAU I.

Numeros.	Mélange initial.	$T_1 = 273.$	Réaction.	M		k_1	k_2	ML	Observations.
				(grammes).				grandes calories.	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	
1...	H ² + O	10°	H ² + O = H ² O	18	1,5	1	58	} Réactions avec contraction.	
2...	H ² + O	100°	H ² + O = H ² O	18	1,5	1	58,08		
3...	H ² + O + 5 H	10°	H ² + O = H ² O	23	4	3,5	58		
4...	H ² + O + 5 Az	10°	H ² + O = H ² O	88	4	3,5	58		
5...	H ² + O + 5 O	10°	H ² + O = H ² O	98	4	3,5	58		
6...	CO + O + humidité	10°	CO + O = CO ²	44,33	1,518	1,018	68		
7...	CO + O + humidité	35°	CO + O = CO ²	45,566	1,587	1,087	68		
8...	CO + H ² + O ²	10°	CO + H ² + O ² = CO ² + H ² O	62	3	2	126		
9...	C ² H ² + 3 O ²	10°	C ² H ² + 3 O ² = 2 CO ² + H ² O	133	4	3,5	307	} Réactions avec dilatation.	
10...	C ² H ² + 10 O ²	10°	C ² H ² + 5 O ² = 2 CO ² + H ² O	346	11	10,5	307		
11...	C ² H ² + O ²	10°	C ² H ² + O ² = 2 CO + H ²	58	2	3	113		
12...	C ² Az ² + O ²	10°	C ² Az ² + O ² = 2 CO + Az ²	84	2	3	126		
13...	C ² Az ² + O ² + 3 Az ²	10°	C ² Az ² + O ² = 2 CO + Az ²	140	4	5	126	} Réactions sans variation de volume.	
14...	CH ⁴ + O ²	10°	CH ⁴ + O ² = CO + H ² O + H ²	48	2	3	67,5		
15...	C ² Az ² + 2 O ²	10°	C ² Az ² + 2 O ² = 2 CO ² + Az ²	116	3	3	262		
16...	CH ⁴ + 2 O ²	10°	CH ⁴ + 2 O ² = CO ² + 2 H ² O	80	3	3	193,5		
17...	CH ⁴ + 4 O ²	10°	CH ⁴ + 2 O ² = CO ² + 2 H ² O	144	5	5	193,5	} Réactions sans variation de volume.	
18...	H + Cl	10°	H + Cl = HCl	36,5	1	1	22		
19...	H + Cl + H ²	10°	H + Cl = HCl	38,5	2	2	22		
20...	Az ² O + H ²	10°	Az ² O + H ² = Az ² + H ² O	46	2	2	79,6		

TABLEAU II.

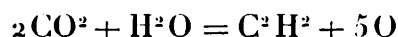
Numéros.	Mélange initial.	Résultats du calcul				Vitesse (mètres par seconde).	Vitesse observée (mètres par seconde).	Observateurs.
		$T_1 - 273.$	$T_2.$	$\mu.$	$\frac{p_2}{p_1}$			
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1.....	$H^2 + O$	10°	3956	1,879	17,5	2629	$\left\{ \begin{array}{l} 2810 \\ 2821 \end{array} \right.$	Berthelot et Vieille Dixon.
2.....	$H^2 + O$	100°	3981	1,864	12,9	2615	2790	Dixon.
3.....	$H^2 + O + 5 H$	10°	2596	1,79	14,4	3526	3536	Dixon.
4.....	$H^2 + O + 5 Az$	10°	2596	1,79	14,4	1798	1822	Dixon.
5.....	$H^2 + O + 5 O$	10°	2596	1,79	14,4	1692	1707	Dixon.
6.....	$CO + O + \text{humidité}$	10°	3852	1,887	17,2	1664	1676	Dixon.
7.....	$CO + O + \text{humidité}$	35°	3748	1,88	15,6	1669	1738	Dixon.
8.....	$CO + H^2 + O^2$	10°	3900	1,881	17,3	1984	$\left\{ \begin{array}{l} 2008 \\ 2143 \end{array} \right.$	Berthelot et Vieille. Dixon.
9.....	$C^2 H^2 + 3 O^2$	10°	4896	1,91	28,8	2120	2220	Le Chatelier.
10.....	$C^2 H^2 + 10 O^2$	10°	3560	1,84	22,0	1858	1850	Le Chatelier.
11.....	$C^2 H^2 + O^2$	10°	5570	1,84	54,5	3091	2961	Dixon.
12.....	$C^2 Az^2 + O^2$	10°	5960	1,837	58,2	2645	2728	Dixon.
13.....	$C^2 Az^2 + O^2 + 2 Az^2$	10°	4244	1,8	33,7	2214	2166	Dixon.
14.....	$CH^4 + O^2$	10°	3050	1,835	29,8	2477	2528	Dixon.
15.....	$C^2 Az^2 + 2 O^2$	10°	5150	1,914	34,8	2075	$\left\{ \begin{array}{l} 2195 \\ 2321 \end{array} \right.$	Berthelot et Vieille. Dixon.
16.....	$CH^4 + 2 O^2$	10°	4080	1,904	27,4	2220	$\left\{ \begin{array}{l} 2287 \\ 2322 \end{array} \right.$	Berthelot et Vieille. Dixon.
17.....	$CH^4 + 4 O^2$	10°	3570	1,86	23,4	2139	2166	Dixon.
18.....	$H + Cl$	10°	3880	1,787	24,5	1851	1729	Dixon.
19.....	$H + Cl + H^2$	10°	2400	1,73	14,7	2000	1855	Dixon.
20.....	$Az^2 O + H^2$	10°	3933	1,865	25,9	2350	$\left\{ \begin{array}{l} 2284 \\ 2305 \end{array} \right.$	Berthelot et Vieille. Dixon.

53. On voit que les températures T_2 sont parfois fort élevées. Ce fait diminue certainement la valeur démonstrative de la comparaison qui précède entre la théorie et l'expérience, car il légitime de sérieuses objections aux hypothèses fondamentales qui servent de base à nos calculs et qui sont :

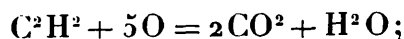
1° L'hypothèse que les chaleurs spécifiques de MM. Mallard et Le Chatelier sont valables jusqu'à la température T_2 ;

2° Celle que la dissociation est négligeable.

Il y a d'ailleurs deux sortes de dissociations, deux espèces de phénomènes d'équilibre qui peuvent intervenir. Tout d'abord la réaction même, mentionnée dans la colonne 4 du premier Tableau, peut être limitée par la réaction inverse; ainsi, pour le mélange 9, la réaction



peut limiter la réaction



c'est la *dissociation primaire*. En outre, il peut se produire des phénomènes de *dissociation secondaire*; par exemple, dans le cas que nous venons de citer, l'acide carbonique produit peut se décomposer en $\text{CO} + \text{O}$. Quand nous parlons de l'influence de la dissociation, nous avons en vue aussi bien la *secondaire* que la *primaire*; pour certains cas, d'ailleurs, les deux se confondent.

Comme conséquence de la critique ci-dessus, il faut, dans nos Tableaux, attacher principalement de l'importance aux cas pour lesquels T_2 n'est pas trop fort. Pour les exemples 3, 4, 5, 10, 14, 17, 19, il ne dépasse pas 3600° et l'on peut remarquer que la vérification numérique y est particulièrement favorable, sauf pour le mélange 19 dont nous parlerons tout à l'heure. Il est vrai qu'elle serait très mauvaise si, au lieu de nous reporter aux expériences de M. Dixon, nous considérions celles de MM. Berthelot et Vieille. Ces savants ont en effet toujours trouvé, lorsque les mélanges explosifs étaient dilués dans des gaz inertes, comme c'est le cas pour 3, 4, 5, 10, 17, 19, des vitesses beaucoup plus faibles que celles qu'a mesurées M. Dixon. Mais M. Dixon a expliqué pourquoi ses prédécesseurs ont dû obtenir des nombres trop petits. La dilution dans des gaz inertes rend probablement la réaction plus paresseuse, et il est permis de se demander si, dans ces conditions, les mesures de MM. Berthelot et Vieille n'ont pas porté sur la période d'établissement de l'onde explosive plutôt que sur l'onde explosive elle-même.

L'exception que présente le mélange 19, dans cette série à température de combustion relativement faible, s'explique par la grande facilité de la dissociation de HCl et par le fait que les chaleurs spécifiques de ce gaz aux hautes températures sont mal connues. L'acide carbonique présente les mêmes caractères. C'est pourquoi les exemples les plus importants de la série sont 3, 4, 5, 14 où les gaz brûlés ne contiennent ni HCl ni CO^2 . Or ils sont parmi les plus satisfaisants.

Examinons maintenant les cas où T_2 dépasse 3600° .

Naturellement, le mélange 18, qui donne un gaz très facilement dis-

sociable, ne fournit pas une bonne vérification. En somme cet exemple a fort peu de poids.

Pour le mélange $\text{CO} + \text{O}$, MM. Berthelot et Vieille ont trouvé 1089° . M. Dixon estime ce nombre trop faible. D'après ce savant, la combustion de $\text{CO} + \text{O}$ pour CO^2 se ferait difficilement en l'absence de vapeur d'eau; MM. Berthelot et Vieille, ayant opéré sur des gaz secs, se seraient trouvés en présence d'une explosion incomplète. Pour vérifier ses idées, M. Dixon a opéré sur des gaz saturés d'humidité et a trouvé, en effet, des vitesses bien plus grandes; le maximum 1738 a été obtenu en saturant le mélange à 35° . Un autre fait semble bien prouver que MM. Berthelot et Vieille n'ont pas observé dans ce cas la véritable onde explosive. M. Le Chatelier a trouvé, avec $\text{CO} + \text{O}$, une vitesse de 1900 ('), par un procédé d'expérimentation moins précis, il est vrai, que celui de MM. Berthelot, Vieille ou Dixon. Aussi avons-nous adopté la manière de voir de M. Dixon et ajouté de l'humidité au mélange $\text{CO} + \text{O}$. Nous pensons que c'est l'exemple 7 et non l'exemple 6 qui doit servir de comparaison entre la théorie et l'expérience; dans le mélange 6 la quantité de vapeur d'eau n'est sans doute pas encore assez forte pour que l'expérience puisse être considérée comme ayant donné la véritable onde explosive.

Ces exemples 6 et 7 donnent naturellement de l'acide carbonique dans les gaz brûlés. Il en est de même des mélanges 8, 9, 15, 16. On peut craindre pour eux une assez forte dissociation secondaire (se confondant d'ailleurs pour certains avec la primaire) ainsi que de sérieuses erreurs du fait de l'emploi des formules de MM. Mallard et Le Chatelier.

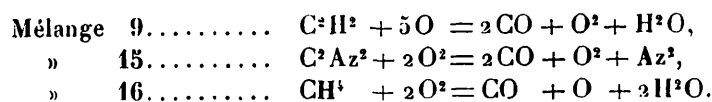
Toutefois deux circonstances tendent à diminuer l'influence de la dissociation de CO^2 .

Tout d'abord cette dissociation, augmentant le volume du gaz, est empêchée par les fortes pressions; or la pression p_2 est relativement élevée, elle est presque toujours deux fois environ ce qu'elle serait si le mélange détonait en vase clos.

En second lieu, si même cette dissociation se produit, elle *peut* ne pas avoir une grande influence sur la vitesse, car, si elle diminue le pouvoir calorifique ML , elle augmente k_2 et diminue les chaleurs spé-

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXX, p. 1755.

cifiques des gaz brûlés aux hautes températures. Faisons par exemple le calcul des mélanges 9, 15, 16 en supposant une dissociation totale de CO^2 , c'est-à-dire en admettant les réaction suivantes :

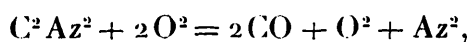
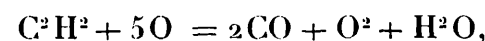


On trouve respectivement

Mélange	9	2320	au lieu de	2120	le chiffre expérimental étant	2220
»	15	2361	»	2075	»	2321 (Dixon).
»	16	2244	»	2220	»	2322 (Dixon).

Les différences avec les nombres obtenus dans le Tableau de la page 58 ne sont en somme pas énormes; pour l'exemple 16 la différence est négligeable.

M. Dixon estime que ce sont, en effet, les trois réactions



qui se produisent dans l'onde explosive des cas 9, 15, 16. On voit que, pour 9 et 16 au moins, il est à peu près indifférent, pour notre vérification, d'admettre une combustion à l'état de CO ou à l'état de CO^2 . Si nous avons admis, dans notre Tableau, une combustion complète du carbone, c'est que cette hypothèse nous paraît plus en rapport avec le fait que le mélange $\text{CO} + \text{O}$ est susceptible de donner lui-même l'onde explosive; on remarquera que la combustion du formène donne d'elle-même la vapeur d'eau nécessaire, d'après ce qui a été dit plus haut, à la combustion de CO . Pour le mélange 15, il n'y a pas de vapeur d'eau; aussi ne serions-nous pas étonnés qu'il fallût donner ici raison à M. Dixon; nous trouvons même que nos résultats numériques sont favorables à sa manière de voir. Comparons, en effet, les mélanges 12, 13, 15, celui-ci étant traité avec l'hypothèse de M. Dixon; les vitesses calculées, 2645, 2214, 2361 donnent une série bien d'accord avec les nombres expérimentaux de ce savant 2728, 2166, 2321.

Quant à l'emploi des formules de MM. Mallard et Le Chatelier,

nous ne serions pas surpris qu'il donnât pour CO^2 une croissance trop rapide de la chaleur spécifique avec la température. Cela expliquerait que nous trouvions, lorsqu'il y a de l'acide carbonique dans les gaz brûlés, des nombres généralement inférieurs aux nombres observés.

Les mélanges 11, 12, 13 donnent des températures très élevées, mais des gaz relativement peu dissociables et dont les chaleurs spécifiques sont assez bien déterminées. Nous ne savons rien sur la dissociation primaire; mais c'est déjà quelque chose que de ne pas avoir à craindre de dissociation secondaire (il est bien évident qu'il n'y a pas à tenir compte de la réaction $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$ insensible aux hautes températures) ⁽¹⁾ et de pouvoir assez bien compter sur les valeurs des chaleurs spécifiques. De là sans doute le succès suffisant des vérifications malgré les hautes températures atteintes.

Les mélanges 1, 2, 20 donnent des T_2 élevés et de la vapeur d'eau dans les gaz brûlés. La vapeur d'eau peut passer pour difficilement dissociable. Sa dissociation d'ailleurs est empêchée par les fortes pressions. Ainsi pensons-nous que les exemples 1, 2, 20 ont assez de poids. Nous ne serions pas surpris que les formules de Mallard et Le Chatelier donnassent, pour H^2O comme pour CO^2 , une croissance trop rapide de la chaleur spécifique avec la température. Cela expliquerait la faiblesse des nombres 2629 et 2615, obtenus dans les exemples 1 et 2, et cela ne serait nullement en désaccord avec le résultat obtenu pour l'exemple 20. Dans ce dernier, en effet, la réaction se fait sans variation de volume; si la forte pression atteinte peut empêcher la dissociation secondaire de H^2O , elle n'a pas d'influence sur la dissociation primaire, laquelle pourrait expliquer pourquoi le nombre calculé aurait, surtout avec des chaleurs spécifiques plus faibles, une tendance à être trop fort.

Influence de la dissociation primaire. — 36. Il ne faut pas oublier que l'expression exacte de la théorie que nous développons ici est donnée par (45), (46), (47), (47'). Cette théorie tient parfaitement compte des phénomènes de dissociation et, si nous les avons supposés

⁽¹⁾ BOUDOUARD, *Recherches sur les équilibres chimiques* (Thèse de doctorat, 1901).

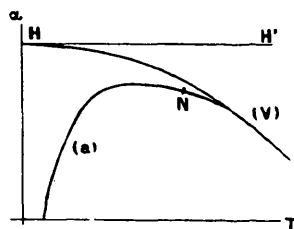
négligeables dans les nos 33-33, c'est uniquement pour pouvoir effectuer des vérifications numériques. Pour se rendre compte, au moins dans une certaine mesure, de la portée de ces vérifications, on peut faire des calculs intéressants. Nous en avons déjà fait trois pour estimer le rôle de la dissociation secondaire dans les mélanges 9, 15 et 16; en voici maintenant qui se rapportent à l'influence de la dissociation primaire.

Au lieu de remplacer (45) par $\alpha_2 = 1$, remplaçons-la par

$\alpha_2 =$ une valeur arbitraire plus petite que 1.

Cela revient à admettre qu'il faut remplacer la figure 15 par la figure 16, le point N, représentatif de l'état du fluide en arrière de

Fig. 16.



l'onde, étant assez loin du plan HH'. Supposons en outre que le mouvement 2 soit tel que le point représentatif pénètre, à partir de N, dans la région des faux équilibres, de telle sorte que ce soit encore (47) qu'il faille écrire ici.

Dans ces conditions, nous retombons, pour les gaz parfaits, sur les équations (51), (52), (53), avec cette seule différence que ML et Mc_2 , qui sont fonctions de α_2 , ont des valeurs numériques différentes faciles à calculer d'ailleurs.

Nous avons fait des calculs de ce genre pour les mélanges $H^2 + O$ et $H + Cl + H^2$, la température T_1 étant 283° et α_2 étant pris arbitrairement égal à 0,9. Nous avons trouvé :

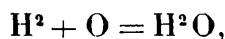
	T_2 .	μ .	Vitesse calculée.
$H^2 + O$	3820	1,87	2646
$H + Cl + H^2$	2150	1,71	1864

Si l'on compare ces valeurs des vitesses avec celles du Tableau de

la page 58, on est frappé de leur proximité. Pour $H^2 + O$ notamment, il n'y a que 17^m de différence et nous n'avons certes pas la prétention d'obtenir par la théorie la vitesse de l'onde explosive avec une semblable approximation; l'incertitude qui règne sur les données physiques (chaleurs spécifiques, pouvoir calorifique) ne le permet certainement pas. Nous attachons une assez grande importance à ce résultat. Il nous paraît prouver que l'objection relative à la dissociation, sur laquelle nous avons insisté dans le n° 53, est peut-être moins forte qu'elle ne paraît d'abord. Pour expliquer que nos vérifications numériques réussissent, nous ne sommes pas obligés d'admettre que la dissociation est nulle, ce qui serait certainement contraire aux faits (¹). Nous voyons qu'elle peut être assez notable sans modifier beaucoup les résultats de nos calculs et nous sommes, *jusqu'à un certain point*, autorisés à dire *non pas qu'il faut admettre que, dans le phénomène de l'onde explosive, les réactions sont complètes, mais bien qu'on peut calculer la vitesse, en première approximation, comme s'il en était ainsi*.

Il est possible que cette circonstance soit due à ce que les formules de MM. Mallard et Le Chatelier groupent ensemble deux phénomènes, la dissociation et la variation des chaleurs spécifiques avec la température, auquel cas, en les employant, nous tiendrions déjà compte, dans une mesure d'ailleurs difficile à préciser, de la dissociation.

Il est intéressant de remarquer que, pour l'explosion



nous trouvons une vitesse légèrement plus forte avec une combustion incomplète qu'avec une combustion complète. Cela provient de ce que, si ML est abaissé, par contre k_2 et $1 + \frac{k_2 R}{M c_2}$ sont augmentés, et la capacité calorifique des gaz brûlés aux hautes températures est diminuée. Nous ne serions pas étonnés que le léger accroissement de vitesse indiqué par le calcul ne fût qu'une apparence due au fait que les formules de MM. Mallard et Le Chatelier tiennent déjà un peu compte

(¹) Voir DIXON, *loc. cit.*, p. 143, 146, 147. Après le passage de l'onde explosive dans $H^2 + O$, il reste 1 pour 100 de gaz tonnant non combiné.

de la dissociation et, par suite, donnent pour la chaleur spécifique de H^2O une croissance trop rapide avec T . En tout cas, le sens de la variation de vitesse se renverse complètement quand on fait diminuer encore α_2 . Pour $\alpha_2 = 0,5$, on trouve 2541^{m} .

Pour le mélange $\text{H} + \text{Cl} + \text{H}^2$, où la dissociation ne fait pas varier k_2 et où elle augmente les chaleurs spécifiques aux hautes températures, on observe, dès la valeur $\alpha_2 = 0,9$, un abaissement sensible de la vitesse dû à la dissociation. *C'est là très probablement l'effet le plus général de ce phénomène.*

Nous devons dire, à propos du mélange $\text{H} + \text{Cl} + \text{H}^2$, que la chaleur spécifique du chlore est mal connue. Tout ce qu'on sait, c'est qu'elle varie assez vite avec la température. Faute de données précises, nous avons admis qu'elle était donnée par la même formule que celle de l'acide carbonique (¹). Le nombre obtenu pour la vitesse, 1864, est remarquablement voisin du nombre expérimental et les conditions de température et de combinaison ($T_2 = 2150$, $\alpha_2 = 0,9$) sont assez bien d'accord avec ce que MM. Mallard et Le Chatelier disent de la dissociation de l'acide chlorhydrique (²).

57°. A partir du moment où l'on suppose une dissociation notable, le choix que nous avons fait dans ce qui précède de l'équation (47), à l'exclusion complète de (47'), est sujet à critiques. On remarquera en passant que ces critiques sont à présenter déjà à propos des calculs faits au n° 53 sur la dissociation secondaire de CO^2 dans les exemples 9, 15 et 16. Ne pourrait-on pas se passer de cette hypothèse que le mouvement 2 fait pénétrer le point représentatif dans la région des faux équilibres?

Dans l'ignorance où nous sommes sur la forme de la fonction g , nous ne sommes parvenus qu'à la remplacer par la suivante : AUX TEMPÉRATURES OÙ EST PORTÉ LE GAZ EN ARRIÈRE DE L'ONDE, LES DEUX SURFACES DES FAUX ÉQUILIBRES LIMITES SONT SENSIBLEMENT CONFONDUES AVEC CELLE DES ÉQUILIBRES VRAIS.

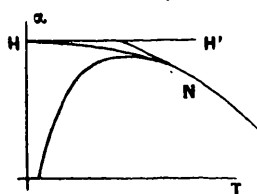
Dès lors, la figure 15 devient la figure 17; la région des faux équi-

(¹) Voir MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 513, 552 et 553.

(²) *Ibid.*, p. 537.

libres est réduite à rien; par la définition même des corps à réaction vive, le point représentatif ne peut, dans le mouvement 2, pénétrer dans la région de combinaison ou de décomposition en s'éloignant sensiblement de la surface des faux équilibres limites; par conséquent,

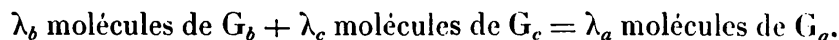
Fig. 17.



que le gaz se comprime ou se dilate, ce point va rester sur la surface des équilibres vrais et brûler *suivant la loi de la dissociation* (II, 11).

NOUS ADMETTRONS ALORS LA THÉORIE DE LA DISSOCIATION DES MÉLANGES GAZEUX DE HORTSMANN ET GIBBS, moyennant quoi la fonction g sera connue.

Pour ne pas nous encombrer d'une généralité inutile, nous considérerons le cas où la réaction chimique est la formation d'un gaz G_a de masse moléculaire ϖ_a par la combinaison de deux gaz G_b et G_c de masses moléculaires ϖ_b et ϖ_c . La formule de la réaction sera



Considérons une masse M formée de $\lambda_b \varpi_b$ de G_b et $\lambda_c \varpi_c$ de G_c ,

$$M = \lambda_b \varpi_b + \lambda_c \varpi_c.$$

L'état de combinaison du mélange peut être défini en disant qu'il s'est formé $\lambda_a \alpha_2$ molécules de G_a , α_2 étant compris entre 0 et 1. La théorie des mélanges gazeux apprend que le potentiel interne de la masse M à la température T_2 et sous la densité ρ_2 est

$$\begin{aligned} M g = & \lambda_a \alpha_2 \varpi_a \left[h_a(T_2) + \frac{RT_2}{\varpi_a} L \rho_2 \frac{\lambda_a \alpha_2 \varpi_a}{M} \right] \\ & + \lambda_b (1 - \alpha_2) \varpi_b \left[h_b(T_2) + \frac{RT_2}{\varpi_b} L \rho_2 \frac{\lambda_b (1 - \alpha_2) \varpi_b}{M} \right] \\ & + \lambda_c (1 - \alpha_2) \varpi_c \left[h_c(T_2) + \frac{RT_2}{\varpi_c} L \rho_2 \frac{\lambda_c (1 - \alpha_2) \varpi_c}{M} \right]. \end{aligned}$$

L'équation (45) s'obtient en égalant à zéro $\frac{\partial \bar{F}}{\partial x_2}$.

$$\begin{aligned} M \frac{\partial \bar{F}}{\partial x_2} = & \lambda_a \varpi_a \left[h_a(T_2) + \frac{RT_2}{\varpi_a} L_1 \rho_2 \frac{\lambda_a x_2 \varpi_a}{M} \right] \\ & - \lambda_b \varpi_b \left[h_b(T_2) + \frac{RT_2}{\varpi_b} L_1 \rho_2 \frac{\lambda_b (1 - x_2) \varpi_b}{M} \right] \\ & - \lambda_c \varpi_c \left[h_c(T_2) + \frac{RT_2}{\varpi_c} L_1 \rho_2 \frac{\lambda_c (1 - x_2) \varpi_c}{M} \right] \\ & + RT_2 (\lambda_a - \lambda_b - \lambda_c) = 0. \end{aligned}$$

Posons

$$\frac{z_2}{z_1} = \mu.$$

L'équation précédente prend la forme

$$(54) \quad F(\mu, x_2, T_2) + RT_2 (\lambda_a - \lambda_b - \lambda_c) L_1 \rho_1 = 0,$$

les coefficients de la fonction F ne dépendant pas de ρ_2 . (54) remplace (45).

(46) se transforme, comme au n° 55, en

$$(55) \quad M \int_{T_1}^{T_2} c_2 dT = ML + \frac{R}{2} (\mu - 1) \left(k_2 T_2 + \frac{k_1 T_1}{\mu} \right),$$

seulement, ici, c_2 et L sont des fonctions de x_2 .

Que devient maintenant (47')? On a évidemment

$$k_2 = \lambda_a x_2 + \lambda_b (1 - x_2) + \lambda_c (1 - x_2);$$

$$\varpi_2 = \frac{M}{k_2} = \frac{M}{\lambda_a x_2 + \lambda_b (1 - x_2) + \lambda_c (1 - x_2)};$$

$$c_2 = -\frac{1}{M} \left[\lambda_a x_2 \varpi_a T_2 \frac{d^2 h_a}{dT_2^2} + \lambda_b (1 - x_2) \varpi_b T_2 \frac{d^2 h_b}{dT_2^2} + \lambda_c (1 - x_2) \varpi_c T_2 \frac{d^2 h_c}{dT_2^2} \right]$$

$$= \frac{1}{M} [\lambda_a x_2 \varpi_a c_a + \lambda_b (1 - x_2) \varpi_b c_b + \lambda_c (1 - x_2) \varpi_c c_c];$$

$$\frac{\partial U_2}{\partial x_2} = \frac{1}{M} \left[\lambda_a \varpi_a \left(h_a - T_2 \frac{dh_a}{dT_2} \right) - \lambda_b \varpi_b \left(h_b - T_2 \frac{dh_b}{dT_2} \right) - \lambda_c \varpi_c \left(h_c - T_2 \frac{dh_c}{dT_2} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{M} [\lambda_a \varpi_a U_a - \lambda_b \varpi_b U_b - \lambda_c \varpi_c U_c],$$

U étant l'énergie interne spécifique

Dès lors le dernier membre de l'équation (47') peut s'écrire, tout calcul fait, en faisant $r=\rho$, et en se rappelant que, pour les états d'équilibre, le coefficient calorifique r_α vaut $\frac{\partial U}{\partial \alpha}$,

$$\mu^2 \left[\frac{RT_2 k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right) - \frac{\left(RT_2 \frac{\lambda_a - \lambda_b - \lambda_c}{M} - \frac{R k_2}{M c_2} \frac{\partial U_2}{\partial \alpha_2} \right)^2}{\frac{RT_2}{M} \left(\frac{\lambda_a}{\alpha_2} + \frac{\lambda_b}{1 - \alpha_2} + \frac{\lambda_c}{1 - \alpha_2} \right) + \frac{1}{c_2 T_2} \left(\frac{\partial U_2}{\partial \alpha_2} \right)^2} \right]$$

ou encore

$$\mu^2 \frac{RT_2 k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right) - \Xi,$$

en désignant par Ξ le terme correctif qui différencie cette expression de celle qui se trouve au dernier membre de (47). L'équation (47') s'écrit donc

$$(56) \quad \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 = \mu \frac{\frac{R \rho_2 T_2}{\sigma_2} - \frac{R \rho_1 T_1}{\sigma_1}}{\rho_2 - \rho_1} = \mu^2 \frac{RT_2 k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right) - \Xi.$$

Les relations (54), (55), (56) comprennent quatre équations qui permettent de déterminer μ , T_2 , α_2 , $\frac{dP}{dt}$. Comme elles sont très compliquées à résoudre, nous emploierons la méthode suivante pour en tirer parti. Nous commencerons par négliger le terme Ξ et par prendre arbitrairement la valeur de α_2 . Nous serons ainsi ramenés aux calculs du n° 56. Cela étant, nous calculerons le terme Ξ et le comparerons au terme $\mu^2 \frac{RT_2 k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right)$.

Cette méthode suivie pour le mélange $H^2 + O$ nous a donné les résultats suivants, en unités C.G.S.,

$$\begin{aligned} \alpha_2 = 0,9, \quad \mu^2 \frac{RT_2 k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right) &= 7 \times 10^{10}, & \Xi &= 4 \times 10^7, \\ \alpha_2 = 0,5, \quad \mu^2 \frac{RT_2 k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right) &= 6,45 \times 10^{10}, & \Xi &= 12,5 \times 10^8. \end{aligned}$$

C'est dire que Ξ est négligeable même avec des dissociations assez notables et que (47) peut remplacer (47') avec assez d'approximation.

Si la surface (α) ne coïncide pas avec la surface (V), elle chemine néanmoins très probablement à son voisinage, avec une allure analogue. Nous pensons donc que le calcul que nous venons de faire justifie assez bien, même dans ce cas, l'emploi exclusif de (47) dans nos vérifications numériques.

Il montre aussi, ce que nous avons annoncé (II, 23), que la diminution de vitesse du son que l'on peut attendre, aux hautes températures, du fait de la réaction chimique, dans les corps à réaction vive doit être probablement assez faible et fort difficile à mettre en évidence par l'expérience.

Influence de la pression initiale. — 38. Des expériences ont été faites pour rechercher quelle influence la pression initiale p_1 exerceait sur la vitesse de l'onde explosive, la température T , restant constante. MM. Berthelot et Vieille ont fait varier p_1 du simple au triple au voisinage de la pression atmosphérique et ont conclu que, dans ces limites, la vitesse en est indépendante (¹). M. Dixon a repris la question et a eu l'heureuse idée d'étendre ses recherches à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Il a montré que la vitesse augmente en même temps que p_1 , mais qu'à partir d'une certaine limite, assez peu élevée, l'augmentation est très faible. D'ailleurs les variations qu'il a obtenues ne sont pas très grandes et peuvent être regardées comme d'un ordre de grandeur différent de celui de la vitesse elle-même. Ainsi, pour $H^2 + O$, la pression variant de 200^{mm} à 1500^{mm} de mercure, la vitesse varie de 2627 à 2872 et, à partir de 1500^{mm}, elle change peu. Ces résultats expliquent très bien pourquoi MM. Berthelot et Vieille ont pu croire à l'indépendance de la vitesse vis-à-vis de p_1 .

L'accroissement concomitant de la vitesse et de p_1 a été observé par M. Dixon aussi bien avec des mélanges, comme $H^2 + O$ ou $CO + O$, qui brûlent avec contraction, qu'avec des mélanges comme $C^2Az^2 + O^2$, qui brûlent avec dilatation. Le mélange $CH^1 + 2O^2$, où la réaction $CH^1 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$ se fait sans variation de volume, a présenté aussi le même phénomène, mais à un degré moindre.

(¹) BERTHELOT, *De la force des matières explosives*, p. 135.

Voici quelques chiffres expérimentaux

$H^2 + O \dots$	p_1	variant de 200 à 1500 ^{mm} de mercure, la vitesse a varié de 2627 à 2872	
$C^2Az^2 + O^2$	p_1	» 500 à 1000	» 2536 à 2671 (tubes de 5 ^{mm})
$CH^4 + 2O^2$	p_1	» 500 à 1000	» 2280 à 2319

Faute de données expérimentales suffisantes, il nous est impossible de savoir si ces résultats sont en contradiction ou en accord avec notre théorie. Tout ce qu'on peut dire c'est que, jusqu'à plus ample informé, ils ne lui sont nullement contraires. Prenons d'abord la théorie exprimée, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, par (50), (51), (52), (53). Ces formules indiquent que la vitesse est rigoureusement indépendante de p_1 . En effet c_2 et ML sont indépendants de la densité, puisqu'il s'agit de gaz parfaits, de sorte que ρ_1 et ρ_2 n'entrent dans les équations que par le rapport μ ; les variations de ρ_1 , c'est-à-dire celles de p_1 , sont sans influence sur $\frac{dP}{dt}$. Nous n'avons pas à nous étonner de ce désaccord entre l'expérience et une théorie simplifiée qui n'est qu'une première approximation. Dans le Tableau de la page 58, les valeurs expérimentales des vitesses sont celles qui ont été obtenues à 760^{mm} de mercure. Pour les valeurs calculées, p_1 n'intervient pas.

Considérons, au contraire, la théorie comme exprimée par (54), (55), (56) et prenons le cas particulier d'une combustion sans variation de volume. Dans ce cas, $\lambda_a = \lambda_b + \lambda_c$ et ρ_1 n'entre pas explicitement dans les équations. Celles-ci donnent donc un $\frac{dP}{dt}$ indépendant de ρ_1 , c'est-à-dire de p_1 . Cette conclusion paraît trouver une vérification approchée dans le fait que, pour $CH^4 + 2O^2$, l'influence de p_1 est relativement réduite.

Quand la combustion fait varier le volume, les équations (54), (55), (56) contiennent explicitement ρ_1 . Leur complication rend la discussion difficile : il y a tout lieu de penser toutefois qu'elles feraient correspondre à un accroissement de ρ_1 , un accroissement de α_2 et de $\frac{dP}{dt}$ quand la réaction produit une contraction, une diminution de α_2 et de $\frac{dP}{dt}$ quand elle donne une dilatation. Cela serait contraire à l'ex-

périence. Mais il ne faut pas oublier que (54) ne remplace (45) que par une série d'hypothèses. Avec (45), on entrevoit parfaitement la possibilité des faits observés par M. Dixon. Supposons, ce qui paraît être le cas général, que $\frac{dP}{dt}$ augmente avec α_2 ; supposons en outre que le frottement chimique diminue quand la pression augmente (*ce qui paraît d'accord avec le fait, bien connu des ingénieurs, que l'inflammation dans les moteurs à gaz se produit d'autant mieux que la compression est plus forte*), de sorte que les α de la surface $g=0$ aillent en croissant quand p croît; cela suffit pour rendre compte de l'augmentation de $\frac{dP}{dt}$ avec p , observée dans tous les cas.

Ajoutons aussi que peut-être la compression diminue-t-elle l'action des parois du tube où se fait l'expérience; celle-ci a une influence sensible sur la vitesse quand les tubes sont étroits.

Influence de la température initiale. — 59. M. Dixon a étudié l'influence de la température initiale T_1 , *la pression p , restant constante*. Pour le mélange $H^2 + O$, la vitesse diminue quand T_1 augmente. Il ne faut pas attacher d'importance pour cette question, croyons-nous, aux expériences faites par M. Dixon sur $CO + O$ à des températures différentes; les variations de température n'ont ici pour but que de faire varier la proportion d'humidité contenue dans le mélange et avec elle la *vitesse de réaction*.

Il est remarquable que notre théorie, même sous la forme approchée (50), (51), (52), (53), retrouve le sens de variation donné par l'expérience, comme on peut le voir par les exemples 1 et 2 de nos Tableaux. Nous nous sommes efforcés de faire les calculs de ces exemples d'une manière aussi comparable que possible, et, pour tenir compte de toutes les circonstances, partant d'une valeur admise pour ML à 10° , nous l'avons corrigée pour 100° par la formule de Kirchhoff. Il est bien certain que, pour trouver dans les vitesses une différence de 14^m , nous avons dû faire nos calculs avec une *précision hors de proportion avec la confiance qu'on peut accorder aux données expérimentales*. Mais cette manière de faire est parfaitement légitime quand on veut essayer de se rendre compte du sens d'une variation. On peut penser (sans que cela soit absolument sûr, bien

entendu) que la substitution des données exactes aux données approchées ne changerait pas ce sens. La diminution de vitesse indiquée par le calcul est plus faible que celle que donne l'expérience; mais notre calcul n'est qu'une première approximation.

Limites de détonation. — 40. Prenons un mélange explosif, $H^2 + O$ par exemple, et diluons-le dans un gaz inerte, l'azote pour fixer les idées. Quand Az est en faible quantité, sa présence n'empêche pas la production de l'onde explosive; mais, à partir d'une certaine proportion, celle-ci est arrêtée. C'est le phénomène de la *limite de détonation*, découvert par MM. Berthelot et Vieille. D'après M. Dixon, dans le cas de $H^2 + O + nAz$, la limite de détonation est au voisinage de $n = 7$.

Nous n'avons pu rattacher ce phénomène à notre théorie avec toute la rigueur mathématique désirable; mais la remarque suivante, si incomplète qu'elle soit, nous semble indiquer dans quelle voie il faudrait en chercher l'explication.

En calculant par (50), (51), (52), (53) la vitesse de l'onde explosive dans le mélange $H^2 + O + 7Az$ pris à la température

$$T_1 = 273 + 10^\circ,$$

on trouve

$$(57) \quad T_2 = 2292,$$

$$(58) \quad \mu = 1,765,$$

$$(59) \quad \frac{p_2}{p_1} = 12,87,$$

$$(60) \quad \frac{dP}{dt} = 1659.$$

Or, cherchons quelle serait l'onde de choc qui porterait brusquement le mélange de $T_1 = 283^\circ$ à la température d'inflammation. Les expériences de MM. Mallard et Le Chatelier donnent pour la température d'inflammation de $H^2 + O$ $273^\circ + 555^\circ$ et montrent qu'elle varie peu par l'addition de gaz inertes. *Admettons encore qu'elle varie peu par la compression*, ce qui ne peut être qu'approximatif.

Nous pouvons alors adopter, pour le problème qui nous occupe relativement à $H^2 + O + 7Az$, le nombre $273 + 555$. La loi adiabatique d'Hugoniot permet de calculer quelle est la discontinuité en ρ qui porte le fluide à $273^\circ + 555^\circ$. On trouve que cette discontinuité est caractérisée par

$$(61) \quad \mu = 4,14,$$

$$(62) \quad \frac{\rho_2}{\rho_1} = 12,13.$$

Les valeurs (59) et (62) sont remarquablement voisines; elles le seraient davantage sans doute si l'on tenait compte, pour calculer (59), de la dissociation. Ainsi notre théorie, appliquée aux mélanges



avec $n > 7$, donne une onde explosive pour laquelle $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ tend à descendre au-dessous de la limite (62). Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'une telle onde explosive ne puisse se propager. *La condition que $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ soit supérieure à la limite (62) paraît être une condition de possibilité du problème.*

Nous ne nous dissimulons pas tout ce que les indications précédentes laissent à désirer au point de vue de la rigueur. Dans la quasi-onde Ss ,

Fig. 18.



le mélange est d'abord porté à la température d'inflammation, puis brûlé; c'est sur la surface I que le gaz est à la température d'inflammation. On pourrait être tenté de préciser notre interprétation en

disant : « Sur la surface I, la pression doit être $12,13 p_1$ et, par suite, la pression p_2 qui règne sur S doit être plus forte. » Un tel énoncé serait inacceptable; tout d'abord la pression en un point intérieur à la quasi-onde n'est pas définie, puisque la viscosité joue un rôle dans cette partie du fluide; le serait-elle d'ailleurs qu'on n'aurait pas le droit d'appliquer la loi d'Hugoniot au calcul de la pression sur une surface intermédiaire entre S et s.

41. Pour cette même dernière raison, il est impossible de dire que sur I la densité doit avoir la valeur $4,14\rho_1$ donnée par (61). Il est donc impossible d'affirmer que la densité doit croître, dans l'espace sI, de ρ_1 à $4,14\rho_1$ pour décroître ensuite, dans l'espace IS, de $4,14\rho_1$ à $1,765\rho_1$. Il n'en est pas moins vrai qu'une croissance de la densité *suivie d'une décroissance* est possible, et nous croyons même probable. Il n'y aurait rien d'étonnant à ce que, quand le mélange brûle, il ait une tendance à l'expansion. Seulement la pression (et nous entendons ici par pression celle qui s'exerce sur un élément de surface parallèle à Ss) doit croître dans toute la traversée de la quasi-onde. Si les choses se passent réellement ainsi, il y a, dans la quasi-onde, combustion très rapide avec $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ négatif. On remarquera qu'une telle combustion est toute naturelle pour les corps à *réaction vive* où le point ε existe sur (a), c'est-à-dire pour les corps qualifiés d'*explosifs* par M. Duhem.

42. A la question de la limite de détonation se rattache un phénomène observé et expliqué par M. Le Chatelier.

Reportons-nous à ce que nous avons dit sur la période d'établissement de l'onde explosive, pendant laquelle une flamme suit à quelque distance une onde de choc. Étudions ce phénomène pour un mélange au voisinage de la limite de détonation : « Dans le cas de l'oxyde de carbone et de l'oxygène... ⁽¹⁾, l'onde explosive ne prend pas naissance spontanément, par conséquent elle ne se régénère plus une fois

⁽¹⁾ LE CHATELIER, *Sur le développement et la propagation de l'onde explosive* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXX, 1900, p. 1757).

éteinte. On peut la provoquer au moyen d'une amorce de fulminate de 0^g,05; mais, si la dose de fulminate est trop forte, 0^g,75 par exemple, on ne l'obtient plus. L'onde comprimée produite par cette charge est trop rapide et ne peut être suivie par l'onde explosive du mélange gazeux qui reste en arrière et s'éteint, par suite de l'agitation de la masse gazeuse. »

Nous ne savons pas très bien ce qu'est exactement la flamme qui suit l'onde de choc. Admettons, comme nous l'avons dit (n° 31, II), qu'elle est aussi une onde de choc. Dans la période d'établissement de l'onde explosive, l'élévation de pression se fait en deux échelons, dans l'onde de choc préalable et dans la flamme. Quand le mélange est près de la limite de détonation, il n'y a rien d'étonnant, d'après ce qu'on a vu au n° 40, que le second échelon soit très inférieur au premier, et que, par suite, sa vitesse soit plus faible que celle du premier.

Quant au fait que l'agitation du mélange éteint la flamme, il est très naturel. Nous avons plusieurs fois insisté sur la nécessité, pour qu'il y ait *onde chimique*, que le point représentatif pénètre dans la région de combinaison, et que, par suite, la variation de ρ remplisse certaines conditions. Il n'y a pas à s'étonner si les alternatives de compression et de dilatation corrélatives de l'agitation du mélange font pénétrer le point représentatif dans la région des faux équilibres et, partant, éteignent la flamme.

§ 6. — Comparaison des diverses interprétations proposées pour l'onde explosive.

45. Nous allons essayer de comparer entre elles les diverses interprétations proposées pour l'onde explosive.

MM. Berthelot et Vieille (1) considèrent l'onde explosive comme une quasi-onde où la combustion est totale et ils estiment que la vitesse de l'onde explosive est égale à la vitesse cinétique moyenne des molécules dans les gaz brûlés. L'intervention, dans ce problème,

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 149 et t. XCV, p. 151.

de la théorie cinétique des gaz sera considérée par les uns comme un avantage, par les autres, dont nous sommes, comme un inconvénient. Mais même les premiers devront reconnaître, croyons-nous, qu'il subsiste, contre l'interprétation de MM. Berthelot et Vieille, les trois objections suivantes :

1° On n'aperçoit aucune raison pour laquelle la vitesse de l'onde explosive doit être égale à la vitesse cinétique moyenne des molécules.

2° MM. Berthelot et Vieille, pour calculer la température des gaz brûlés, supposent que la combustion se fait, dans la quasi-onde, à pression constante, ce qui paraît peu probable.

3° Ils adoptent, pour les chaleurs spécifiques, des valeurs qui ne varient pas avec la température, ce qui est contraire à l'expérience.

Nous n'estimons donc pas que les calculs de MM. Berthelot et Vieille rendent inutile le Mémoire qui précède. D'ailleurs le succès partiel des vérifications numériques de ces savants se comprend assez bien dans notre théorie. La vitesse cinétique moyenne des molécules dans un gaz parfait est

$$(63) \quad \sqrt{3} \sqrt{\frac{k_2}{M} RT_2}.$$

Dans notre théorie, au moins sous sa forme simplifiée (50), (51), (52), (53), la vitesse de l'onde est

$$\mu \sqrt{1 + \frac{k_2 R}{M c_2}} \sqrt{\frac{k_2}{M} RT_2}.$$

En moyenne, $\mu \sqrt{1 + \frac{k_2 R}{M c_2}}$ vaut, dans nos calculs 1, 8, ce qui est un peu plus grand que $\sqrt{3}$. D'ailleurs $\sqrt{\frac{k_2}{M} RT_2}$ est un peu plus petit pour nous que pour M. Berthelot : en effet, notre procédé de calcul tend bien à augmenter T_2 par le fait que nous envisageons un mode de combustion spécial, défini par la loi d'Hugoniot, au lieu du mode à pression constante; mais, d'autre part, T_2 est abaissé par le fait que nous tenons compte de la croissance des chaleurs spécifiques avec la température, et c'est ce dernier effet qui l'emporte. Il y a compensation suffisante entre l'excès de $\mu \sqrt{1 + \frac{k_2 R}{M c_2}}$ par rapport à $\sqrt{3}$ et l'in-

suffisance de notre T_2 par rapport à celui de MM. Berthelot et Vieille.

Cette compensation toutefois ne se maintient pas lorsque les gaz brûlés ont des chaleurs spécifiques peu variables avec la température, ce qui arrive notamment quand le mélange explosif est dilué dans des gaz inertes. M. Dixon a montré que la formule de MM. Berthelot et Vieille donne alors des nombres trop petits. Or c'est précisément dans ce cas seul que l'on peut considérer bien légitimement la combustion comme complète dans la quasi-onde et les chaleurs spécifiques comme suffisamment bien connues.

M. Dixon (¹), développant des idées mises en avant par MM. Mallard et Le Chatelier, admet lui aussi que l'explosion se produit très vite, c'est-à-dire qu'il regarde l'onde explosive comme une quasi-onde où la combustion est complète, et il prend pour vitesse celle du son dans les gaz brûlés. Mais il prend cette vitesse *par rapport à un état initial qui n'est autre que l'état du fluide après la combustion*, c'est-à-dire qu'il exprime la vitesse de l'onde explosive par l'expression

$\sqrt{\frac{k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right) RT_2}$. Pourquoi la vitesse du son et pourquoi surtout cette vitesse rapportée à l'état initial que nous venons de dire? C'est ce que M. Dixon n'explique pas. Notre théorie montre au contraire que $\frac{dP}{dt}$ est bien la vitesse du son dans les gaz brûlés [équation (47) ou (47')], mais *rapportée à l'état initial qui précède la quasi-onde*. De là la présence, dans l'expression approchée de la théorie, du facteur μ devant $\sqrt{\frac{k_2}{M} \left(1 + \frac{k_2 R}{M c_2} \right) RT_2}$ [équation (53)]. L'augmentation qui en résulte dans la valeur de la vitesse doit bien se retrouver quelque part dans les calculs de M. Dixon; et en effet ce savant propose, tout à fait arbitrairement, de calculer T_2 en doublant la température de combustion obtenue dans l'explosion à volume constant, et, de plus, il emploie des chaleurs spécifiques qui ne varient pas avec la température.

M. Schuster (²) a eu le premier l'idée importante d'appliquer au

(¹) DIXON, *loc. cit.*

(²) *Loc. cit.*

problème de l'onde explosive les lois des ondes de choc. Mais ce qu'il dit est assez incomplet au point de vue physique. Il ne s'explique pas très nettement sur la question de savoir si la variable chimique varie ou ne varie pas à la traversée de l'onde; il ne paraît pas avoir connu la loi adiabatique d'Hugoniot, et il néglige entièrement le côté thermodynamique du sujet. Aussi ne parvient-il pas à une méthode permettant de calculer *a priori* la vitesse. Tout ce qu'il peut faire dans cette voie, c'est de calculer la vitesse dans les mélanges $H^2 + O + 5O$ et $H^2 + O + 5Az$, en supposant connue celle de $H^2 + O + 5H$, en admettant en outre, *arbitrairement*, que la discontinuité de la pression est la même pour les trois cas et que la densité en arrière de l'onde est très forte. Il est intéressant de remarquer que, si notre théorie est exacte sous sa forme approchée (50), (51), (52), (53), la première de ces hypothèses est vraie, mais la seconde fausse. Malgré cela, la vérification de M. Schuster réussit parce que son hypothèse sur la densité n'intervient dans son calcul que par le fait qu'elle rend la vitesse de l'onde inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire $\frac{M}{k_2}$. Or ce fait est également vrai dans notre théorie, comme on le voit par (53).

Les recherches de M. Duhem ⁽¹⁾ sont les premières qui aient posé sur les principes de la Thermodynamique les bases d'une théorie rationnelle de la propagation des explosions. Les formules auxquelles il parvient dans le paragraphe 3 du Chapitre IV du Livre II de sa *Mécanique chimique* doivent être conservées dans une théorie complète de ce phénomène; ce sont celles des n^{os} 19 à 22 du Chapitre II du présent Mémoire. Mais ce savant se trompe quand il dit que ce sont là les formules de l'onde explosive. Ainsi qu'il le fait remarquer lui-même, sa théorie suppose le mélange, avant l'onde, dans un état de faux équilibre limite. Elle n'explique pas ce qui se passe quand cette condition n'est pas réalisée, ce qui est le cas de l'expérience.

Robin, en reprenant la théorie de M. Duhem ⁽²⁾, a d'abord mis en lumière un point important : son indépendance vis-à-vis de certaines

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Thermodynamique générale.*

des hypothèses qui lui servaient de base; nous nous sommes efforcés de tirer parti de ces indications dans le Mémoire qui précède. Il a en outre cherché à combler la lacune que nous venons de signaler. Pour lui l'élévation préalable du gaz à la température d'inflammation est due à une petite influence de la conductibilité calorifique (¹). Mais, s'il en est ainsi, il faut remarquer que le fluide ne saurait être considéré comme en repos avant l'ébranlement, ainsi que Robin le suppose ensuite (²) pour parvenir à sa formule définitive; il y a donc là, dans la théorie de Robin, une contradiction due sans doute à une inadvertance. D'autre part, il est fort peu probable que la conductibilité puisse avoir l'influence qui lui est attribuée. Les gaz étant très peu conducteurs, il paraît bien difficile que le mouvement de la chaleur dû à une telle cause précède, comme cela est nécessaire, une onde qui marche à plus de 2000^m par seconde. Le rôle de la conductibilité ne saurait être sensible que si la variation de température est très grande sur une faible étendue. On est ainsi conduit assez naturellement à l'idée de la discontinuité dans la température et de la quasi-onde de choc.

M. Vieille (³) a vivement insisté sur le fait que la théorie de M. Duhem devait être complétée par la considération des ondes de choc, chargées, dans sa manière de voir, de porter préalablement le gaz à sa température d'inflammation. M. Duhem a fait remarquer que cette manière de voir n'était pas entièrement nécessaire et qu'on pouvait supposer que l'onde explosive était précédée par un mouvement analytique jusqu'à l'infini (⁴). Mais les expériences de M. Le Chatelier ont, selon nous, donné raison à M. Vieille et montré qu'il fallait, avec lui, recourir à la conception de M. Schuster.

44. Les interprétations que nous avons développées dans le présent Mémoire résultent en effet de l'introduction des idées de MM. Schuster et Vieille dans la théorie des explosions de M. Duhem.

Nous en avons donné deux (§ 4 et § 5); l'une est caractérisée par

(¹) *Loc. cit.*, p. 207, note.

(²) *Loc. cit.*, p. 212.

(³) *Loc. cit.*

(⁴) *Bulletin des Sciences Mathématiques*, 2^e série, t. XXV, 1901.

l'hypothèse que la combustion est nulle dans la quasi-onde de choc ; l'autre suppose au contraire que cette combustion est notable. Mais toutes les deux reposent sur les idées fondamentales suivantes :

1° La vitesse de l'onde explosive est constante, ce qui s'exprime par la formule (35) du présent Chapitre pour le cas des ondes planes.

2° La loi adiabatique d'Hugoniot s'applique aux fluides où il y a une variable chimique, même si cette variable change à la traversée de l'onde. Dans ce dernier cas, elle définit *le mode de combustion* dans l'onde et montre que ce mode n'est ni à pression constante, comme le supposait M. Berthelot, ni à volume constant comme paraissait le supposer M. Dixon. [Voir la forme de l'équation (51).]

La première théorie donne une vitesse qui dépend de la manière dont les gaz se détendent en arrière de l'onde et qui, par là, doit varier avec les *conditions aux limites* auxquelles est soumise la masse fluide. A ce point de vue l'avantage est à la seconde théorie qui semble en outre confirmée par les vérifications approchées auxquelles nous avons pu la soumettre.

Il y a un autre point, susceptible peut-être de se prêter à des expériences vérificatives, sur lequel nos deux théories conduisent à des résultats différents.

Dans la seconde, les pressions en arrière de l'onde sont en général deux fois plus fortes environ que celles que l'on obtient par la détonation en vase clos. Dans la première, une onde de choc sans variation de α qui aurait, dans des gaz parfaits, une vitesse de 2820^m (vitesse de l'onde explosive dans $H^2 + O$) serait caractérisée par $\frac{p_2}{p_1} = 34,29$, et p_2 serait ainsi deux fois plus fort environ que dans la seconde. C'est aux expérimentateurs à dire si l'on peut mesurer ces pressions instantanées avec assez de précision pour conclure. Mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit ici de l'onde explosive en *régime uniforme* et nullement de la période d'établissement de cette onde ; dans cette dernière période, il n'y a rien d'impossible, dans notre seconde théorie, à ce qu'on ait des pressions plus élevées.

D'ailleurs, en présence de ces deux théories supposant l'une que la combustion est nulle, l'autre qu'elle est très grande dans la quasi-onde, nous avons une forte tendance à croire que la vérité est entre

les deux. Nous pensons que la vitesse de la réaction chimique, presque partout assez grande pour pouvoir être considérée comme infinie, cesse pourtant de l'être quand la combinaison est suffisamment avancée, ce qui explique le succès des expériences fondées sur le refroidissement brusque sans néanmoins s'opposer à l'existence des quasi-ondes avec variation finie de α . Dès lors l'équation (35) doit être écrite sous la forme (40) comme dans la première théorie, seulement le terme en $\frac{r_1 \mathcal{G}}{\frac{\partial \rho_2}{\partial t}}$ est faible au lieu d'être prépondérant; de la sorte (40)

s'identifie à peu près avec (41) ou, plus exactement, avec (47), puisque α_2 est différent de α_1 , et l'on retombe ainsi sur les calculs de la seconde théorie.

§ 7. — La propagation de la combustion.

Y a-t-il onde de choc? — 43. Nous avons laissé en suspens la question de savoir si la propagation lente étudiée par MM. Mallard et Le Chatelier, ou encore, comme on dit, la propagation de *la combustion*, par opposition à l'onde explosive qui est celle de *la détonation*, ne pouvait pas s'expliquer, conformément à une idée émise par ces deux savants, par une onde avec discontinuité dans la température.

S'il en est ainsi, on peut appliquer les résultats de l'article 10. L'onde doit être une quasi-onde dont l'épaisseur soit d'un ordre de petitesse au plus égal à celui de $\frac{K}{D'}$, D' étant la vitesse de propagation. D' est beaucoup plus faible que la vitesse D de l'onde explosive; la limite imposée à l'épaisseur de la quasi-onde est donc assez élevée. Dans ces conditions, il est fort probable que l'approximation qui consiste à considérer cette épaisseur comme infiniment petite du second ordre (9) est beaucoup moins satisfaisante ici que dans l'étude de l'onde explosive, et qu'il en est de même de celle qui suppose négligeable la chaleur traversant, pendant le temps $\frac{dP_1}{D'}$, la surface $\beta\gamma\beta, \gamma$, (voir article 10 *in fine*). On peut même se demander si ces deux approximations sont encore légitimes.

Continuons à faire, malgré les remarques qui précèdent, ces appro-

ximations qui conduisent aux formules (14), (15), (16), (17), (18). Pou-
vons-nous avoir encore recours aux considérations du paragraphe 2
pour expliquer l'uniformité observée dans la vitesse? Il n'en est rien.

D'abord la vitesse observée est $\frac{d\eta}{dt}$, et ici le mouvement qui précède la
flamme donne au gaz des vitesses comparables à celle de la flamme, de
sorte que, si $\frac{d\eta}{dt}$ se montre uniforme, il n'en est pas de même de $\frac{dP}{dt}$. En
second lieu cette uniformité n'est certainement pas essentielle puis-
qu'elle se trouble toujours spontanément au bout d'un certain temps,
d'ailleurs très faible (¹). Enfin, si l'uniformité de la vitesse résultait
de l'égalité entre la vitesse de l'onde de choc et celle des ondes ordi-
naires dans le milieu qui la suit, les conditions aux limites en arrière
de la flamme n'auraient aucune influence sur la vitesse de propagation,
car les mouvements qu'elles détermineraient par réflexion n'attein-
draient pas la flamme. Or c'est ce qu'on n'observe pas, puisque, quand
on allume le gaz à l'extrémité d'un tube fermé, la vitesse n'est pas uni-
forme mais croissante (²). On sait au contraire que la même expé-
rience, faite avec l'onde explosive, ne trouble pas la vitesse de celle-ci.

Nous pensons donc que l'uniformité constatée par MM. Mallard et
Le Chatelier dans la vitesse de la flamme aux premiers instants de la
propagation, après inflammation à l'extrémité d'un tube ouvert, n'est
qu'approximative et *tient en grande partie aux conditions aux limites
spéciales auxquelles se trouvent soumis les gaz brûlés dans ce cas.*
Pour arriver à l'expliquer, il faudrait faire intervenir ces conditions
aux limites et l'on se trouverait ainsi en présence d'un problème d'un
ordre beaucoup plus relevé que ceux qui ont été traités dans le présent
Mémoire.

Voyons néanmoins où nous conduiraient ici les considérations du
paragraphe 5 qui, si elles ne sont pas rigoureusement applicables, le
sont *peut-être* approximativement. Nous retomberions sur le problème
de l'article 53. Or ce problème a deux solutions, car l'équation (52)

(¹) Le temps pendant lequel a été observée l'uniformité de la vitesse de l'onde
explosive n'est pas plus long, il est vrai. Mais toujours est-il que, dans ce cas, on
n'a pas observé que cette uniformité s'altérât spontanément.

(²) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 340.

a deux racines en μ . Nous n'avons considéré jusqu'ici que la première. Dans le cas de $\text{H}^2 + \text{O}$ avec $T_1 = 283$, la seconde est

$$\mu = 0,06, \quad \frac{p_2}{p_1} = 0,48, \quad T_2 = 3420, \quad \frac{dP}{dt} = 78^m \text{ par seconde.}$$

La vitesse obtenue est bien plus grande que la vitesse expérimentale (¹), même si l'on a égard au fait que l'expérience donne $\frac{d\Pi}{dt}$ et non $\frac{dP}{dt}$. Ce résultat prouve suffisamment que la théorie du paragraphe 5, au moins sous sa forme simplifiée où l'on néglige la dissociation, n'est pas applicable ici. Si la flamme est une onde de choc, comme il faut que (18) donne une vitesse égale à celle que fournit l'observation, il est de toute nécessité que la variation de pression y soit très faible; elle est trop forte dans la théorie précédente. Il nous a paru néanmoins intéressant d'attirer l'attention sur cette seconde solution du problème traité plus haut (33), solution qui donne une vitesse incomparablement plus basse que la première et pour laquelle l'onde présente *une chute brusque*, et non plus une augmentation brusque, de densité et de pression.

Il se pourrait que cette dernière circonstance se présentât en effet dans le phénomène sans que pour cela l'interprétation ci-dessus fût exacte en son entier. On remarquera qu'une onde de choc présentant à la fois une dilatation et une combustion se comprend surtout si le point ϵ existe sur (α), c'est-à-dire si le corps, supposé à réaction vive, est *explosif* au sens de M. Duhem.

Si la flamme est bien une onde de choc, il ne faut pas compter sur l'accroissement de pression pour porter le gaz à son point d'inflammation puisque p_2 est très voisin de p_1 et qu'il peut même lui être inférieur. Cette élévation préalable de température ne peut être obtenue que par la conductibilité et l'on sait, en effet, que celle-ci peut jouer un rôle d'autant plus important dans la quasi-onde que D' est relativement petit (10).

C'est là tout ce que nous avons pu tirer de l'hypothèse que la

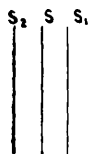
(¹) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 328 et suiv.

propagation de la combustion dans les expériences de MM. Mallard et Le Chatelier se fait par une onde de choc. Nos résultats sont beaucoup trop vagues pour départager l'esprit entre elle et celle qui a été exposée à l'article 31 du Chapitre II.

Limites d'inflammabilité. — 46. MM. Mallard et Le Chatelier ont fait une remarque très importante qui montre bien le rôle de la conductibilité dans la propagation de l'inflammation ⁽¹⁾. Cette remarque, d'ailleurs, s'applique au cas où il y a onde ordinaire aussi bien, quoique un peu moins clairement, qu'au cas où il y a onde de choc.

La chaleur ne se propage jamais que des températures hautes vers les températures basses. Il est donc assez naturel de penser (il est évident que tout ceci manque de rigueur mathématique) que, si la température de combustion du mélange est égale à celle d'inflammation, la conductibilité cesse de pouvoir élever le gaz en avant de l'onde à son point d'inflammation. Prenons, par exemple, *pour un raisonnement* GROSSIER, le cas où il y a discontinuité dans les températures ⁽²⁾. Une surface S sépare les gaz froids des gaz brûlés. La première tranche des gaz froids, SS_1 , est à la température ordinaire T_1 .

Fig. 19.



La première tranche des gaz brûlés, SS_2 , est à une température T_2 . Scindons le phénomène de la propagation en deux. Commençons par

⁽¹⁾ MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 347.

⁽²⁾ Ce qui suit est la reproduction du raisonnement donné par MM. Mallard et Le Chatelier, p. 343 et suiv. Nous y avons introduit toutefois quelques modifications pour tenir compte du fait que, à notre avis, s'il y a quasi-onde de choc, la conductibilité ne peut que jouer un rôle négligeable en dehors de cette quasi-onde.

supposer que la tranche SS_2 réchauffe par conductibilité la tranche SS_1 . La conductibilité n'étant sensible que dans la quasi-onde, les tranches situées de part et d'autre de S_2 et de S_1 n'interviennent pas. La température de la tranche SS_1 s'élève à la température d'inflammation τ . Puis, deuxième temps, cette tranche brûle *spontanément* et sa température atteint T_2 . T_2 est la température de combustion calculée à partir de la température τ . Mais on remarquera que, pendant le premier temps, lorsque S_2S réchauffe SS_1 , la température de S_2S baisse de T_2 à Θ , et, si les deux tranches sont égales en masse, Θ est manifestement la température de combustion calculée à partir de la température initiale T_1 . Il paraît évident que le phénomène analysé comme on vient de le faire ne peut se produire si $\Theta < \tau$.

Quoi qu'il en soit de cette indication, l'intuition de MM. Mallard et Le Chatelier se vérifie remarquablement. *L'inflammation cesse en effet de se propager dans les mélanges dont la composition est telle que $\Theta = \tau$. C'est le phénomène de la limite d'inflammabilité.*

Il convient de préciser d'ailleurs que la température de combustion doit être calculée en supposant une réaction *adiabatique à pression constante*. Cela est tout naturel, puisqu'il est certain que la pression est peu variable dans le phénomène de Mallard et Le Chatelier. Voici quelques chiffres.

La limite d'inflammabilité des mélanges de H et d'air est obtenue pour 6 pour 100 d'hydrogène. Or c'est le mélange à 6,6 pour 100 qui donne $\Theta = \tau = 273 + 555$. Pour le formène et l'air, le mélange limite est à 5,6 pour 100 de formène et donne $\Theta = 273 + 1000$; or, c'est bien là (I, 7) la température d'inflammation qu'il faut adopter pour le formène quand on étudie des phénomènes relativement rapides⁽¹⁾.

Cette explication des limites d'inflammabilité, donnée par Mallard et Le Chatelier, est à rapprocher de celle qui a été donnée plus haut (40) pour les limites de détonation. La détonation (onde explosive) se propage par un phénomène mécanique, la compression des tranches successives les unes par les autres; la combustion se propage

(¹) Il y a des limites *supérieures* d'inflammabilité, correspondant au cas où c'est l'air qui est en faible quantité et le gaz combustible en excès. Ces limites supérieures vérifient encore la remarque de MM. Mallard et Le Chatelier.

par un phénomène calorifique, l'échauffement des tranches successives les unes par les autres. Pour que la propagation soit possible, c'est la tension mécanique (pression) dans le premier cas, la tension calorifique (température) dans le second, qui doit être suffisante pour porter le gaz en avant de l'onde à sa température d'inflammation.

Période du mouvement vibratoire. — 47. La propagation qui se fait pendant la *période du mouvement vibratoire* n'est autre chose que la propagation d'une combustion dans un gaz violemment agité (¹). La vitesse $\frac{d\Pi}{dt}$, qui est celle qu'on observe, est alors très variable et change même de sens. Ce genre de mouvement paraît être à la *combustion* ce que la période d'établissement de l'onde explosive est à la *détonation*. Il peut arriver que la flamme s'éteigne spontanément dans les mouvements vibratoires, comme elle peut s'éteindre dans la période d'établissement de l'onde explosive (42) et l'explication de ces deux phénomènes est la même; ce sont sans doute les alternatives de compression et de dilatation du gaz qui arrivent à faire pénétrer le point représentatif de son état dans la région des faux équilibres et qui peuvent ainsi produire un recul de la flamme par rapport à la matière du fluide. D'ailleurs certaines extinctions sont dues aussi à une autre cause, expliquée par MM. Mallard et Le Chatelier, la présence de gaz brûlés adhérant aux parois du tube (²).

(¹) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 355.

(²) MALLARD et LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 351.

