

## SUR LA THÉORIE DE LA PROPAGATION DES COMBUSTIONS, AVEC UNE APPLICATION À LA COMBUSTION DE L'OZONE

par C. BECHERT (MAYENCE, ALLEMAGNE)

(Reçu le 24 Novembre 1948)

### CONTENU

On donne une théorie simple de la propagation des combustions. L'énergie d'activation  $E$  qui apparaît dans l'expression du nombre  $Z$  de ceux collisions moléculaires qui ont pour effet une réaction chimique, est considérée comme paramètre disponible, paramètre qui est calculable à partir d'une seule valeur mesurée de la vitesse de propagation de la combustion. Ainsi on peut tenir compte de la diffusion sans l'introduire explicitement dans le calcul. L'ensemble des réactions est remplacé par une seule, la « réaction globale », les produits intermédiaires (les particules « actives ») ne paraissent pas explicitement dans le calcul, l'effet des produits intermédiaires étant représenté par l'énergie  $E$  d'activation proprement choisie. Des lois de conservation de la masse et du moment on déduit une relation donnant la vitesse du gaz en fonction des quantités suivantes : vitesse  $u_l$  de combustion, vitesse  $c_l$  du son dans la partie pas encore enflammée du gaz (indice  $l$ ), quotients  $T/T_l$ ,  $M/M_l$  des températures et des poids moléculaires au point considéré et dans la partie pas encore enflammée. Les formules sont différentes pour les deux cas de combustion et de détonation (éq. (8) et (13), § 2). La vitesse  $u_l$  a une limite supérieure pour les combustions (éq. (11), § 2), elle a une limite inférieure pour les détonations (éq. (15), § 2). Le quotient des deux vitesses limites n'est fonction que des températures et des poids moléculaires dans la partie « consommée » (indice  $r$ ) et pas encore enflammée ( $l$ ), respectivement, (voir éq. (18 *b*), (20), (21), § 2). Utilisant la loi de conservation de l'énergie, et l'équation de la diminution du nombre des molécules du combustible, on trouve une relation (éq. (38), § 5) entre  $T_r$ ,  $T_l$ ,  $M_r$ ,  $M_l$ , la chaleur de réaction par mol du combustible, et la composition de la

partie pas encore enflammée du gaz. Alors, on se spécialise à la considération de la réaction entre deux molécules similaires. La combinaison des 3 lois de conservation à l'équation pour la diminution du nombre des molécules du combustible, nous donne l'équation différentielle fondamentale, (47), § 5. Elle est du 1<sup>er</sup> ordre, grâce à la simplification quant à l'influence de la diffusion, mais elle est non-linéaire. Dans la partie pas encore enflammée, il n'y a pas d'équilibre thermique, ils subsistent des réactions chimiques dans dite partie, mais leur nombre est très, très petit, de sorte que toutes les quantités physiques y sont pratiquement constantes (§ 5). On transforme l'équation (47), utilisant les variables  $E/(kT) \equiv \tau$ , plus précisément:  $\tau - \tau_r \equiv y$ ,  $\left( \tau_r \equiv \frac{E}{kT_r} \right)$ , et  $\frac{n_1 M_l}{M} \cdot \text{const} \equiv \nu$ ,  $n_1$  étant le nombre des molécules du combustible par  $\text{cm}^3$  du gaz et  $M$  le poids moléculaire du gaz. De la forme (47) on trouve ainsi l'équation différentielle (80), § 7, dans laquelle la vitesse cherchée  $u_l$  a le rôle d'un paramètre arbitraire, à déterminer par des considérations physiques. L'équation (80) représente une relation entre le nombre des molécules du combustible et la température. Dans le § 8 on parle de la forme des courbes intégrales. On cherche la courbe satisfaisant aux conditions limites données pour les parties  $l$  et  $r$  du gaz. Par conséquent, la courbe cherchée  $C$  doit passer par deux points donnés. Mais comme  $C$  est solution d'une équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre, elle n'a qu'une seule constante d'intégration; c'est à dire:  $C$  ne peut satisfaire aux conditions données qu'au cas qu'on choisisse proprement non seulement la constante d'intégration, mais aussi le paramètre  $u_l$ , ce que signifie la détermination de la vitesse de la propagation de la combustion (§ 8). Il est possible de donner même une représentation approximative *analytique*,  $V_C(y)$ , de la courbe cherchée ((95), § 9), et une formule d'approximation très simple pour la vitesse  $u_l$  de la combustion qui ne contient que d'opérations élémentaires ((102), § 9). La méthode peut être appliquée aussi à d'autres équations différentielles, pour la détermination d'un paramètre cherché. Supposons que le problème admette l'existence de la courbe intégrale, suffisante aux conditions à limite données, seulement pour des valeurs définies du paramètre. Alors on se construit comme solution approximative une fonction qui suffit aux conditions à limite données et qui possède au degré le plus haut, les propriétés de la courbe intégrale cherchée. La substitution de cette solution approximative dans l'équation différentielle, donne la valeur (approximative) du paramètre. On trouvera des valeurs différentes du paramètre, dépendantes du choix

du point, où la solution approximative doit satisfaire exactement à l'équation différentielle. Mais si la solution approximative est une approximation bonne, ces valeurs différentes doivent être pratiquement égales. Pour notre solution approximative, cette preuve donne un résultat très satisfaisant: de 3 conditions différentes d'approximation on trouve pratiquement le même résultat pour  $u_i$  ((102), § 9). Cette vitesse  $u_i$  de combustion résulte dépendante de l'énergie d'activation, de la chaleur de réaction, de la conductibilité thermique, de la composition du gaz avant la réaction, du rayon et de la masse des molécules en réaction, de la chaleur spécifique du gaz, et de la température du gaz avant la réaction. Par des considérations dimensionnelles on peut démontrer (§ 9), que la dépendance dimensionnelle de  $u_i$  des quantités physiques est une conséquence inévitable des 3 lois de conservation et de l'équation donnant la décroissance du nombre de particules du combustible ((103 *d*), (103 *n*) § 9); ainsi, le nombre  $Z$  des réactions détermine, d'une manière prédominante, la vitesse  $u_i$ . L'équation (28), prouvée en § 3 pour des réactions entre deux particules similaires, conduit de la forme (103 *d*) à la forme dimensionnelle de l'équation (102). Mais la détermination des quantités qui restent indéterminées dans cette considération dimensionnelle, (par exemple, il reste incertain s'il se traite de  $\tau_r$  ou de  $\tau_i$ ), exige un calcul détaillé lequel est donné dans le travail présent, le résultat final étant la formule (102). En outre, on peut démontrer que la structure dimensionnelle de la formule donnée pour  $u_i$  ne change pas même si on tient compte rigoureusement de la diffusion (§ 9). Ça veut dire que (103 *d*) est la formule générale pour des combustions stationnaires causées par la réaction entre des particules similaires. On compare la formule (103 *n*) à la formule de Nusselt, laquelle a été déduite de suppositions fortement simplificatives et de l'ainsi dite température d'inflammation, c'est à dire d'une conception objectionnable (§ 10). Malgré son origine différente, la formule de Nusselt possède la structure de l'équation (103 *n*). Les conclusions concernant la dépendance de  $u_i$  de la capacité thermique, de la conductibilité thermique  $\lambda$  et du nombre  $Z$  des réactions, sont strictes, parceque ces conclusions ne sont pas des résultats caractéristiques de la formule de Nusselt; il se traite simplement de conséquences des lois générales de conservation. Par une considération de la conductibilité thermique des mélanges de gaz, on essaie une réfutation des objections qui ont été faites à la formule de Nusselt quant à la dépendance de  $u_i$  de la valeur de  $\lambda$  (§ 10). Notre formule (103 *n*) n'a pas besoin de la conception objectionnable de la température d'inflammation ce que signifie une supériorité remarquable à la formule de Nusselt; dite

conception se prouve inutile au moment qu'on ne suppose pas la constance du nombre  $Z$  des réactions. Pour des réactions entre des particules similaires, la vélocité de propagation de la combustion est une fonction monotone de la concentration du combustible (§ 10). Un travail suivant prouvera que, pour des réactions entre des particules inégales, la vélocité de propagation de combustion est une fonction croissante de la concentration du combustible jusqu'au delà du point stoechiométrique, qu'elle atteint un maximum dans le domaine du «surplus de combustible», et qu'elle décroît d'une manière monotone après avoir passé le maximum; ainsi, la théorie donne compte du fait de l'existence des «limites d'inflammation». Selon (102), la dépendance de  $u_l$ , de la température  $T_l$ , est peu prononcée, ce qu'est en accord à l'expérience, mais en contraire à la formule de Nusselt (§ 10). La comparaison de l'éq. (102) aux mesures de la combustion de l'ozone résulte en une concordance satisfaisante avec les faits (table 1, § 10); on trouve des valeurs raisonnables pour  $E/k$  et pour le diamètre moléculaire de l'ozone (§ 10).  $u_l$  ne résulte pas dépendante de la pression, si on adhère à la supposition (28) quant au nombre des réactions, conséquence qui paraît être vérifiée par les mesures (§ 10). Il est possible intégrer l'éq. (80) aussi d'une manière graphique (§ 10). La courbe décrivant la température se déduit de l'équation différentielle (106), soit d'une manière graphique soit d'une méthode analytique approximative ((112), § 11). Les formules (115), (115 a) du § 11 donnent une estimation du diamètre de la flamme; son ordre de grandeur est de  $5 \cdot 10^{-3}$  cm à  $10^{-2}$  cm. Le diamètre est dépendant de  $T_r, T_l$ , de la chaleur de réaction, de l'énergie d'activation; de la composition de la mixture gazeuse, de la pression  $p_l$ , et de  $u_l$ . Si nous acceptons la formule (28), le diamètre de la flamme résulte inversement proportionnel à la pression  $p_l$ ; une supposition différente pour  $Z$  résulterait en une dépendance différente entre  $p_l$  et le diamètre de la flamme. Comme au cas de  $u_l$ , on peut démontrer que la dépendance du diamètre de la flamme des quantités physiques est une conséquence inévitable des équations fondamentales; l'éq. (115 a) du § 11 dans sa structure dimensionnelle, n'est pas dépendante des hypothèses spéciales regardant le nombre des réactions ou le traitement de la diffusion.

## RÉSULTATS PRINCIPAUX DU TRAVAIL

1°) La propagation stationnaire d'une perturbation dans un gaz ou dans une mixture gazeuse, n'est pas possible avec des vitesses quelconques. Les lois de conservation de la masse et du moment exigent que la vitesse d'une telle perturbation appartienne à un de deux domaines «possibles»; la vitesse doit être ou plus petite que la valeur limite donnée par l'éq. (11) du § 2, ou plus grande que la valeur limite donnée par l'éq. (15) du § 2. C'est valable pour des perturbations quelconques où les variables physiques ont des valeurs différentes aux deux côtés de la perturbation, indépendamment de l'existence ou non-existence d'une réaction chimique dans la zone de la perturbation.

2°) La dépendance dimensionnelle de la vitesse  $u_i$  de propagation de la combustion des dates physiques, peut être déduite par des considérations purement dimensionnelles (§ 9, éq. (103 d) et suivantes). L'idée fondamentale est: On considère toutes les équations desquelles on aurait à déduire par calcul la quantité cherchée. Par division et multiplication, on déduit des équations la forme dimensionnelle de la quantité cherchée. Ce procédé est général, applicable en tout cas. Après avoir terminé ce travail, je notais que E. Fues, dans un travail apparu dans la *Zeitschrift für Physik*, 101, 665 (1937), avait publié déjà cette idée. Malgré sa simplicité, cette méthode de la déduction du résultat dimensionnel utilisant les équations mêmes, n'est pas appliquée dans la littérature; Fues lui-même l'applique seulement à deux problèmes déjà résolus de l'Hydrodynamique, sans en faire usage pour la solution des problèmes pas encore traités.

3°) L'appréciation de la diffusion ne change pas la forme dimensionnelle de  $u_i$  (§ 9, éq. (103 n)); on retrouve ainsi seulement la relation entre la conductibilité thermique, la constante de diffusion, la densité et la chaleur spécifique (§ 9, éq. (103 m)), relation qui est connue de la théorie cinétique des gaz. Cette relation est clairement une conséquence des lois de conservation, c'est à dire qu'elle est un résultat de la physique du continuum sans qu'on ait besoin recourir aux conceptions cinétiques.

4°) Ce travail présente une méthode simple pour le calcul analytique approximatif des vitesses de propagation de combustions. On applique la méthode à la combustion de l'ozone, laquelle est l'unique qui a été

mesurée exactement. La méthode se distingue des formules données dans la littérature par sa simplicité et par sa supériorité quant à la représentation des résultats expérimentales, la méthode n'a pas besoin de la conception objectionnable de la «température d'inflammation», ce qu'est un avantage considérable en comparaison à la formule de Nusselt (§ 10).

5°) Pour la déduction de la formule de la vitesse de combustion, on applique une méthode qui est applicable à d'autres équations différentielles aussi s'il s'agit de la détermination d'un paramètre sous des conditions à limite données. Le degré d'approximation peut être jugé d'une manière simple (§ 9).

## 1. INTRODUCTION

On essaie donner une théorie simple de la vitesse des flammes<sup>1</sup>. Il y a plusieurs théories de la vitesse de combustion, mais il n'y a pas beaucoup de mesures exactes. La série la plus exacte de mesures nous semble être celle de Lewis et v. Elbe<sup>2</sup>. Jost a donné dans son livre<sup>3</sup>, une revue critique des théories. Du point de vue physique, la théorie de Lewis et v. Elbe est la plus raisonnable; ces deux auteurs supposent que la somme des énergies chimique et calorique soit constante<sup>4</sup> à travers la flamme. En vue de la multiplicité des phénomènes chimiques et physiques dans la flamme, on est forcé à simplifier. Le problème est introduire des simplifications admissibles du point de vue physique; les résultats doivent être compatibles aux expériences. Nos suppositions fondamentales sont formulées en §§ 2 et 3. Il est essentiel pour notre calcul que nous n'avons affaire qu'avec une seule réaction, la réaction «globale», et que nous tenons compte de l'effet de la diffusion par un choix approprié de l'énergie d'activation laquelle est un paramètre dans notre calcul. En outre, nous supposons que la combustion soit stationnaire, comme on le fait d'usage. L'énergie d'activation est la quantité unique dans notre théorie qui doit être

<sup>1</sup> Ce travail a été terminé Août 1944; un extrait bref a été présenté à l'occasion de la fondation de la Société de Physique de l'Etat Rhéno-Palatin, à Mayence, le 29 avril 1948.

<sup>2</sup> B. Lewis et G. v. Elbe, *Journ. Chem. Physics* **2**, 283, (1934).

<sup>3</sup> W. Jost, *Explosions- u. Verbrennungsvorgaenge in Gasen*, Springer, Berlin, 1939, page 104-119.

<sup>4</sup> B. Lewis et G. v. Elbe, *Journ. Chem. Physics* **2**, 537 (1934).

accommodée à l'expérience. Les résultats du § 10 montrent que l'accord entre l'expérience et notre théorie est bon.

Les considérations jusqu'à l'éq. (21) sont valables pour les deux cas de combustion et de détonation; à partir de (22) nous nous bornons à la considération de combustions. Jusqu'à la fin du § 3 nous parlons de combustion à d'équations quelconques de réaction; mais aussi les équations (32)-(38), sous les suppositions spécifiées, sont valables pour des combustions générales. En outre, dès le § 4 nous nous bornons aux réactions entre deux espèces de molécules, et à partir du § 5 nous nous spécialisons aux réactions entre deux espèces similaires de molécules. Sous les conditions mentionnées dans le texte, qui seront admissibles pour presque tous les cas de cette classe de combustions, tout ce qui suit a une validité générale; la spécialisation à la combustion de l'ozone étant essentielle seulement pour les calculs numériques de la vitesse  $u_l$  et du diamètre de la flamme (§§ 10 et 11) de la combustion de l'ozone.

## 2. CONSÉQUENCES DE LA CONSERVATION DE LA MASSE ET DU MOMENT

Supposons qu'une flamme causée par la combustion d'une mixture gazeuse, se propage de droite à gauche; à gauche ( $l$ ) on a la partie pas encore inflammée, à droite ( $r$ ) on a le gaz qui a passé par la zone de réaction, (le gaz «consumé»). Nous considérons le phénomène comme unidimensionnel, caractérisé par la coordonnée cartésienne  $x$ ; et nous supposons que le phénomène soit stationnaire ce qu'entraîne que toutes les quantités physiques ne dépendent que de la coordonnée  $x$ . Nous négligerons la friction; de la diffusion, nous tondrons compte par un choix approprié de l'énergie d'activation. La partie  $r$  est caractérisée par le fait qu'ici la réaction qui cause la combustion, a terminé. Ici on a une température  $T_r$  constante, la fin de la flamme étant donnée par le point où  $T = T_r$ . Nommons  $T_l$  la température en un point quelconque de la partie  $l$ . Dans cette partie, la température n'est pas parfaitement constante théoriquement parceque la réaction considérée sera possible aussi à des températures basses bienque la vitesse de réaction soit très petite. Mais du point de vue pratique, la température à gauche de la flamme sera constante. Le calcul numérique des §§ 9 et 10 se réfère à la combustion de l'ozone; pour ce cas, on démontre dans le § 6 que  $T_l$  est constante à un degré très haut. Pour les considérations du présent §, la constance de  $T_l$  n'est pas condition nécessaire.

À cause de la supposition de stationnarité, la vitesse de propagation de la combustion est une constante. Pour le calcul, nous pouvons considérer la flamme comme en repos; alors la partie  $l$  du gaz qui n'est pas encore inflammée, se transpose à la vitesse constante  $u_l$ , vers la flamme, en direction des valeurs de  $x$  positives. La partie  $r$  (à droite de la flamme) a traversé la flamme, et se transpose à la vitesse  $u_r$ . La vitesse de propagation de la flamme, en rapport à la partie  $l$  considérée comme en repos, assume alors la valeur  $u_l$ .

La conservation de la masse nous donne, si nous désignons avec  $u$  la vitesse du gaz, avec  $\rho$  la densité :

$$(1) \quad \rho u = \text{constante} = \rho_l u_l.$$

Soit  $p$  la pression, alors on a en vertu de la conservation du moment :

$$(2) \quad p + \rho u^2 = \text{constante} = p_l + \rho_l u_l^2.$$

Si  $M$  est le poids moléculaire, l'équation d'état du gaz s'écrit

$$(3) \quad p = \rho \frac{RT}{m}.$$

$M$  dépend de la coordonnée  $x$ , de même comme les autres quantités :  $p, \rho, T, u$ . Des 3 équations données au-dessus, on déduit une relation entre  $u, u_l, T, T_l, M, M_l$ . La substitution de (3) en (2) entraîne :

$$\rho \left( \frac{RT}{M} + u^2 \right) = \rho_l \left( \frac{RT_l}{M_l} + u_l^2 \right);$$

par division par  $\rho u_l^2$ , et utilisant les abbreviations :

$$(4) \quad \gamma = \frac{RT_l}{M_l u_l^2}; \quad T' = \frac{T}{T_l}; \quad M' = \frac{M}{M_l},$$

on trouve de l'éq. (1) :

$$\gamma \frac{T'}{M'} + \left( \frac{u}{u_l} \right)^2 = \frac{u}{u_l} (\gamma + 1).$$

Ça signifie :

$$(5) \quad \frac{u}{u_l} = \frac{1}{2} \left( 1 + \gamma \pm \sqrt{(1 + \gamma)^2 - 4\gamma \frac{T'}{M'}} \right).$$

Une considération simple nous donne le signe approprié de la racine :

au cas limite  $T \rightarrow T_l$  on doit avoir :  $M \rightarrow M_l, u \rightarrow u_l$ ; mais de la formule (5) il suit pour ce cas :

$$u \rightarrow \frac{u_l}{2}(1 + \gamma \pm |1 - \gamma|).$$

C'est à dire pour  $\gamma > 1$ , il vaut le signe négatif en (5); pour  $\gamma < 1$ , le signe positif.

De (5) on conclut, que pour l'existence d'une flamme stationnaire, il faut que la racine soit réelle; c'est la condition :

$$(1 + \gamma)^2 > 4\gamma \frac{T'}{M'}.$$

Pour notre problème nous avons toujours  $\frac{T'}{M'} > 1$  (voir ce qu'il suit à l'éq. (7)), et par conséquent :

$$(6) \quad \left| 1 + \gamma - \frac{2T'}{M'} \right| > \sqrt{\frac{4T'}{M'} \left( \frac{T'}{M'} - 1 \right)}.$$

Maintenant nous avons à distinguer les deux cas :

$$1. \quad 1 + \gamma > \frac{2T'}{M'},$$

c'est à dire, en vertu de (6) :

$$(7) \quad \gamma > \frac{2T'}{M'} - 1 + 2\sqrt{\frac{T'}{M'} \left( \frac{T'}{M'} - 1 \right)}.$$

On a toujours<sup>1</sup>  $T' > 1, M' < 1$ , et par conséquent  $\frac{T'}{M'} > 1$ ; ça entraîne  $\gamma > 1$  pour le cas mentionné 1. Mais  $\gamma > 1$  signifie que  $u_l < \frac{c_l}{\sqrt{x_l}}$ , si nous introduisons la vitesse  $c$  du son par :  $c^2 = \frac{xRT}{M}$ .

Ainsi on voit que le cas 1. est celui de la combustion, la vitesse de propagation n'ayant que des valeurs relativement petites. Au cas 1. nous avons :

$$(8) \quad u = \frac{u_l}{2} \left( 1 + \gamma - \sqrt{(1 + \gamma)^2 - 4\gamma \frac{T'}{M'}} \right); \quad u_l < \frac{c_l}{\sqrt{x_l}}; \quad \gamma = \frac{c_l^2}{x_l u_l^2}.$$

<sup>1</sup> Les valeurs de  $T, M$  se réfèrent naturellement à un point à droite du point  $T_l, M_l$ .

L'éq. (8) donne la vitesse  $u$  en fonction de  $T/M$ , et de  $u_i, T_i/M_i$ .

L'inégalité (7) doit être valable pour toutes les valeurs  $T', M'$  de la combustion, c'est à dire pour  $T_r, M_r$  aussi. Nous écrivons :

$$(9) \quad T'' = \frac{T_r}{T_i}; \quad M'' = \frac{M_r}{M_i};$$

$T''/M''$  est la valeur maximum de  $T'/M'$ . Comme le coté droit de (7) est une fonction croissante de  $T'/M'$ , la limite inférieure de  $\gamma$  est donnée par :

$$(10) \quad \gamma > \frac{2T''}{M''} - 1 + 2\sqrt{\frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right)}.$$

De (10) nous obtenons :

$$(11) \quad u_i^2 < \frac{c_i^2}{\alpha_i \left( \frac{2T''}{M''} - 1 + 2\sqrt{\frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right)} \right)}, \quad (\text{combustions}).$$

Si l'on se traite de combustions stationnaires,  $u_i$  ne peut dépasser la limite (11).

L'autre cas qui, selon (6), est réalisable, c'est :

$$2. \quad 1 + \gamma < \frac{2T''}{M''},$$

ce qu'entraîne en conséquence de (6) :

$$(12) \quad \gamma < \frac{2T''}{M''} - 1 - 2\sqrt{\frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right)}.$$

Comme  $\frac{T''}{M''} > 1$ , le coté droit de cette inégalité est toujours positif et  $< 1$ , d'où il suit que  $\gamma < 1$ . C'est le cas de la détonation, la vitesse de propagation ayant de grandes valeurs; on a :  $u_i > \frac{c_i}{\sqrt{\alpha_i}}$ . Dans (5), il règne le signe positif

$$(13) \quad u = \frac{u_i}{2} \left( 1 + \gamma + \sqrt{(1 + \gamma)^2 - 4\gamma \frac{T''}{M''}} \right);$$

$$u_i > \frac{c_i}{\sqrt{\alpha_i}}; \quad \gamma = \frac{c_i^2}{\alpha_i u_i^2}.$$

Le coté droit de (12) est une fonction décroissante de  $T''/M''$ . Par

conséquent, la limite supérieure de  $\gamma$  est donnée par  $T_r, M_r$ , et on a :

$$(14) \quad \gamma < \frac{2T''}{M''} - 1 - 2\sqrt{\frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right)}.$$

Ça signifie que :

$$(15) \quad u_i^2 > \frac{c_i^2}{z_i \left( \frac{2T''}{M''} - 1 - 2\sqrt{\frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right)} \right)}, \quad (\text{détonations}).$$

Au cas de détonation stationnaire, la vitesse  $u_i$  est toujours supérieure à la valeur limite, donnée par (15). Nommons  $\underline{U}_D$  cette valeur limite, et  $\bar{U}_V$  la valeur limite donnée par (11); nous voyons que  $\underline{U}_D$  est croissante avec  $\frac{T''}{M''}$ , que  $\bar{U}_V$  au contraire est décroissante. Le domaine «inaccessible» des vitesses, limité par les valeurs limites (11) et (15), s'étend à l'augmentation de  $T''/M''$ . Dans le domaine inaccessible il n'y a pas de propagation stationnaire d'une réaction chimique ou plus généralement, d'une perturbation quelconque.

La vitesse du gaz «consumé», (à droite), en rapport à la partie pas encore inflammée considérée comme en repos, est :

$$(16) \quad u_s = u_r - u_i.$$

Au cas de combustion on a :

$$(17) \quad u_s = \frac{u_i}{2} \left( \gamma - 1 - \sqrt{(1 + \gamma)^2 - 4\gamma \frac{T''}{M''}} \right) > 0.$$

À la valeur limite  $\bar{U}_V$ , il correspond

$$(17b) \quad \bar{u}_s = \bar{U}_V \frac{T''}{M''} \left( \sqrt{1 - \frac{M''}{T''}} + 1 - \frac{M''}{T''} \right);$$

$$\bar{U}_V = \frac{c_i}{\sqrt{z_i} \sqrt{\frac{2T''}{M''} - 1 + 2\sqrt{\frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right)}}.$$

Au cas de détonation on a :  $u_s < 0$ , et :

$$(17c) \quad |u_s| = \frac{u_i}{2} \left( 1 - \gamma - \sqrt{(1 + \gamma)^2 - 4\gamma \frac{T''}{M''}} \right).$$

À la valeur limite  $\underline{U}_D$ , il correspond :

$$(17d) \quad |u_s| = \underline{U}_D \frac{T''}{M''} \left( \sqrt{1 - \frac{M''}{T''}} - \left(1 - \frac{M''}{T''}\right) \right);$$

$$\underline{U}_D = \frac{c_l}{\sqrt{x_l} \sqrt{\sqrt{2T''/M''} - 1 - 2\sqrt{\frac{T''}{M''} \left(\frac{T''}{M''} - 1\right)}}}.$$

Les équations données jusqu'ici tracent les limites du domaine de la propagation stationnaire des flammes, mais elles ne donnent pas la valeur de  $u_l$  même.

Si nous considérons  $T''/M''$  comme donné, les éq. (17b, d) nous donnent les valeurs limites  $\bar{U}_V, \underline{U}_D$ , compatibles avec la conservation de la masse et du moment. En utilisant l'abréviation :

$$(18a) \quad \xi = \frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right) > 0,$$

nous trouvons de (17b, d) :

$$(18b) \quad \frac{U_D^2}{\bar{U}_V^2} = 1 + 8\xi \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{1}{4\xi}} \right).$$

En vertu de  $\xi > 0$ , la fonction (18b) est une fonction monotone croissante de  $\xi$ . Le quotient des deux vitesses limites  $\underline{U}_D$  et  $\bar{U}_V$ , selon (18a, b), ne dépend que du quotient  $\frac{T_r}{T_l} : \frac{M_r}{M_l}$  des températures et des poids moléculaires à gauche et à droite de la perturbation.

En général,  $T''/M''$  est sensiblement plus grand que l'unité, au moins on a  $T''/M'' \approx 3$ ; ainsi on peut simplifier l'éq. (11) à la forme

$$(19a) \quad u_l \leq \bar{U}_V; \quad \bar{U}_V \approx \frac{c_l}{2\sqrt{x_l}} \sqrt{\frac{M''}{T''}} \left( 1 + \frac{M''}{4T''} \right); \quad (\text{cas de combustion}).$$

La vitesse du gaz « consommé », correspondente à la valeur de  $\bar{U}_V$ , est :

$$(19b) \quad \bar{u}_s \approx 2\bar{U}_V \frac{T''}{M''} \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{M''}{T''} \right) \approx \frac{c_r}{\sqrt{x_r}} \left( 1 - \frac{M''}{2T''} \right).$$

Alors, l'éq. (15) devient :

$$(19c) \quad u_l \geq \underline{U}_D; \quad \underline{U}_D \approx \frac{2c_l}{\sqrt{x_l}} \sqrt{\frac{T''}{M''}} \left( 1 - \frac{M''}{4T''} \right) = \frac{2c_r}{\sqrt{x_r}} \left( 1 - \frac{M''}{4T''} \right);$$

(cas de détonation).

À la valeur de  $\underline{U}_D$  il correspond :

$$(19d) \quad |\underline{u}_s| \approx \frac{1}{2} \underline{U}_D \left( 1 - \frac{M''}{4T''} \right) \approx \frac{c_r}{\sqrt{\kappa_r}} \left( 1 - \frac{M''}{2T''} \right).$$

En général,  $\xi$  est sensiblement plus grand que l'unité, au moins on a :  $\xi \approx 6$ , ce qu'entraîne

$$(20) \quad \left( \frac{\underline{U}_D}{\underline{U}_v} \right)^2 \approx 16 \frac{T''}{M''} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right);$$

la valeur de la limite inférieure  $\underline{U}_D$  des vitesses de détonations, surpasse par un facteur de  $4 \frac{T''}{M''} \sqrt{1 - \frac{M''}{T''}}$  la valeur de la limite supérieure  $\bar{U}_v$  des vitesses des combustions — supposant toujours le cas de propagation stationnaire. La valeur de  $T'' = T_r/T_l$  se trouve, à une exactitude de quelques % de la loi de conservation d'énergie, voir §§ 5 et 7 ; la valeur de  $M'' = M_r/M_l$ , en général, ne diffère pas beaucoup de l'unité. En cas que  $T''/M''$  soit  $\geq 3$ , on a :

$$(21) \quad \frac{\underline{U}_D}{\underline{U}_v} \approx 4 \frac{T''}{M''} - 2 = 4 \frac{T_r}{T_l} \cdot \frac{M_l}{M_r} - 2.$$

Dans ce qui suit, on ne parlera que du cas des combustions. Nous transformons la formule (8). Comme  $\gamma$ , en général, est beaucoup plus grand que l'unité (au cas de la combustion de l'ozone on a :  $\gamma \geq 10^3$ ), on peut développer en (8) :

$$(22) \quad u \approx u_l \cdot \frac{T''}{M''} \left( 1 + \frac{\frac{T''}{M''} - 1}{\gamma} \right).$$

Dans la plupart des cas, il suffit :

$$(22a) \quad u \approx u_l \cdot \frac{T''}{M''};$$

pour la combustion de l'ozone, on a toujours  $\frac{T''}{M''} < 20$ .

### 3. LA CONSERVATION D'ENERGIE

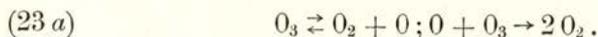
Nous désignons : par  $c_v$  la chaleur spécifique à volume constant, par  $c_p$  la chaleur spécifique à pression constante, par  $\lambda$  la conductibilité thermique, par  $q'$  la chaleur de réaction détachée dans une seule réaction «globale», et calculée par molécule du combustible, par  $Z$  le

nombre des réactions «globales», calculé par  $\text{cm}^3$  et par sec. Le mot réaction globale indique la réaction écrite avec les produits de la réaction à droite et les produits initiaux à gauche, sans tenir compte des produits intermédiaires. Par exemple, au cas de la combustion de l'ozone, nous considérons comme réaction globale la réaction :



sans tenir compte des particules  $\text{O}$  qui apparaissent et disparaissent durant la réaction, étant des produits intermédiaires. Dans ce cas,  $q'$  est la chaleur détachée dans la réaction (23), et calculée par molécule de  $\text{O}_3$ .

En réalité, à des températures basses on aura décomposition de l'ozone en  $\text{O}_2$  et  $\text{O}$ ; cette décomposition est proportionnelle au nombre des molécules de  $\text{O}_3$ . À des températures plus élevées, dans la partie du croisement rapide de la température, la réaction entre  $\text{O}_3$  et  $\text{O}$  pliera son rôle. Cette réaction est proportionnelle aux nombres des particules de  $\text{O}_3$  et de  $\text{O}$ . Utilisant la réaction (23), nous avons proportionnalité de  $Z$  au carré du nombre des particules de  $\text{O}_3$  (§ 4), et proportionnalité au facteur de  $e^{-E/kT}$ . Pour  $T \approx T_l$ , l'exponent a des valeurs de l'ordre de grandeur  $-30$ ; pour  $T \approx T_r$  il a des valeurs de l'ordre  $-5$ . Le nombre des réactions  $Z$  est une fonction rapidement croissante de  $T$ , quand on vient des températures basses, mais à des températures élevées on a une décroissance de  $Z$  aussi rapide parce que le nombre des molécules de  $\text{O}_3$  se diminue rapidement à cause de la probabilité croissante de réaction. Dans ces circonstances, le nombre des particules de  $\text{O}_3$ , dans son ordre de grandeur, est égal au nombre des particules  $\text{O}$ . Ça veut dire que notre idéalisation donnera des résultats comme que si nous aurions utilisé le système plus compliqué de réactions :



D'autre côté, le facteur  $e^{-E/kT}$  détermine le nombre  $Z$  aux basses températures d'une manière si prévalente — il est cause de la croissance rapide de  $Z$  avec  $T$  — qu'il n'importe pas grande chose, si le facteur de  $e^{-E/kT}$  soit le carré du nombre des particules de  $\text{O}_3$  ou une fonction plus compliquée.

Il est une autre simplification essentielle de notre calcul que nous n'avons pas affaire directement avec la diffusion de laquelle nous tenons compte par un choix convenable de  $E$ .

Les effets de la diffusion sont: 1°. De la zone à haute température, il y a diffusion de particules, surtout des particules actives; au cas

de la combustion de l'ozone ce sont des particules 0, au cas de la combustion des hydrocarbures ce sont des atomes libres et des «radicaux». Ces particules causent des réactions supplémentaires dans la partie pas encore enflammée. Cela signifie que formellement l'énergie d'activation moyenne par molécule semble être diminuée comparée à un calcul qui tiendrait compte direct de la diffusion. 2°. De la zone à basse température, on a diffusion des particules vers la flamme; le nombre  $Z$  est ainsi augmenté par l'augmentation des particules disponibles à la réaction. Cela fait croître le facteur de  $e^{-E/kT}$ , avec l'effet d'un changement au sens de notre hypothèse qui donne proportionnalité au carré des molécules du combustible. 3°. Par le phénomène cité sous n° 1°, la température dans la partie à gauche est augmentée, par le phénomène 2°, pendant que la température de la flamme ne sera pas changée notablement parceque les particules en question, avant leur réaction chimique, causeront un abaissement de température. Les températures  $T_r$ ,  $T_i$  ne sont pas touchées par ces phénomènes parceque  $T_i$  est la température du gaz «frais», et  $T_r$  est déterminé par la conservation d'énergie, irrespectif de la valeur de  $E$  (§ 5), la loi d'énergie contenant la chaleur de réaction, pas la chaleur d'activation. Ainsi on voit, que l'effet de la diffusion est d'étendre le domaine de la croissance de la température. Comme le caractère de la variation de  $T$  est déterminé essentiellement par le facteur  $e^{-E/kT}$  (§ 11), la diminution de  $E$  entraîne un élargissement du domaine de croissance de la température.

Ainsi on peut s'attendre que notre idéalisation du mécanisme des réactions, malgré sa simplification considérable, pourra décrire, qualitativement et en certain degré aussi quantitativement, les propriétés essentielles de la combustion. Les résultats de notre calcul sont une vérification de cette conjecture, on le voit de la comparaison aux dates expérimentaux de la combustion de l'ozone (§ 10). Nous déterminerons  $E$  d'une seule valeur mesurée de  $u_i$ . En cas des réactions plus compliquées on aurait à distinguer plusieurs valeurs de  $E$ , aurait-on l'intention d'entreprendre un calcul exact. Dans notre idéalisation, qui embrasse toutes les réactions dans une seule, il n'y a qu'une valeur seule de  $E$ . Dans la plupart des cas, on connaît des mesures une seule valeur de  $E$ , justement l'énergie d'activation «globale» qui correspond à la réaction globale, et qui correspond parfaitement à notre simplification. Cette valeur «globale» de  $E$ , en général, on la connaît à une exactitude si pauvre qu'il ne semble pas sensible d'essayer un calcul de la diminution formale de  $E$  qui au principe serait nécessaire selon le phénomène 1° cité plus haut. Dans ce cas, on est *forcé* de calculer  $E$  d'une valeur mesurée de la vitesse  $u_i$  de propagation de la combustion

— si on dispose des mesures de  $u$ . Si on ne dispose pas de telles mesures, on utilisera la valeur globale de  $E$  pour en déduire les valeurs théoriques de  $u_i$ . Si notre théorie est raisonnable, les valeurs de  $u$  doivent être de l'ordre de grandeur des valeurs qu'on s'attend d'autres dates expérimentales. Dans un travail à suivre, on appliquera notre méthode à la combustion des hydrocarbures (tenu compte de quelques changements introduits par le caractère différent du problème).

Si nous négligeons la friction, la loi de conservation de l'énergie s'écrit en forme différentielle comme suit :

$$(24) \quad \frac{d}{dx} \left[ \varphi u \left( \int_{T_0}^T c_v dT + \frac{u^2}{2} \right) + pu \right] = \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + rq' Z.$$

Ici  $r$  est le nombre des molécules du combustible — en cas de la combustion de l'ozone ce sont les molécules de  $O_3$  — qui disparaissent dans une seule réaction. Par intégration de (24) on déduit, en tenant compte de (1), (3) :

$$(25) \quad \varphi_l u_l \left[ \int_{T_l}^T c_v dT + \frac{u^2 - u_l^2}{2} + \frac{RT}{M} - \frac{RT_l}{M_l} \right] = \\ = \lambda \frac{dT}{dx} - \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)_{T=T_l} + rq' \int_{T_l}^T Z dx.$$

$c_v$  est fonction de  $T$  aussi par médiation de la composition de la mixture gazeuse.

#### 4. LE NOMBRE $Z$ DES REACTIONS

Nous nous bornons au cas d'une réaction entre deux espèces  $\alpha$  et  $\beta$  de molécules, soient  $n_\alpha, n_\beta$  les nombres par  $\text{cm}^3$  des molécules,  $m_\alpha, m_\beta$  les masses des molécules. Nous nommerons  $m_{\text{rel}}$  la masse «résultante» :

$$(26) \quad m_{\text{rel}} = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}.$$

Soient  $a_\alpha, a_\beta$  les rayons moléculaires. Pour la réaction, il est d'importance décisive la partie  $E_{||}$  de l'énergie cinétique relative, qui représente le mouvement en direction de la ligne joignant les centres des deux molécules. Nous supposons que seulement ces collisions peuvent causer une réaction pour lesquelles  $E_{||}$  soit supérieure à l'énergie  $E$

d'activation. Une calcul simple nous donne au cas de *deux sortes inégales*  $\alpha, \beta$  de molécules :

$$(27) \quad Z = 2(a_\alpha + a_\beta)^2 n_\alpha n_\beta \sqrt{\frac{2\pi kT}{m_{\text{rel}}}} \cdot e^{-E/(kT)}.$$

Pour la combustion de l'ozone, il s'agit, en conséquence du type simplifié (23) de réaction, de réaction entre deux sortes *égales* de molécules : Appelons  $n$  le nombre de particules par  $\text{cm}^3$ , et  $m$  la masse moléculaire ; alors, en place de (27), nous avons pour des *molécules égales* :

$$(28) \quad Z = 2(2a)^2 n^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \cdot e^{-E/(kT)}.$$

## 5. REACTIONS ENTRE DEUX ESPECES EGALES DE PARTICULES. DEDUCTION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE FONDAMENTAL. (47)

Désormais, il se traitera seulement de réactions entre deux espèces égales de molécules. Soit la réaction :



ici  $A$  désigne l'espèce d'atomes,  $A_{r'}$ ,  $A_{s'}$ , sont les symboles de molécules. On a :

$$(30) \quad 2r' = ss'.$$

Appelons  $n_1$  le nombre par  $\text{cm}^3$  des molécules  $A_{r'}$  du combustible,  $n_2$  le nombre par  $\text{cm}^3$  des molécules  $A_{s'}$ .

Considérons une lame d'épaisseur  $dx$  de la flamme. Les particules  $A_{r'}$  qui entrent à gauche par seconde et  $\text{cm}^2$ , ne sortiront pas toutes du côté droit de la lame parce que part d'elles disparaîtra en vertu de la réaction. Ils disparaissent 2 particules  $A_{r'}$  par réaction ce qu'entraîne pour un domaine d'épaisseur  $dx$  et d'une surface d'un  $\text{cm}^2$  orientée parallèle au plan  $yz$  :

$$(31) \quad (n_1 u)_{(x)} = (n_1 u)_{(x+dx)} + 2Z dx \cdot 1 ;$$

ici on a désigné par  $Z$  le nombre des réactions (29) par  $\text{cm}^3$  et par sec. Le nombre  $Z$  est donné par (28), si dans dite équation on remplace  $n$  par  $n_1$ , et  $m$  par  $m_1$ . De (31) on tire :

$$(31 a) \quad - \frac{d(n_1 u)}{dx} = 2Z.$$

On voit ainsi qu'on peut évaluer l'intégrale à la droite de (25) ce

qu'entraîne pour la loi de conservation de l'énergie (compte tenu du fait que  $r=2$ ):

$$(32) \quad \rho_l u_l \left[ \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{u^2 - u_l^2}{2} + \frac{RT}{M} - \frac{RT_l}{M_l} \right] = \\ = \lambda \frac{dT}{dx} - \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)_{T=T_l} - q' (n_1 u - n_{1l} u_l).$$

Ici  $n_{1l}$  est la valeur de  $n_1$  pour  $T=T_l$ .

En appliquant (32) au cas  $T=T_r$ , on déduit une relation donnant  $u_l^2$  en fonction de  $M_r, M_l, T_r, T_l$ ; mais nous montrerons que c'est une relation formelle seulement, inutile pour le calcul de  $u_l^2$ . Pour  $T=T_r$  on a  $\frac{dT}{dx} = 0$ , parceque la température est constante dans la zone à droite; en outre,  $n_{1r}=0$ , en conséquence de notre assumption que dans la flamme la réaction soit complète. L'expression  $\left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)_{T=T_r}$  peut être négligée par raison de la croissance presque insensible de la température dans la zone gauche, le calcul de  $\left( \frac{dT}{dx} \right)_{T=T_l}$  pour la combustion de l'ozone en donne un exemple (§ 6). Ainsi on obtient:

$$(33) \quad \rho_l \left[ \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{u_r^2 - u_l^2}{2} + \frac{RT_r}{M_r} - \frac{RT_l}{M_l} \right] = q' n_{1l}.$$

Cette équation est valable pour des combustions quelconques<sup>1</sup>, si on remplace l'expression à la droite par: chaleur de réaction par molécule du combustible, multiplié par le nombre  $n_{1l}$  des molécules du combustible qui se trouvent dans le  $\text{cm}^3$  de la zone pas encore enflammée. On peut transformer le quotient  $q' n_{1l}/\rho_l$ ; on a

$$(34) \quad n_{1l} = \frac{p_{1l}}{kT_l},$$

où  $p_{1l}$  est la pression partielle du combustible dans la zone pas encore enflammée. Ça donne:

$$\frac{q' n_{1l}}{\rho_l} = \frac{p_{1l} L_{q'}}{p_l M_l};$$

<sup>1</sup> Au cas de surplus d'air.

$L$  est le nombre de Loschmidt. Nous introduisons la désignation :

$$(35) \quad Lq' = Q',$$

où  $Q'$  est la chaleur de réaction par mole du combustible, libérée dans la réaction «globale».  $p_u/p_l$  est égal au quotient entre le nombre de moles du combustible et le nombre total de moles, les deux nombres calculés pour la zone pas encore enflammée, plus exactement : calculés pour  $T=T_l$ . En vertu de (8), on peut exprimer  $u_r$  par  $u_l, T_l/M_l, T_r/M_r$ , ce qui donne :

$$(36) \quad \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{u_l^2 (1+\gamma)^2}{4} \left[ 1 - \frac{2\gamma T''}{(1+\gamma)^2 M''} - \sqrt{1 - \frac{4\gamma T''}{(1+\gamma)^2 M''}} - \frac{2}{(1+\gamma)^2} \right] + \frac{RT_l}{M_l} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right) = \frac{Q' p_u}{M_l p_l};$$

$$\gamma \equiv \frac{RT_l}{M_l u_l^2}; \quad T'' \equiv \frac{T_r}{T_l}; \quad M'' \equiv \frac{M_r}{M_l}.$$

(36) est l'équation pour le calcul de  $u_l$  que nous avons annoncé.

Nous nous bornons à traiter le cas  $\gamma \gg 1$  qui est le plus fréquent ; dans (22), il suffit alors garder le premier membre seul. Ainsi nous avons :

$$(37) \quad \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{u_l^2}{2} \left[ \left( \frac{T''}{M''} \right)^2 - 1 \right] + \frac{RT_l}{M_l} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right) = \frac{Q' p_u}{M_l p_l}.$$

De (37), on pourrait avoir l'impression qu'on puisse calculer  $u_l$  d'une manière très simple, en fonction de  $T_r, T_l, M_r, M_l, Q', p_u/p_l$ . Mais il faut tenir en compte, que pour ce but, il faudrait savoir la valeur de  $c_v$  pour toutes les températures entre  $T_l$  et  $T_r$ , ce qu'exigerait la connaissance de la composition de la mixture enflammée pour toutes les températures en considération. D'autre part, ça ne semble pas être une difficulté sérieuse, parceque pour les combustions de mélanges de combustibles avec air qui sont d'importance pour la technique, la partie d'air est de telle sorte prépondérante que  $c_v$  résulte pratiquement identique à la chaleur spécifique de l'air ; naturellement, le cas de la combustion de l'ozone est une exception. Mais la difficulté que s'oppose à l'application de (37) au calcul de la vitesse de propagation des flammes, c'est le fait que le second membre (contenant  $u_l^2$ ) est beaucoup plus petit que les autres membres à gauche de l'équation (37). Pour la combustion de l'ozone on a, en unités CGS :

Moyen  $\bar{c}_v$  de  $c_v \approx 5 \cdot 10^6$ ;  $T_r \approx 1500^{\circ} K$ ;  $T_l \approx 300^{\circ} K$ ;  $M_l \approx 40$ ;  $M_r = 32$ ;  $u_l \approx 150$ , d'où il suit:

$$\frac{u_l^2}{2} \left[ \left( \frac{T''}{M''} \right)^2 - 1 \right] : \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{RT_l}{M_l} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right) \approx 5 \cdot 10^{-5}.$$

C'est à dire: pour le calcul de  $u_l$  à partir de (36) ou de (37), il faudrait connaître les valeurs de  $T_r$ ,  $T_l$ , ... avec une exactitude beaucoup plus grande que la précision des mesures. C'était pour cette raison que nous avons nommé formelles les relations annoncées, (36) ou (37).

Les équations (36), (37) se simplifient maintenant à l'équation:

$$(38) \quad \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{RT_l}{M_l} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right) = \frac{Q p_u}{M_l p_l}.$$

De même comme (33), l'équation (38) vaut pour des combustions quelconques<sup>1</sup>; alors  $Q$  est la chaleur de réaction par mole du combustible,  $p_u$  la pression partielle du combustible dans la zone pas encore enflammée,  $M_l$  et  $p_l$  poids moléculaire et pression totale dans la zone pas encore enflammée.

De (38), on peut déduire la chaleur de réaction  $Q$  par mole de combustible, ou la composition initiale  $p_u/p_l$  de la mixture gazeuse, ou  $T_r$  ou  $\bar{c}_v$ , sous condition qu'on connaisse les autres grandeurs de l'équation mentionnée. En (38) la vélocité de propagation de la flamme a disparu; nous la déduirons d'autres relations.

Pour le calcul approximatif de  $T_r$  nous posons:

$$(39) \quad c_v = \frac{f}{2} \cdot \frac{R}{M},$$

ou  $f$  est le nombre des degrés de liberté par molécule. Ainsi nous pouvons écrire:

$$(40) \quad c_v \approx \frac{f_l}{2} \frac{R}{M_l} + \frac{(f - f_l)}{2} \cdot \frac{R}{M_l};$$

il suit:

$$(41) \quad \int_{T_l}^{T_r} c_v dT \approx \frac{f_l}{2} \cdot \frac{RT_l}{M_l} (T'' - 1) + \frac{R}{2M_l} \int_{T_l}^{T_r} (f - f_l) dT \approx \\ \approx \frac{RT_l}{2M_l} (T'' - 1) (f_l + \overline{\Delta f_r}),$$

<sup>1</sup> Au cas de surplus d'air.

où

$$(42) \quad \overline{\Delta f_r} (T'' - 1) T_l \equiv \int_{T_l}^{T_r} (f - f_l) dT.$$

$\overline{\Delta f_r}$  est une valeur moyenne de l'augmentation en nombre de degrés de liberté moléculaires qui de son côté est une conséquence de l'augmentation de température entre  $T_l$  et  $T_r$ . Pour les membres à gauche de (38) on trouve ainsi :

$$\begin{aligned} & \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{RT_l}{M_l} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right) \approx \\ & \approx \frac{RT_l}{M_l} (T'' - 1) \left[ \frac{f_l + 2 + \overline{\Delta f_r}}{2} + \frac{\frac{1}{M''} - 1}{1 - \frac{1}{T''}} \right]. \end{aligned}$$

Par l'aide de la relation :  $\frac{R}{M_l} \frac{(f_l + 2)}{2} = c_{pl}$ , il suit :

$$(43) \quad \begin{aligned} & \int_{T_l}^{T_r} c_v dT + \frac{RT_l}{M_l} \left( \frac{T''}{M''} - 1 \right) \approx \\ & \approx c_{pl} T_l (T'' - 1) \left[ 1 + \frac{\overline{\Delta f_r}}{f_l + 2} + \frac{2 \left( \frac{1}{M''} - 1 \right)}{(f_l + 2) \left( 1 - \frac{1}{T''} \right)} \right]; \end{aligned}$$

le dernier membre dans la parenthèse à droite est, en général plus petit de 0,05; on le pourra négliger. D'autre part,  $\overline{\Delta f_r} / (f_l + 2)$  a l'ordre de grandeur de 0,3. Si on définit comme moyen de  $c_p$  :

$$(44) \quad \overline{c_{pr}} = c_{pl} \left( 1 + \frac{\overline{\Delta f_r}}{f_l + 2} \right)$$

il résulte l'équation cherchée pour le calcul de  $T_r$  :

$$(45) \quad T'' \equiv \frac{T_r}{T_l} \approx 1 + \frac{Q' p_{li}}{p_l \overline{c_{pr}} M_l T_l}.$$

Nous nous servons de (45) pour le but de simplifications.

De (31 a) et de (32) on obtient une équation différentielle pour  $n_1 u$  en fonction de  $T$ . Il suit de l'appréciation donnée quelques lignes devant de l'équation (38), que pour des vitesses  $u_l$  de l'ordre de

grandeur de quelques mètres par seconde, on peut négliger en (32) le membre contenant  $u^2 - u_l^2$  en comparaison aux autres membres de la parenthèse. C'est seulement pour des températures  $T \approx 10^5 \cdot T_l$ , que ce membre atteindrait l'ordre de grandeur des autres deux membres. Ainsi il vient de (32):

$$(46) \quad dx = \frac{\lambda dT}{\varrho_l u_l \left[ \int_{T_l}^T c_v dT + \frac{RT}{M} - \frac{RT_l}{M_l} \right] + q'(n_1 u - n_{1l} u_l) + \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)_{T=T_l}}$$

et de (31 a) et (28):

$$(47) \quad -\frac{d(n_1 u)}{dT} = \frac{4\lambda(2a_1)^2 n_1^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_1}} e^{-E/(kT)}}{\varrho_l u_l \left[ \int_{T_l}^T c_v dT + \frac{RT}{M} - \frac{RT_l}{M_l} \right] + q'(n_1 u - n_{1l} u_l) + \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)_{T=T_l}}$$

Nous transformerons cette équation différentielle de sorte qu'elle contienne comme variables seulement  $n_1$  et  $T$ , et  $u_l$  comme paramètre inconnu.  $u_l$  est fixé par les conditions:  $n_1 = n_{1l}$  pour  $T = T_l$ ,  $n_1 = n_{1r}$  pour  $T = T_r$ . Le problème est: déterminer  $u_l$  en fonction des autres grandeurs.

## 6. DETERMINATION DE $\frac{dT}{dx}$ POUR $T = T_l$ .

L'équation (31 a) nous montre que dans la région  $T \approx T_l$  il n'y a pas d'état indépendant de  $x$ ; il n'est pas possible avoir à la fois  $\frac{dn_1}{dx} = 0$ ,  $\frac{du}{dx} = 0$ , parceque selon (28),  $Z \neq 0$  pour  $T = T_l$ . De (24) il suit en vertu de l'équation d'état des gaz:

$$(48) \quad \varrho_l u_l \left[ c_v \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} + \frac{R}{M_2} \left( M \frac{dT}{dx} - T \frac{dM}{dx} \right) \right] = \frac{d\lambda}{dT} \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 + \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + 2q'Z.$$

Cela montre, qu'alors il n'est pas aussi possible avoir à la fois la valeur zéro pour  $dT/dx$ ,  $d^2 T/dx^2$ ,  $dn/dx$ ,  $dM/dx$ . En effet, pour  $T = T_l$  on n'a pas d'équilibre thermique; il y a, même à ces températures basses, des réactions  $2O_3 \rightarrow 3O_2$ , bienque leur nombre soit très

petit en comparaison au nombre de collisions. La réaction inverse  $3O_2 \rightarrow 2O_3$ , la pouvons négliger, comme nous l'avons négligé déjà dans nos équations. Elle donnerait le nombre des molécules  $O_3$  qui à la température  $T_l$  existent en équilibre thermique avec la quantité donnée de  $O_2$ . Mais ce nombre est très petit en comparaison à la quantité de  $O_3$  qui se trouve dans la mixture donnée avant la combustion.

C'est à dire, la composition donnée de la mixture, ce n'est pas du tout la composition qui correspondrait à la loi de Guldberg et Waage. Aussi à la température  $T_r$  nous pouvons négliger la réaction  $O_2 \rightarrow O_3$ . Le nombre des molécules  $O_3$ , qui existent en équilibre thermique avec les molécules de  $O_2$  à la température élevée de  $T_r$ , est assez plus grand, il est vrai, que le nombre correspondant à la température  $T_l$  duquel nous avons parlé audessus, mais il est désappréciable en regard de la quantité de  $O_3$  qui se trouve dans la mixture avant la combustion.

Ainsi nous avons pour  $T=T_r$  la condition  $n_1(T_r) \equiv n_{1r} = 0$ , ce qu'en traîne  $Z=0$ ,  $\left(\frac{dM}{dx}\right)_r = 0$ , et en vertu de (31 a) :  $\left(\frac{du}{dx}\right)_r = 0$ .

(48) la temperature est indépendante de  $x$ , dans la région  $T=T_r$ . Dans la zone à droite de flamme, nous avons partout les mêmes valeurs des variables. Dans la flamme, les variables ont une dépendance très prononcée de la coordonnée  $x$ , à gauche de la flamme, il y a aussi de variation des variables, comme nous avons vu; mais nous vérifierons par calcul direct que la variation est très petite si la temperature  $T'$  est assez basse, ce qu'on pourrait prévoir sans calcul.

La forme de  $Z$  déjà nous en peut donner une indication. La fonction  $e^{-E/(kT)}$  est d'une variabilité enorme entre  $T_l$  et  $T_r$ ; comme  $E/k$  est de l'ordre  $10^4$  °K, l'exponent change de  $-30$  pour  $T_l \approx 300$  °K à  $-5$  pour  $T_r \approx 2000$  °K. Par conséquent, le nombre de réactions est énormément plus petit pour  $T=T_l$  que pour les températures de la flamme. On tire de cela la conclusion que les autres grandeurs seront de même beaucoup moins variables dans la région pas encore enflammée de ce qu'elles le sont dans la flamme.

Pour l'évaluation de (48) il faut avoir  $dM/dx$  et  $\frac{du}{dx}$ . On a :

$$(49) \quad M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = M_2 + \frac{p_1 (M_1 - M_2)}{p};$$

et en raison de (2) et (1) :

$$(50) \quad p = p_l + p_l u_l^2 \left(1 - \frac{u}{u_l}\right) = p_l \left[1 + k_l \left(\frac{u_l}{c_l}\right)^2 \left(1 - \frac{u}{u_l}\right)\right].$$

Il suit de (22 a) que

$$\frac{u}{u_l} \approx \frac{TM_l}{T_l M};$$

par conséquent,  $\frac{u}{u_l}$  ne surpasse pas l'ordre de 10; d'autre part, pour la combustion de l'ozone,  $\frac{u_l}{c_l}$  est de l'ordre de  $10^{-2}$ . Ainsi nous pouvons écrire :

$$(51) \quad M \approx M_2 + \frac{n_1 k T (M_1 - M_2)}{p_l};$$

c'est une relation de laquelle nous ferons usage plus loin.

Pour la différentiation de  $M$  par rapport de  $x$ , nous partirons de l'expression exacte de  $M$ . Introduisons l'abréviation :

$$(52) \quad \alpha = \frac{1}{\gamma} = k_l \left( \frac{u_l}{c_l} \right)^2;$$

on a :  $\alpha \ll 1$ . Nous obtenons de (49), (50) :

$$(53) \quad \frac{dM}{dx} = \frac{n_1 k T (M_1 - M_2)}{p_l} \left[ \frac{dn_1}{dx} \cdot \frac{1}{n_1} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{\alpha}{u_l} \frac{du}{dx} \right].$$

Selon (31 a), il existe une connexion entre  $\frac{dn_1}{dx}$ ,  $\frac{du}{dx}$  :

$$\frac{dn_1}{dx} u + n_1 \frac{du}{dx} = -2Z.$$

En exprimant  $\frac{dn_1}{dx}$  par  $\frac{du}{dx}$ , nous obtenons pour la parenthèse grande de (53) :

$$\left[ \right] \approx \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{\left( 2Z + n_1 \frac{du}{dx} \right)}{n_1 u};$$

nous avons de plus :

$$(54) \quad \frac{du}{dx} \approx \frac{u_l M_l}{T_l} \left( \frac{dT}{dx} \cdot \frac{1}{M} - \frac{T}{M_2} \cdot \frac{dM}{dx} \right);$$

les autres membres, qui selon (22) s'y ajouteraient, les pouvons négliger comme on voit en différentiant membre par membre.

En observant (22 a), on trouve de (53) :

$$\frac{dM}{dx} \approx - \frac{n_1 k (M_1 - M_2) T_1 M}{p_l u_l M_l} \left[ \frac{2Z}{n_1} - \frac{u}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{u_l M_l}{T_l} \left( \frac{dT}{dx} \frac{1}{M} - \frac{T}{M_2} \frac{dM}{dx} \right) \right].$$

En conséquence de (22 a), les deux expressions contenant  $\frac{dT}{dx}$  se détruisent. Il reste (cf. (51)) :

$$(55) \quad \frac{dM}{dx} \left[ 1 - \frac{n_1 k T (M_1 - M_2)}{p_l M} \right] \approx \frac{dM}{dx} \frac{M_2}{M} = - \frac{k T_l (M_1 - M_2) M \cdot 2Z}{p_l u_l M_l}$$

à cause de  $M_1 > M_2$ , on a toujours  $\frac{dM}{dx} < 0$ . Maintenant nous pouvons former  $\frac{du}{dx}$ ; il suit de (54) :

$$(56) \quad \frac{du}{dx} \approx \frac{u_l M_l}{T_l M} \left[ \frac{dT}{dx} + \frac{k T T_l (M_1 - M_2) M}{M_2 p_l u_l M_l} \cdot 2Z \right].$$

C'est à dire :  $u$  est une fonction croissante vers la droite, et par conséquent,  $u > 0$  partout. De (31 a), on tire ainsi que  $dn_1/dx < 0$  partout.

Pour des gaz, la conductibilité thermique  $\lambda$  est proportionnelle à  $\sqrt{T}$ ; nous écrivons :

$$(57) \quad \lambda = \lambda_0 \sqrt{T}.$$

Par substitution des expressions de  $dM/dx$ ,  $du/dx$  dans (48), nous obtenons :

$$(58) \quad p_l u_l \left[ c_p \frac{dT}{dx} + \frac{u_l^2 T M_l^2}{T_l^2 M^2} \left( \frac{dT}{dx} + \frac{k T T_l (M_1 - M_2) M}{M_2 M_l p_l u_l} \cdot 2Z \right) + \frac{k T k T_l (M_1 - M_2)}{p_l u_l M_l M_2} \cdot 2Z \right] = \frac{\lambda_0}{2\sqrt{T}} \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 + \lambda_0 \sqrt{T} \frac{d^2 T}{dx^2} + 2q' Z.$$

Ici les membres originant en  $u \frac{du}{dx}$ , c'est à dire en la variation de l'énergie cinétique, nous les pouvons négliger en regard des autres dans la parenthèse [], parceque :

$$\frac{u_l^2 T M_l^2}{T_l^2 M^2 c_p} \approx \frac{u_l^2 T M_l^2}{T_l^2 M \cdot 8R} = \frac{T}{T_l} \cdot \frac{M}{M_l} \cdot \frac{\alpha}{8};$$

et :

$$\frac{u_l^2 T M_l^2 k T T_l (M_1 - M_2)}{T_l^2 M M_2 M_l p_l u_l} \cdot \frac{p_l u_l M_l M_2}{RT k T_l (M_1 - M_2)} = \alpha \cdot \frac{M_l T}{M T_l}.$$

Tenant compte de (51), on trouve :

$$(59) \quad \rho_l u_l \left[ c_p \frac{dT}{dx} + \frac{2Z}{n_1} \cdot \frac{RT_l}{u_l M_l} \left( \frac{M}{M_2} - 1 \right) \right] = \frac{\lambda_0}{2\sqrt{T}} \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 + \lambda_0 \sqrt{T} \frac{d^2 T}{dx^2} + 2q' Z.$$

Nous écrivons cette équation pour  $T=T_l$ , la lettre caractérisera les valeurs des variables prises au point  $T=T_l$ . Les dérivées  $dT/dx$ ,  $d^2 T/dx^2$  seront indiquées par  $T_x, T_{xx}$ . Ainsi il suit de (59):

$$(60) \quad \rho_l u_l c_{pl} T_{xl} = \frac{\lambda_0}{2\sqrt{T_l}} T_{xl}^2 + \lambda_0 \sqrt{T_l} T_{xxl} + 2Z_l \left[ q' - \frac{\rho_l RT_l}{n_{1l} M_l} \left( \frac{M_l}{M_2} - 1 \right) \right];$$

(51) entraîne:

$$\frac{\rho_l RT_l}{n_{1l} M_l} \left( \frac{M_l}{M_2} - 1 \right) = k T_l \left( \frac{M_l}{M_2} - 1 \right),$$

une expression qui est de l'ordre de grandeur de  $k T_l$ , pour la combustion de l'ozone elle est égale à  $\frac{1}{2} k T_l$ . Ça veut dire que cette expression est beaucoup plus petite en valeur que  $q'$ , parceque l'énergie cinétique moyenne par molécule est beaucoup plus petite que la chaleur de réaction par molécule. Par conséquent, (60) se simplifie à:

$$(61) \quad \rho_l u_l c_{pl} T_{xl} = \frac{\lambda_0}{2\sqrt{T_l}} T_{xl}^2 + \lambda_0 \sqrt{T_l} T_{xxl} + 2Z_l q'.$$

Comme idéalisation raisonnable de la situation dans la mixture pas encore enflammée, nous pouvons considérer l'hypothèse<sup>1</sup>:

$$(62) \quad T_{xxl} = 0;$$

elle signifie l'hypothèse de variation linéaire de la température dans la région près de  $T=T_l$ . Nous montrerons que  $T_{xl}$  résulte très petit, et que  $T_{xx}, T_x$  restent petits dans toute la région  $T < T_l$ . Nous apprécions l'ordre de grandeur en CGS:

$$\rho_l \approx 10^{-3}; \quad u_l \approx 2 \cdot 10^2; \quad c_{pl} \approx \frac{4 \cdot 8,3 \cdot 10^7}{40}; \quad \lambda_0 \approx 1,5 \cdot 10^2;$$

$$T_l \approx 300; \quad n_{1l} = \frac{p_{1l}}{k T_l} = \frac{p_l}{(m^* + 1) k T_l},$$

si nous introduisons l'abréviation:

<sup>1</sup> Elle est équivalente à l'hypothèse qu'on puisse négliger l'expression contenant  $T_{xxl}$  en regard du membre à gauche de (61); voir les valeurs numériques données au-dessous.

$$(63) \quad m^* = \frac{n_{2l}}{n_{1l}};$$

elle caractérise la mixture avant combustion; au cas de la combustion de l'ozone,  $m^*$  est égal au quotient des nombres molaires  $O_2/O_3$ , c'est à dire

$$n_{1l} \approx \frac{10^6}{2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2} \approx 1,2 \cdot 10^{19};$$

$$m_1 = 48 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24}; \quad 2 a_1 \approx 3 \cdot 10^{-8}.$$

Nous posons  $E/k \approx 1,1 \cdot 10^4$ , voir § 9. Ça donne :

$$\frac{E}{kT_l} \approx \frac{1,1 \cdot 10^4}{3 \cdot 10^2} \approx 37; \quad q' \approx 2,35 \cdot 10^{-12}.$$

On tire de cela :

$$2Z_l q' \approx 4,9 \cdot 10^{-16} \cdot 1,2^2 \cdot 10^{38} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2}{48 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24}}}$$

$$\cdot e^{-37} \cdot 2,75 \cdot 10^{-12} \approx 4,3; \quad \rho_l u_l c_{pl} \approx 1,7 \cdot 10^6; \quad \frac{\lambda_0}{2\sqrt{T_l}} \approx 4.$$

Pour  $Z_l \rightarrow 0$ , il doit résulter  $T_{xl} \rightarrow 0$ : si on n'a pas de réaction, il n'y a pas de variation de température. Ainsi on trouve des ordres de grandeur :

$$(64) \quad T_{xl} \approx \frac{2Z_l q'}{\rho_l u_l c_{pl}}.$$

L'expression contenant  $Z_{xl}^2$  est par le facteur  $6 \cdot 10^{-12}$  plus petite que l'expression contenant  $T_{xl}$ , ce qui signifie qu'on la peut négliger. L'ordre de grandeur de  $T_{xl}$  est de  $2,5 \cdot 10^{-6}$ .

Maintenant nous pouvons calculer les autres dérivées; nous trouvons de (55):  $M_{xl} \approx -8 \cdot 10^{-9}$ ; de (56):  $u_{xl} \approx 1,7 \cdot 10^{-6}$ ; de (31 a):  $n_{1xl} \approx -1,1 \cdot 10^{11}$ . Nous formons les dérivées logarithmiques :

$$\frac{M_{xl}}{M_l} \approx -2 \cdot 10^{-10}; \quad \frac{u_{xl}}{u_l} \approx 8 \cdot 10^{-9}; \quad \frac{n_{1xl}}{n_{1l}} \approx -9 \cdot 10^{-9}; \quad \frac{T_{xl}}{T_l} \approx 8 \cdot 10^{-9}.$$

De (28) nous avons:  $\frac{Z_{xl}}{Z} \approx 2,8 \cdot 10^{-7}$ . Ça veut dire que toutes les gran-

deurs contenues dans les équations sont d'une variabilité très petite, dans la région  $T \approx T_l$ ; on conclue de (59) que cela vaut aussi dans la région  $T < T_l$ . Les conditions sont, dans la région  $T \lesssim T_l$ , presque indépendantes de la coordonnée  $x$ .

## 7. TRANSFORMATION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE (47).

Considérons l'expression

$$(65) \quad \int_{T_l}^T c_v dT + R \left( \frac{T}{M} - \frac{T_l}{M_l} \right),$$

qui apparaît dans le dénominateur à droite de (47). Utilisant les abbréviations (cf. (39)-(44)):

$$(66) \quad \bar{c}_p \equiv c_{pl} \left( 1 + \frac{\bar{\Delta}f}{f_l + 2} \right); \quad \bar{\Delta}f \cdot (T - T_l) \equiv \int_{T_l}^T (f - f_l) dT,$$

on trouve de (65)

$$(67) \quad \int_{T_l}^T c_v dT + R \left( \frac{T}{M} - \frac{T_l}{M_l} \right) \approx \bar{c}_p (T - T_l) \approx \bar{c}_{pr} (T - T_l).$$

Nous introduisons dans (47) la variable :

$$(68) \quad N_1 = \frac{n_1 M_l}{M}; \quad \tau = \frac{E}{kT},$$

et ainsi nous transformons (47) dans une équation différentielle pour  $N_1(\tau)$ . En conséquence de (22 a) il suit :

$$(68 a) \quad n_1 u = u_l \tau_l \frac{N_1}{\tau}; \quad \tau_l \equiv \frac{E}{kT_l},$$

et le dénominateur à droite de (47) se transpose en :

$$\frac{\rho_l u_l \bar{c}_{pr} E \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_l} \right)}{k} + q' u_l \tau_l \left( \frac{N_1}{\tau} - \frac{N_{1l}}{\tau_l} \right) + (\lambda T_x)_l.$$

Nous introduisons les abbréviations :

$$(69) \quad D_1 = \left( \rho_l \bar{c}_{pr} \frac{E}{kT} + q' N_{1l} - \frac{(\lambda T_x)_l}{u_l} \right) \cdot \frac{1}{q' \tau_l}; \quad D_2 = \frac{\rho_l \bar{c}_{pr} E}{k \tau_l q'};$$

ça donne au dénominateur à droite de (47) la forme suivante :

$$q' u_l \tau_l \left( \frac{D_2 + N_1}{\tau} - D_1 \right).$$

Pour le numérateur, il nous faut savoir  $n_1$ , c'est à dire  $M/M_l$  (cf. (68)), en fonction de  $N_1$  et  $\tau$ . Selon (49), on a :

$$\frac{M}{M_l} = \frac{1 + \frac{p_1}{p} \left( \frac{M_1}{M_2} - 1 \right)}{1 + \frac{p_{1l}}{p_l} \left( \frac{M_1}{M_2} - 1 \right)};$$

en lieu de  $p$  nous pouvons écrire  $p_l$  (cf. (50)); pour  $M_1/M_2$  nous utilisons l'abréviation :

$$(70) \quad \mu = \frac{M_1}{M_2},$$

pour la combustion de l'ozone, c'est égal à 3/2. En conséquence de (63) il est :

$$(71) \quad \frac{p_{1l}}{p_l} = \frac{n_{1l}}{n_{1l} + n_{2l}} = \frac{1}{1 + m^*};$$

en outre :

$$\frac{p_1}{p} \approx \frac{p_1}{p_l} = \frac{n_1 k T}{p_l} = \frac{N_1 M E}{M_l p_l \tau}.$$

Cela donne :

$$\frac{M}{M_l} = \frac{1 + \frac{M}{M_l} \cdot \frac{N_1}{\tau} \cdot \frac{E}{p_l} (\mu - 1)}{1 + \frac{\mu - 1}{m^* + 1}};$$

il suit :

$$(72) \quad \frac{M}{M_l} = \frac{1}{\frac{(m^* + \mu)}{m^* + 1} \left( 1 - \frac{N_1}{\tau} \cdot \frac{E}{p_l} \cdot \frac{(\mu - 1)(m^* + 1)}{m^* + \mu} \right)}.$$

Pour l'expression à gauche de (47) il résulte :

$$- \frac{d(n_1 u)}{dT} = u_l \tau_l \frac{d(N_1/\tau)}{d\tau} \cdot \frac{k\tau^2}{E} = \frac{k\tau}{E} \cdot u_l \tau_l \left( \frac{dN_1}{d\tau} - \frac{N_1}{\tau} \right).$$

Posons :

$$(73) \quad A = \frac{4(2a_1)^2 \sqrt{\frac{\pi}{m_1}} \lambda_0 E^2}{k^{3/2} q' \tau_l^2};$$

compte tenu de (57), nous obtenons de (47) :

$$(74) \quad \frac{dN_1}{d\tau} = \frac{N_1}{\tau} + \frac{A(m^*+1)^2}{(m^*+\mu)^2 u_l^2} \cdot \frac{e^{-\tau} N_1^2}{\left[1 - \frac{N_1 E(\mu-1)(m^*+1)}{p_l(m^*+\mu)\tau}\right]^2} \cdot \tau(N_1 - D_1\tau + D_2).$$

Dans la loi d'énergie (32), nous pouvons négliger l'énergie cinétique (voir (67), et les considérations qui conduisaient à (38)); ainsi nous trouvons de (32) pour  $T = T_r$ :

$$(75) \quad \rho_l \bar{c}_{pr}(T_r - T_l) = -(\lambda T_x)_l / u_l + q' N_{1l};$$

selon (69), ça équivaut à:

$$(76) \quad D_1 \tau_r = D_2.$$

Nous posons maintenant:

$$(77) \quad N_1 = D_1 v; \quad \tau = \tau_r + y.$$

D'autre part, l'appréciation donnée au § antécédant nous montre que:

$$(77a) \quad \rho_l \bar{c}_{pr}(T_r - T_l) = q' N_{1l}; \quad M_l \bar{c}_{pr}(T_r - T_l) = \frac{Q'}{m^*+1};$$

d'où

$$(78) \quad D_1 = \frac{D_2}{\tau_r} = \frac{N_{1l}}{\tau_l \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right)};$$

en outre:

$$(78a) \quad p_l = p_{1l}(m^*+1) = \frac{N_{1l} E(m^*+1)}{\tau_l}.$$

Cela donne:

$$(79) \quad \frac{D_1 E(m^*+1)}{p_l} = \frac{1}{1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}}.$$

On trouve ainsi de (74):

$$(80) \quad \frac{dv}{dy} = \frac{v}{\tau_r + y} + \frac{A}{u_l^2} \left( \frac{m^*+1}{m^*+\mu} \right)^2 \cdot \frac{e^{-y} \cdot v^2}{\left[1 - \frac{v(\mu-1)}{(\tau_r+y)(m^*+\mu)(1-\tau_r/\tau_l)}\right]^2} (\tau_r+y)(v-y).$$

C'est la forme finale de l'équation différentielle (47), de laquelle nous aurons à déduire  $u_l$ , en faisant usage des conditions à limite valables pour  $v$  aux points  $T_l$  et  $T_r$ .

En premier lieu, nous chercherons gagner quelques connaissances des courbes intégrales de (80).

## 8. LES COURBES INTEGRALES DE (80).

À cause de la signification physique de  $v$  et de  $\tau$ , nous n'aurons à considérer que des valeurs positives de ces variables. Nous constatons la pente des courbes intégrales. Il est:  $dv/dy = \infty$  pour  $\tau = 0$ , de même pour la droite «A»:  $v = y$ , et pour la droite «D»:

$$v = \frac{\tau(m^* + \mu)(1 - \tau_r/\tau_l)}{\mu - 1}$$

cette droite correspond à  $M/M_l \rightarrow \infty$ , cf. (72). Pour notre problème, nous avons toujours

$$v < \frac{(m^* + \mu) \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right)}{\mu - 1} \cdot \tau.$$

Il est:  $dv/dy = 0$  pour  $v = 0$ , de même pour la courbe «B»:

$$(81) \quad \left[1 - \frac{v(\mu - 1)}{(\tau_r + y)(m^* + \mu)(1 - \tau_r/\tau_l)}\right]^2 (v - y) + \frac{Ae^{-\tau r}}{u_l^2} \cdot \left(\frac{m^* + 1}{m^* + \mu}\right)^2 \cdot e^{-y} \cdot v = 0.$$

La courbe  $B$  passe par le point  $y = 0, v = 0$ ; partout dans le domaine  $y > 0, v > 0$  elle se trouve au-dessous de la droite  $A$ . En effet, en raison de (81) on a pour les valeurs  $v(B)$  de  $v$ , correspondantes à la courbe  $B$ :

$$(81 a) \quad v(B) = \frac{y}{1 + \frac{A \cdot e^{-\tau r} (m^* + \mu)^2 e^{-y}}{\left[ u_l (m^* + \mu) \left(1 - \frac{v(B)(\mu - 1)}{(\tau_r + y)(m^* + \mu)(1 - \tau_r/\tau_l)}\right) \right]^2}};$$

le dénominateur étant  $> 1$ , il suit que  $v(B) < y$ . Au point  $y = 0, v = 0$ , la pente de la courbe  $B$  relative à l'axe de  $\tau$ , est mineure de 1. Pour des valeurs de  $y$  suffisamment grandes, la courbe  $B$  s'approche asymptotiquement à la droite  $A$ .

Pour  $v > 0, \tau > 0$ , on a  $dv/dy > 0$ , si  $v > y$ , c'est à dire: à gauche et au-dessous de la droite  $A$ , cf. figure 1. Dans le domaine  $v > 0, \tau > 0, y > 0, y > v > v(B)$ , c'est à dire: entre la droite  $A$  et la courbe  $B$  au-dessus de l'axe des abscisses, on a  $dv/dy < 0$ . Dans le domaine  $v > 0, \tau > 0, y > 0, v < v(B)$ , c'est à dire: au-dessous de la courbe  $B$ , mais au-dessus de l'axe des abscisses, on a  $dv/dy > 0$ . Cela donne

une idée qualitative de la forme des courbes intégrales, comme l'on a esquissé dans la fig. 1 ; nous aurons à compléter cette figure provisoire.

On voit, que le point  $P: v=0, y=0, \tau=\tau_r$ , est un point singulier. La courbe intégrale caractérisant la combustion, doit passer justement par ce point  $P$ . En effet, pour  $T=T_r$ , il doit résulter  $n_1=0$ , c'est à dire  $v=0$  pour  $\tau=\tau_r$ , soit pour  $y=0$ . Cette courbe intégrale, nous la nommerons la courbe «C»; elle doit passer en outre par un point donné:  $T=T_l, n_1=n_{1l}$ , c'est à dire:  $\tau=\tau_l$ , soit  $y=y_l$ , et  $v=v_l$ . Ce

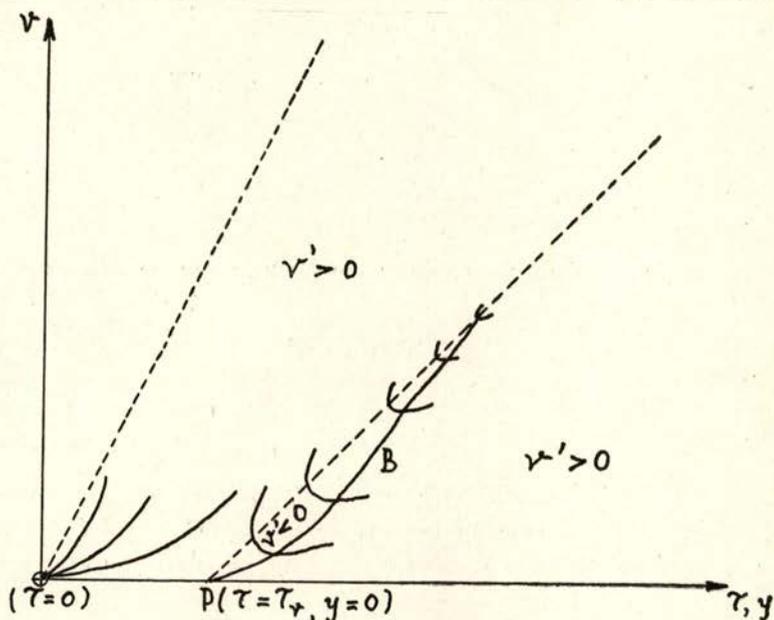


Fig. 1 — Résumé provisoire de la forme des courbes intégrales de l'éq. (80). Les courbes auxiliaires sont représentées par de lignes striées.

point sera appelé le point  $Q$ . Les courbes intégrales de (80) contiennent une constante d'intégration arbitraire, laquelle est fixée au moment qu'on satisfasse à la condition que la courbe passe par un point donné. Par conséquent,  $C$  ne contient plus de constante libre au moment qu'on ait satisfait à la condition que  $C$  doit passer par  $P$ . Ça veut dire qu'en général  $C$  ne peut pas passer par  $Q$ , parcequ'on peut choisir les coordonnées de  $Q(\tau=\tau_l, y=y_l)$  à discrétion. Les grandeurs qui apparaissent en (80):  $\tau_r, \tau_l, A, m^*, \mu$  peuvent être considérées comme connues,  $u_l$  est la grandeur cherchée. Comme en (80)  $u_l$  est contenue en forme explicite, les courbes intégrales de (80) dépendent de la valeur de  $u_l$ . Une variation de  $u_l$  en (80), il est vrai, ne cause pas de changement aux droites  $A$  et  $D$ . De même sur l'axe d'ordonnées

et sur  $A$ , la pente  $\infty$  des courbes intégrales reste inchangée, et il reste inchangée la pente zéro sur l'axe d'abscisses. Mais ils changent la courbe  $B$ , et la pente  $dv/dy$  des courbes intégrales. Par variation de  $u_l$  on peut faire passer la courbe  $C$  par le point  $Q$ . Ça est possible pour une seule valeur de  $u_l$  et implique la détermination de la vitesse de propagation de la combustion.

Nous montrerons d'abord que le point  $Q$  est situé toujours au-dessus de la droite  $A$ ; ça est équivalent à la démonstration du fait qu'on ait toujours  $v_l > y_l$ . Il suit de (77) que  $v_l = N_{1l}/D_1$ ; nous tirons de (76), (69), (75):

$$(82) \quad v_l = \frac{N_{1l} \tau_r}{D_1} = \frac{N_{1l} \tau_r k \tau_l q'}{\rho_l \bar{c}_{pr} E} = \frac{N_{1l} \tau_r k \tau_l (T_r - T_l)}{\left(N_{1l} - \frac{(\lambda T_x)_l}{u_l q'}\right) E} \\ = \frac{T_l - T_r}{1 - \frac{(\lambda T_x)_l}{N_{1l} u_l q'}} = \frac{y_l}{1 - \frac{(\lambda T_x)_l}{N_{1l} u_l q'}};$$

comme le dénominateur est plus petit que 1, on a  $v_l > y_l$ . Mais il est à observer que le dénominateur a une valeur extrêmement voisine de 1, ce que signifie que  $Q$  pratiquement se trouve sur la droite  $A$ . Les valeurs numériques du § 7 nous donnent pour le dénominateur de (82):

$$1 - \frac{(\lambda T_x)_l}{N_{1l} u_l q'} \approx 1 - 1 \cdot 10^{-9}.$$

Par conséquent, nous pouvons poser

$$(82 a) \quad v_l = y_l$$

dans tous les cas, où on ne s'intéresse pas en la différence entre  $v_l$  et  $y_l$ .

Il suit de l'ordre connu de grandeur des énergies d'activation, que pour  $T_l \approx 300^\circ\text{K}$ ,  $\tau_l$  est un grand nombre de l'ordre de 30, et que  $\tau_r$  est de l'ordre de 5. Des caractéristiques physiques de la mixture avant la combustion et de la flamme même on peut déduire sans avoir exécuté aucune calcul:  $\tau_l$  doit avoir une valeur si élevée que le nombre  $Z$  des collisions effectives résulte comme négligeable; d'autre part,  $\tau_r$  doit être un nombre si petit que  $Z$  ne soit pas négligeable comparé au nombre «cinétique» des collisions des molécules. Exprimé en formules ça veut dire qu'en l'équation différentielle (80), le second membre à droite ne soit considérable qu'à des valeurs de  $\tau$  très voisines de  $\tau_r$ ,

et qu'on puisse négliger ce membre aux valeurs de  $\tau$  plus élevées. Posons :

$$(83) \quad v' \equiv \frac{dv}{dy};$$

pour des valeurs suffisamment grandes de  $\tau$  il suit de l'équation (80) :

$$(84) \quad v' \approx \frac{v}{\tau_r + y},$$

ce qu'entraîne

$$(85) \quad v \approx (\tau_r + y) \cdot \text{const.}$$

Par conséquent, toutes les courbes intégrales sont, dans la région  $v > 0$ ,  $\tau > 0$ , des droites qui semblent rayonner du point 0 ( $v=0, \tau=0$ ) pourvu qu'on se trouve à des distances suffisamment grandes du point  $v=0, y=0$ . Ça vaut partout, à l'exception du voisinage de la droite  $A$  où on a :  $v \approx y$ , où par conséquent le second membre à droite de (80) cesse à être négligeable ; en effet, sur  $A$  ce membre tend vers l'infini.

Examinons maintenant, si l'approximation (85) soit valable dans le voisinage du point  $Q(v_l, y_l)$ . Nous calculons  $dv/dy$  pour  $v=v_l, y=y_l$  à partir de (80) ; pour  $v_l-y_l$  nous aurons à faire usage de (82), en outre, il suffira poser  $v_l=y_l$ . Tenu compte des éq. (77), (73), (64), (28), (73), (44), il suit pour  $v'_l$  :

$$(86) \quad v'_l = 1 - \frac{T_l}{T_r} \cdot \frac{\Delta f_r}{f_l + 2 + \Delta f_r} \approx 1,$$

le second membre étant au maximum de l'ordre de 0,07, régulièrement plus petit de cela. Nous démontrerons que cette déviation de la valeur déduite de (84) :

$$v'(y \approx y_l) = \frac{\tau_l - \tau_r}{\tau_l} = 1 - \frac{T_l}{T_r},$$

s'effectue dans la proximité la plus voisine de la droite  $A$ . Dans dite région, les courbes intégrales ont une courbure vers le haut, comme on trouve de (80), à l'aide de (82) et (86). Le fait d'une courbure de signe positif,  $v'' > 0$ , l'on voit aussi des faits suivants :  $v'_l \approx 1$ ,  $Q$  audessus de la droite  $A$ ,  $v' > 0$  à gauche et au-dessus de  $A$ , pour  $y \gg 1$  les courbes intégrales sont des raies rayonnant du point  $v=0, \tau=0$  (à l'exception de la proximité la plus voisine de  $Q$ ).

En outre, on voit que le facteur  $e^{-y}$  est la cause du caractère rectiligne des courbes intégrales dans la région de valeurs suffisamment grandes de  $y$ . Les éqs. (81) ou (81 a) montrent que la courbe  $B$  est pratiquement identique à la droite dans la région de valeurs suffisamment grandes de  $y$ . Par conséquent, la courbe  $C$  part du point  $Q$  dans une direction qui s'éloigne de la droite  $A$  vers le côté gauche au sens de valeurs de  $v$  décroissantes; elle est courbée initialement vers le haut, alors elle suit la raie partante du point  $v=0$ ,  $\tau=0$ , pour terminer au point  $P$ .

La pente de la courbe  $C$  au voisinage du point  $P$ , nous la déduisons de (80). Pour  $y \ll 1$ ,  $v \ll 1$  on a :

$$(87) \quad v' \cdot (v - y) \approx \frac{A \left( \frac{m^* + 1}{m^* + \mu} \right)^2 \cdot e^{-\tau_r} v_2}{u_1^2 \tau_r} = Bv^2; \quad B = \frac{A \left( \frac{m^* + 1}{m^* + \mu} \right)^2 e^{-\tau_r}}{u_1^2 \tau_r}.$$

Cette équation différentielle est intégrable par des méthodes élémentaires; on trouve :

$$(88) \quad y = e^{\frac{1}{Bv}} \left( B_1 + \frac{1}{B} \int_{x=\frac{1}{Bv}}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \right);$$

$B_1$  est la constante d'intégration; à cause de la condition  $y=0$  pour  $v=0$ , et parce que  $B > 0$ , on a:  $B_1=0$ . Nous développons l'intégrale dans une série sémicongérente :

$$(89) \quad By = Bv - 1! (Bv)^2 + 2! (Bv)^3 - 3! (Bv)^4 + \dots$$

$v=0$  est compatible avec  $y=0$ ; en effet, l'éq. (80) montre que  $v=0$  est une solution exacte. L'axe  $\tau$  est une courbe intégrale. Si on finit la série (89) au point, où les membres commencent à augmenter, il résulte un polynôme qui donne une représentation assez exacte  $y=f(v)$  dans le voisinage du point  $P$ . La fonction inverse  $v=f^{-1}(y)$  est univalente dans le voisinage de  $P$ , elle est de la forme :

$$(90 a) \quad v = y + \dots$$

Hors de l'axe  $y$ , il y a une seule courbe intégrale de plus qui passe par le point singulier  $P$ ; évidemment, cette courbe c'est la courbe cherchée  $C$ . Aux environs de  $P$ , elle est donnée approximativement par (90 a).

Pour une représentation plus exacte valable dans le voisinage de  $P$ , il nous faut introduire :

$$(90b) \quad v = y + by^2 + cy^3 + \dots$$

dans l'éq. (80). Notez que (90a) était une conséquence de l'équation approximative (87)! On trouve :

$$(91) \quad v = y + By^2 + B \cdot \left[ \frac{2(\mu-1)}{(m^* + \mu)(1 - \tau_r/\tau_i) \tau_r} - 1 \right] y^3 + \dots;$$

la valeur de  $B$  est donnée par (87). L'éq. (91), c'est la représentation cherchée de  $C$  en forme de série, valable dans le voisinage du point  $P$  ( $y=0, v=0$ ). On voit que la courbe  $C$  est tangente à la droite  $A$  au point  $P$ , elle a courbure positive aux environs de  $P$ . La courbure diminue à l'augmentation de  $y$ ; en effet, le facteur de  $y^3$  dans (91) est négatif. Des valeurs numériques du § 6, on trouve, utilisant (73):  $A \approx 5 \cdot 10^7$ ,  $B \approx 1,0$ , si on assume  $\tau_r \approx 5$ .

Aucune des courbes intégrales situées au-dessus de  $A$ , peut franchir la droite  $A$ , comme  $v' > 0$  partout dans cette région, et comme  $v' \rightarrow \infty$  sur  $A$ . Par conséquent, cela vaut aussi pour la courbe  $C$ . Les courbes intégrales situées au-dessous de  $A$ , franchissent toutes la droite  $A$  et se rapprochent à elle aussitôt. En général, toutes les courbes intégrales au-dessus de  $A$ , s'accommodent tant plus à la direction de  $A$  quant la valeur de  $y$  soit plus grande, aussitôt que la courbe s'aurait approché suffisamment à la droite  $A$ . Chez les courbes intégrales qui se trouvent plus haut entre les courbes venant de la région au-dessous de  $A$  et s'approchant à la droite  $A$ , ce changement de direction auprès de  $A$  est très rapide; d'abord elles changent à la verticale en franchissant  $A$ , alors elles s'accommodent à la direction de  $A$  vers le dehors. Ces courbes semblent se composer de deux droites: l'une venant de dehors dans la direction vers l'origine  $O$ , elle termine sur  $A$ ; l'autre identique à la droite  $A$ , suivie dans la direction vers le dehors à partir du point d'intersection de  $A$  avec la première droite. Les deux droites forment un angle qui à peu près est égal à  $\pi$ . Ainsi on trouve la représentation plus perfectionnée de la fig. 2 qui est à remplacer l'esquisse de la fig. 1. On a numéroté dans la fig. 2 quelques courbes intégrales. Pour des valeurs de  $y$  assez grandes, les courbes venant de la région au-dessous de  $A$ , résultent pratiquement identiques à la droite  $A$ .

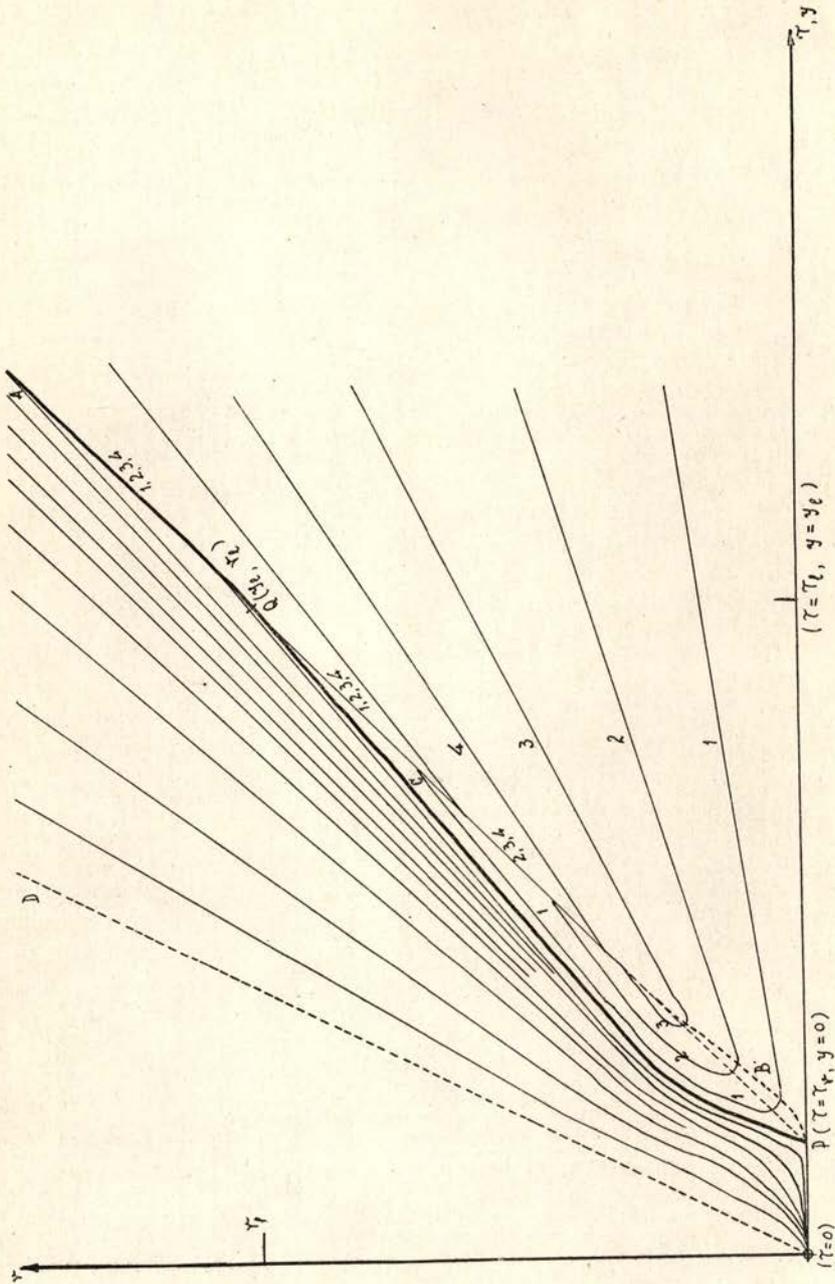


Fig. 2 — Représentation qualitative des courbes intégrales de (80) en lignes plaines.  
 Les courbes auxiliaires ont été striés.  
 La courbe C est représentée par une ligne grosse.

On tire des éqs. (32), (67), (68), (69), (68 a), (76), (77):

$$\lambda T_x = \frac{n_l q^l \tau_l D_2}{\tau_r} \cdot \frac{v-y}{\tau};$$

à l'aide de (69), (77a) ça se transforme en :

$$(92) \quad \lambda T_x = \frac{u_l q^l n_{1l}}{1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}} \cdot \frac{v-y}{\tau};$$

par conséquent,  $T_x \approx O(10^6) \cdot \frac{v-y}{\tau}$ . Or,  $T_x$  a des valeurs très grandes de l'ordre de  $10^5$  dans la flamme; il y est  $T \approx 1800^\circ\text{K}$ , c'est à dire  $\tau \ll 6$ . Il suit que  $v-y \approx O(1)$  dans cette région de valeurs de  $\tau$ ; en outre,  $v > y$  sur la courbe  $C$ , ce que signifie  $T_x > 0$ . Pour des valeurs de  $y$  qui soient  $< 1$ , mais pas trop petites, disons pour  $y \approx \frac{1}{3}$ , le second membre à droite de (80) est beaucoup plus grand que le premier; pour  $y \approx \frac{1}{3}$  le quotient des deux membres est de l'ordre de

20. On pourra calculer  $v$  dans cette région de l'éq. (91). La courbe  $C$  s'éloigne dans cette région de la droite  $A$ , sa courbure étant positive, cf. (91). Aussi pour des valeurs de  $T$  plus petites, c'est à dire pour  $\tau$  et  $y$  plus grandes,  $T_x$  toujours est assez grand; par conséquent,  $v-y$  continue à croître. Si nous passons à des valeurs de  $y$  de plus en plus croissantes, bientôt le second membre sera plus petit que le premier, parceque  $v-y$  est croissante, et surtout, parceque  $e^{-y}$  diminue rapidement. Ainsi on entre la région, où  $\tau$  et  $y$  sont si grandes que le second membre à droite de (80) est à négliger en raison du premier. Alors  $v-y$  est toujours de l'ordre 1, cependant  $\tau$  atteint l'ordre de 20 à 40. Cela donne la partie rectiligne de la courbe  $C$ , la direction de laquelle est celle d'une raie sortant du point 0 ( $v=0, \tau=0$ ). Le calcul de  $v_l'$  nous montre que pour des valeurs de  $y$  élevées le second membre de (80) ne cessera pas à être négligeable en raison du premier avant que soit  $v \approx y$ . Ce n'est pas plus tôt que  $C$  commence à devier de la direction de la raie mentionnée pour s'accomoder à la droite  $A$ . Même sous les conditions suivantes:  $\tau \approx \tau_l, v-y \approx y_l \mu$  où  $\mu \ll 1$ , mais  $\mu \gg \frac{(\lambda T_x)_l}{n_{1l} q^l u_l} \equiv \varepsilon \approx 0(10^{-9})$  — c'est possible à cause de la petitesse de  $\varepsilon$  — la courbe  $C$  toujours est rectiligne et conserve la direction de la raie

mentionnée. Ce n'est qu'au cas  $v-y \approx y_l \varepsilon$ , que le second membre de (80) devienne comparable au premier, et que  $C$  se détourne pour s'accommoder à la direction de  $A$ . Au même temps, il résulte  $T_x \approx T_{x_l}$ , ce qu'on trouve de (92); la courbe  $C$  a arrivé au point  $Q$ . À cause de  $\varepsilon \approx 0(10^{-9})$ , le point  $Q$ , c'est le point d'intersection entre la droite  $A$  et la partie rectiligne de  $C$ . Par conséquent, la partie rectiligne de  $C$  a la pente :

$$(93) \quad v' = \frac{v_l}{\tau_l} = \frac{y_l}{\tau_l} = 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} = 1 - \frac{T_l}{T_r}.$$

En total, la courbe  $C$  possède les propriétés : Elle sort du point  $P$  ( $v=0, y=0$ ), elle est ascendante jusqu'au point  $Q$  ( $v_l=y_l=\tau_l-\tau_r$ ). Elle est tangente à la droite  $A$  ( $v=y$ ) dans le point  $P$ ; dans le voisinage de  $P$ , elle a la forme :  $n=y+By^2+\dots$ ,  $B$  étant définie par (87). Audessus de  $P$ , mais dans le voisinage de  $P$ , la pente de  $C$  est donnée essentiellement par le second membre de (80). Bientôt,  $C$  s'accommode à la raie qui joint le point  $O$  ( $v=0, \tau=0$ ) au point  $Q$ ; jusqu'à  $Q$ , la courbe  $C$  coïncide avec cette raie.  $\tau_r, \tau_l$  étant connues, on connaît la position des points  $P, Q$ . Mais seulement au cas que  $u_l$  soit choisie proprement, la courbe  $C$  passera en réalité par le point  $Q$ , en tout autre cas, elle atteindra la droite  $A$  dans un point qui sera différent de  $Q$ . Maintenant nous irons à calculer  $u_l$ .

## 9. CALCUL ANALYTIQUE DE LA VELOCITE DE PROPAGATION DE LA COMBUSTION.

Comme représentation approximative de  $C$  nous utilisons :

$$(94) \quad v_C \approx (b_1 y + b_2) e^{-y} + b_3 y + b_4;$$

ainsi nous pourrions satisfaire à la condition de que  $C$  soit une droite pour  $y \gg 1$ ; on aura à fixer  $b_3, b_4$  de telle sorte que la droite soit une raie joignant  $O$  et  $Q$ ; nous satisferons à la condition de tangence à la droite  $A$  en  $P$ , ce qu'entraînera deux relations de plus pour les constantes; et enfin, nous aurons une bonne représentation qualitative de la courbe  $C$  entre  $P$  et la raie mentionnée, surtout dans la région importante des valeurs de  $y$  pas trop grandes. En effet, dans cette dernière région, le second membre à droite de (80) est prédominant;  $v-y$  est alors de l'ordre de  $y, (\tau_r+y)^{-1}$  peut être développé en série

de  $y/\tau_r$ , les deux carrés au numérateur et au dénominateur (sans  $1/u_i^2$ ) sont causés par  $(M/M_i)^2$ , expression qui ne diffère jamais beaucoup de l'unité. Par conséquent, le second membre de (80) assumera dans la région considérée la forme:  $\text{const}^{\text{te}} \cdot ye^{-y}$ . Il suit des conditions mentionnées:  $b_3 = 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}$ ;  $b_4 = \tau_r \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) = \tau_r b_3$ ;  $b_2 = -b_4 = -\tau_r b_3$ ;  $b_1 - b_2 + b_3 = 1$ ;  $b_1 = 1 - b_3(1 + \tau_r)$ . Cela donne à la représentation approximative de la courbe  $C$  la forme finale:

$$(95) \quad v_C = [y(1 - b_3(1 + \tau_r)) - b_3 \tau_r] e^{-y} + b_3(y + \tau_r); \quad b_3 = 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}.$$

Il ne serait pas difficile changer (94) de sorte que pour  $C$  les conditions mentionnées restent satisfaites mais qu'on ait pour  $y \ll 1$  l'approximation plus exacte (91). Pour cela, on poserait par exemple:

$$(95a) \quad v_C = \frac{a_1 + a_2 y + a_3 y^2}{a_4 y e^y + 1} + a_5 + a_6 y.$$

La méthode de détermination de  $u_i$  par l'usage de l'approximation (94), laquelle nous appliquerons plus bas, peut être appliquée aussi à la forme (95a) ou à d'autres approximations proprement choisies. Nous nous bornerons à utiliser (94), (95).

Nos considérations nous donnent le droit d'espérer que la fonction (95) sera une approximation raisonnable de la courbe  $C$ , mieux dit, de celle courbe  $C$  qui correspond à la valeur appropriée de  $u_i$ . En effet, pour une valeur fixe quelconque de  $u_i$ , la courbe  $C$  ne passera pas par  $Q$ , et par conséquent, ne correspondra pas à notre fonction  $v_C$ . C'est pour une seule valeur bien déterminée de  $u_i$ , que  $C$  passera par  $Q$ , et c'est seulement pour cette valeur de  $u_i$  que  $C$  sera représentée approximativement par  $v_C$ . Selon nos suppositions,  $v_C$  possède les propriétés nécessaires de  $C$ , exactement pour  $y \rightarrow 0$  et pour  $y \rightarrow y_i$ , qualitativement dans la région intermédiaire. Si nous aurions la connaissance exacte de la courbe cherchée  $C$ , la courbe devrait coïncider avec  $v_C$  en  $P$  et  $Q$  (c'est à dire dans l'approximation à laquelle nous avons satisfait aux conditions valables au voisinage de  $P$  et  $Q$ ), mais la courbe ne serait pas aussi très différente de  $v_C$  dans la région intermédiaire. Cela implique une condition pour l'équation différentielle;  $u_i$  doit avoir une valeur telle, que  $v_C$  satisfasse de la meilleure façon possible à l'équation différentielle. En effet, il n'y a pas de paramètre libre en  $v_C$ ; par conséquent toute condition supplémentaire aux conditions satisfaites, qui exige similitude entre  $v_C$  et la courbe cherchée  $C$ , c'est une condition fixant le paramètre  $u_i$ , jusqu'à ce point arbitraire.

*C'est une méthode pour la détermination de paramètres applicable à d'autres équations différentielles aussi.* Soit donné un problème de sorte qu'il existe une courbe intégrale satisfaisant aux conditions du problème, seulement en cas qu'on donne une certaine valeur au paramètre arbitraire. Alors on forme une solution approximative qui satisfait aux conditions données et qui possède les propriétés de la courbe intégrale cherchée au degré le plus haut possible. La substitution de la solution approximative dans l'équation différentielle donnera la valeur (approximée) du paramètre.

Dans notre problème nous avons 2 possibilités :

I) Nous utilisons le développement (91) déduit de l'équation différentielle (80), et nous exigerons que ce développement soit coincident au développement de  $v_C$  dans les membres d'ordre plus élevé aussi. Ainsi on effectue que la courbe approximée  $v_C$  coïncide, même dans le voisinage plus étendu de  $P$ , avec celle des courbes  $C$  qui appartient à la valeur calculée de  $u_i$ . Ce voisinage de  $P$  est en effet de grande importance physique. La courbe mentionnée  $C$  ne passera pas nécessairement par  $Q$ . Mais comme nous avons choisi  $v_C$  de manière que  $v_C$  représente la courbe cherchée  $C$  d'une façon assez étroite, la valeur de  $u_i$  calculée à la méthode I) sera à peu près identique à la valeur exacte de  $u_i$ .

II) Nous exigeons que la solution approximée  $v_C$  satisfasse exactement à l'équation différentielle (80) dans un point d'importance physique. Pour cela, nous choisirons une température  $\bar{T}$  qui soit située dans la région de forte réaction chimique, cela exige  $\bar{T}$  plus voisin de  $T_r$  que de  $T_l$ , par exemple :  $\bar{T} \approx \frac{2T_r + T_l}{3}$ . Alors nous avons pour les valeurs correspondantes de  $\tau$  et de  $y$

$$\bar{\tau} \approx \frac{3\tau_r \tau_l}{2\tau_l + \tau_r}; \quad \bar{y} \approx \frac{\tau_r \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right)}{2 + \tau_r/\tau_l};$$

en général la parenthèse a des valeurs entre 0,6 et 0,8, pour les combustions régulières. Comme nous sommes libres à choisir  $\bar{y}$  à discrétion — sous condition d'un choix raisonnable —, nous posons :

$$(96) \quad \bar{y} = \frac{\tau_r}{3}.$$

Nous exigerons que  $v_C$  satisfasse à l'équation différentielle (80) exactement au point  $\bar{y}$ . Alors nous obtiendrons une certaine valeur de  $u_i$ , et

une courbe intégrale passant par le point  $\bar{y}$ ,  $v_C(y)$ , qui dans ce point a la pente commune à  $v_C$ . Cette courbe intégrale ne passera pas exactement ni par  $P$  ni par  $Q$ , mais au cas que  $v_C$  soit une bonne approximation, la courbe intégrale ne manquera pas à satisfaire à ces conditions à un degré assez haut.

Maintenant nous déduisons les formules pour la vitesse de propagation de la combustion qui résultent des exigences données sous I ou II.

I) Près de  $P$ , on a selon (95):

$$(97) \quad v_C = y + y^2 \frac{\tau_r}{2} \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} - \frac{2}{\tau_l}\right) - y^3 \frac{\tau_r}{3} \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} - \frac{3}{2\tau_l}\right) + \dots;$$

la comparaison à (91) nous donne 2 conditions pour  $u_l^2$ , parce que nous allons à comparer deux membres du développement. Voilà *une preuve du degré d'exactitude de notre approximation*: les 2 conditions doivent donner à peu près la même valeur de  $u_l$ .

Le facteur de  $y^2$  donne, à cause de (87):

$$(98 a) \quad u_{l(1)}^2 = \frac{2A \left(\frac{m^*+1}{m^*+\mu}\right)^2 e^{-\tau_r}}{\tau_r^2 \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} - \frac{2}{\tau_l}\right)};$$

et le facteur de  $y^3$ :

$$(98 b) \quad u_{l(2)}^2 = \frac{3A \left(\frac{m^*+1}{m^*+\mu}\right)^2 e^{-\tau_r} \left[1 - \frac{2(\mu-1)}{(m^*+\mu)(1-\tau_r/\tau_l)\tau_r}\right]}{\tau_r^2 \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} - \frac{3}{2\tau_l}\right)}.$$

Le quotient des deux valeurs de  $u_l^2$  est:

$$(98 c) \quad \frac{u_{l(2)}^2}{u_{l(1)}^2} = \frac{3 \left[1 - \frac{2(\mu-1)}{(m^*+\mu)(1-\tau_r/\tau_l)\tau_r}\right] \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} - \frac{2}{\tau_l}\right)}{2 \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} - \frac{3}{2\tau_l}\right)} \approx \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2(\mu-1)}{(m^*+\mu)\left(1 - \frac{\tau_l}{\tau_r}\right)\tau_r} - \frac{1}{2(\tau_l - \tau_r)}\right],$$

en vertu de  $\tau_l \gg 1$ . On peut négliger le dernier terme de la parenthèse, parcequ'il est  $< 0,03$ ; le second est  $< \frac{1}{\tau_r}$ , et la parenthèse

n'est que peu variable (cf. les valeurs numériques de la table 1!). Dans des nombres, on a :

$$(98 d) \quad \frac{u_{l(2)}}{u_{l(1)}} \approx 1,1 \text{ à } 1,2.$$

Ça veut dire : *notre méthode d'approximation a passé bien cet examen.* Nous pouvons constater comme résultat de l'exigence I pour la formule de la vélocité de propagation de la combustion

$$(98 e) \quad u_{l(1)} = \frac{\sqrt{2} A_1 \frac{m^* + 1}{m^* + \mu} \cdot e^{-\tau_r/2}}{\tau_l \tau_r \sqrt{1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}}}; \quad A_1 = A \tau_l^2 = \frac{4(2a_1)^2 \sqrt{\frac{\pi}{m_1}} \lambda_0 E^2}{k^{3/2} q'}$$

Nous montrerons que l'exigence II donne pratiquement la même formule.

Selon (98 e),  $u_l$  est déterminé essentiellement par  $e^{-\tau_r/2}$ ;  $u_l$  a de valeurs grandes pour  $\tau_r \equiv \frac{E}{kT_r}$  petit, c'est-à-dire pour de températures élevées  $T_r$  de la partie « consommée » de la mixture, et pour de petites énergies d'activation;  $u_l$  est une fonction croissante monotone de  $T_r$  et de  $T_l$ , c'est à dire de la température de la mixture pas encore enflammée. Pour  $\tau_r$  on a d'accord à la loi d'énergie (77 a) :

$$(99) \quad 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} = \frac{q' n_{lu} \tau_r k}{E \bar{c}_{pr} \rho_l} = \frac{q'}{E} \cdot \tau_r \cdot \frac{2}{f_l + 2 + \Delta f_r} \cdot \frac{1}{m^* + 1};$$

$$\tau_r = \frac{1}{\frac{1}{\tau_l} + \frac{q'}{E} \cdot \frac{2}{f_l + 2 + \Delta f_r} \cdot \frac{1}{m^* + 1}};$$

pour des valeurs constantes de  $\tau_l = \frac{E}{kT_l}$ ,  $\tau_r$  est autant plus petit que  $q'/E$  soit plus grand, que le nombre  $f$  des degrés de liberté de la molécule soit plus petit, (ci-inclus le nombre des degrés de liberté excitables par l'augmentation de température), et que  $m^*$ , le quotient molaire oxygène/combustible, soit plus grand. Cependant, le résultat concernant  $m^*$ , dépend essentiellement de notre supposition d'une réaction entre des molécules similaires. Ce résultat ne serait pas valable dans la même forme pour des réactions oxygène-combustible, comme on les trouve chez la combustion des hydrocarbures. En outre,  $q'/E$  est toujours  $> 1$ , parcequ'au cas de combustion la chaleur  $q'$  de réaction par molécule, est toujours plus grande que l'énergie  $E$  d'activation par

molécule; L'énergie libérée, dans ces cas, doit être plus grande que l'énergie introduite, si non, on n'aurait pas de combustion.

II) L'exigence alternative pour le calcul de  $u_l$ , c'est la satisfaction de l'équation différentielle (80) par  $v_C$ , au point  $y = \bar{y} = \tau_r/3$ . Nous déduisons de (95):

$$(100 a) \quad v_C(\tau_r + y) - v_C = e^{-y} [y^2 (-1 + b_3(\tau_r + 1)) + y\tau_r(-1 + b_3(\tau_r + 2)) + \tau_r].$$

Utilisant la désignation  $\bar{v}_C \equiv v_C(\bar{y})$ , on trouve ainsi:

$$(100 b) \quad \bar{v}'_C(\tau_r + y) - \bar{v}_C = e^{-\tau_r/3} \cdot \tau_r^3 \left[ \frac{4}{9} \left( 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} \right) + \frac{1}{3\tau_r} + \frac{1}{\tau_r^2} - \frac{7}{3\tau_l} \right] \approx \\ \approx \frac{4}{9} \tau_r^3 \left( 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} \right) e^{-\tau_r/3},$$

et:

$$(100 c) \quad \bar{v}_C = \tau_r \left[ e^{-\tau_r/3} \left( \left( 1 + \frac{\tau_r}{3} \right) \left( \frac{\tau_r}{\tau_l} - 1 \right) + \frac{1}{3\tau_l} \right) + \frac{4}{3} \left( 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} \right) \right] \approx \\ \approx \tau_r \left( 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} \right) \left[ \frac{4}{3} - e^{-\tau_r/3} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right];$$

cette expression est toujours positive, parcequ'on a  $e^{-\tau_r/3}(\tau_r/3 + 1) < 1$ , pour toutes les valeurs positives de  $\tau_r$ . Il nous faut aussi:

$$(100 d) \quad \bar{v}_C - \bar{y} \approx \tau_r \left[ \left( 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} \right) \left( \frac{4}{3} - e^{-\tau_r/3} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right) - \frac{1}{3} \right] \approx \\ \approx \tau_r \left( 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} \right) \left[ 1 - e^{-\tau_r/3} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right].$$

Ainsi on trouve par substitution en (80):

$$(101) \quad u_{l(II)}^2 = \\ = \frac{9A_1 \left( \frac{m^* + 1}{m^* + \mu} \right)^2 e^{-\tau_r} \left[ \frac{4}{3} - e^{-\tau_r/3} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right]^2}{4\tau_l^2 \tau_r^2 \left[ 1 - \frac{3(\mu - 1) \left( \frac{4}{3} - e^{-\tau_r/3} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right)^2}{4(m^* + \mu)} \right]^2 \cdot \left( 1 - e^{-\tau_r/3} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right)};$$

le quotient des deux valeurs de  $u_i^2$  est :

(101 a)

$$\frac{u_{i(II)}^2}{u_{i(I)}^2} \approx \frac{\left[ 1 - e^{-\tau_r/3} \cdot \frac{3}{4} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right]^2 \left( 1 - \frac{\tau_r}{\tau_l} \right) \cdot 2}{\left[ 1 - \frac{(\mu-1) \left( 1 - e^{-\tau_r/3} \cdot \frac{3}{4} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right)}{m^* + \mu} \right]^2 \cdot \left( 1 - e^{-\tau_r/3} \left( \frac{\tau_r}{3} + 1 \right) \right)}$$

toutes les parenthèses ne sont que peu variables, elles ne sont pas très différentes de l'unité. Nous pouvons constater :

(101 b)

$$\frac{u_{i(II)}}{u_{i(I)}} \approx 1,2 \text{ à } 1,4;$$

les deux méthodes I, II, donnent pratiquement la même formule pour la vitesse de propagation de la combustion, ce qu'est une autre démonstration de l'aptitude de notre approximation. Evidemment, on peut en général juger l'exactitude de l'approximation obtenue pour le paramètre, simplement par la détermination des valeurs du paramètre qui résultent pour des points différents. Dans notre cas, l'accord est en effet très bon.

Dans ce qui suit, nous ferons usage de la valeur plus simple de  $u_{i(I)}$ . Nous ajouterons le facteur  $\sqrt{2} \approx 1,4$ , parce que la formule  $u_{i(II)}$  sera un peu meilleure que celle de  $u_{i(I)}$ ; nous obtenons ainsi la formule d'approximation pour la vitesse de propagation de la combustion dans sa forme définitive :

$$(102) \quad u_i = \frac{4 \cdot 2 a_1 \left( \frac{\pi}{m_1} \right)^{1/4} \sqrt{i_0} E}{k^{3/4} \sqrt{q'}} \cdot \frac{m^* + 1}{m^* + \mu} \cdot \frac{e^{-\tau_r/2}}{\tau_l \tau_r \sqrt{1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}}}$$

Nous nous rappelons la signification des notations :  $\tau_r = \frac{E}{kT_r}$  ;  $\tau_l = \frac{E}{kT_l}$  ;  $T_r, T_l$  températures des parties consommée et pas encore consommée respectivement ; E énergie d'activation par molécule du combustible ; k constante de Boltzmann ;  $m^*$  quotient des nombres molaires  $O_2/O_3$  (l'ozone représentant le combustible), les deux nombres pris dans la partie pas encore consommée (enflammée) de la mixture gazeuse ;  $\mu$  quotient des poids moléculaires  $O_3/O_2$  ;  $2 a_1, m_1$  diamètre moléculaire, masse moléculaire du combustible ;  $q'$  chaleur de réaction

par molécule du combustible;  $\lambda_0$  conductibilité thermique de la mixture, divisée par  $\sqrt{T}$ . Toutes les grandeurs dimensionnées sont à mesurer dans le même système d'unités, p. e. dans le système CGS.

Dans (102) le premier facteur est égal à  $2\sqrt{A_1}$ , cf. (98 e); il est le facteur qui détermine la dimension. Maintenant, nous montrerons que la dépendance *dimensionnelle* de  $u_l$  des grandeurs physiques, se peut déduire déjà de considérations purement qualitatives sans qu'il y ait besoin de beaucoup de calcul pour cela. On déduit de la loi d'énergie (cf. (77 a)):

$$(77 a) \quad \varrho_l \bar{c}_{pr} (T_r - T_l) = q' n_{1l},$$

si nous la formulons pour les deux températures limites  $T_r, T_l$ . D'autre part, la loi d'énergie donne pour les dimensions (cf. (25)):

$$(103 a) \quad \lambda \frac{dT}{dx} \sim \varrho_l u_l \bar{c}_{pr} T - r q' \int Z dx;$$

$r$  est le nombre des molécules du combustible qui disparaissent par réaction. L'expression  $r q' \int Z dx$  qui apparaît ici à coté de  $\varrho_l u_l \bar{c}_{pr} T$ , semble indiquer qu'il faudrait introduire le nombre pur  $\frac{r q' \int Z dx}{\varrho_l u_l \bar{c}_{pr} T}$ ; mais (31 a) montre que

$$(103 b) \quad r q' \int_{T_r}^{T_l} Z dx = n_{1l} u_l \cdot q',$$

de manière qu'il résulte seulement le nombre  $\frac{q' n_{1l}}{\varrho_l \bar{c}_{pr} (T_r - T_l)}$  qui selon (77 a) est égal à 1. De (31 a) il suit:

$$(31 a) \quad \frac{d(n_{1l} u)}{dx} \sim r Z.$$

Par division, on trouve de (103 a), (31 a) la relation dimensionnelle:

$$(103 c) \quad \lambda \sim \frac{\varrho_l u_l^2 \bar{c}_{pr} n_{1l}}{r Z},$$

parceque  $n_{1l} \sim n_{1l}$ , et  $u \sim u_l$ . Cela donne en raison de (77 a):

$$(103 d) \quad u_l^2 \sim \frac{\lambda_r Z (T_r - T_l)}{q' n_{1l}} = \frac{r Z}{L} \cdot \frac{\lambda M_l (m^* + 1)}{\varrho_l^2 \bar{c}_{pr}};$$

à droite, on peut ajouter un facteur  $f$  sans dimension, qui peut dépen-

dre de grandeurs sans dimension, c'est à dire de  $\tau_r, \tau_l, m^*, \mu$ . La théorie cinétique des gaz nous apprend que

$$(103 e) \quad \lambda \approx \frac{k^{3/2} \sqrt{T}}{(2a)^2 \sqrt{m}}$$

à un facteur de l'ordre 1 près;  $2a, m$  sont des valeurs moyennes du diamètre moléculaire et de la masse moléculaire de la mixture gazeuse.

Compte tenu de  $n_{1l} = \frac{P_{1l}}{k T_l}$ , il vient de (103 d):

$$(103 f) \quad u_l^2 = \frac{\lambda r Z E^3}{k q' p_{1l}^2} \cdot \frac{1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}}{\tau_l^2 \tau_r} \cdot f = \frac{r Z E^{7/2}}{(2a)^2 \sqrt{m} q' p_{1l}^2} \cdot \frac{1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}}{\tau_l^2 \tau_r \sqrt{\tau}} \cdot f.$$

Selon (103 d, f),  $u_l^2$  a une dépendance essentielle du nombre  $Z$  de collisions effectives. Pour ce nombre  $Z$  des collisions par  $\text{cm}^3$  et sec qui conduisent à une réaction, nous pouvons écrire en général (cf. (28)):

$$(103 g) \quad Z \approx n_{1l}^\alpha \tau^{3-1/2} e^{-\tau} \cdot g;$$

$n_{1l}$  est, comme toujours, le nombre par  $\text{cm}^3$  des molécules du combustible. Il est assumé que la réaction soit une réaction entre des molécules de l'espèce 1 exclusivement, le cas plus général sera traité dans le travail prochain. Le facteur  $\tau^3$  nous permet de tenir compte de la coopération de degrés intérieurs de liberté dans la réaction<sup>1</sup>; pour  $s$  degrés de vibration, qui participent à la réaction, il s'ajoute un facteur  $\frac{\tau^{2s}}{(2s)!}$  au nombre  $Z$  comme nous l'avions écrit en (28), pourvu qu'il se traite de collisions à deux;  $g$  en (103 g) est un facteur de la dimension de  $\text{cm}^{3\alpha-3} \text{sec}^{-1}$ . Ainsi on trouve de (103 f) la formule:

$$(103 h) \quad u_l^2 \approx g \frac{E^{7/2-\alpha} P_{1l}^{\alpha-2}}{(2a)^2 \sqrt{m} q'} \cdot \frac{\tau^{\alpha+\beta-1}}{\tau_l^2 \tau_r} \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) e^{-\tau} \cdot F,$$

où  $F$  est un nombre pur qui peut être fonction de  $\tau_r, \tau_l, m^*, \mu$ .

Au cas de notre formule (28) qui est un cas spécial de la formule

(103 g) on a:  $\alpha=2, \beta=0$ ;  $g \sim (2a)^2 \sqrt{\frac{\pi}{m}}$  à un facteur de l'ordre 1 près.

<sup>1</sup> Cf. les formules données dans le livre de H. J. Schumacher, *Chemische Gasreaktionen*, édition Steinkopff, Dresden 1938, p. 20.

Substituons (103 g) en (103 d), observons que  $\lambda = \lambda_0 \sqrt{T}$  et tenons compte de la valeur de  $g$ , alors nous trouvons pour  $\alpha = 2$ ,  $\beta = 0$

$$(103 i) \quad u_i^2 = \frac{2(2a)^2 \lambda_0 E^2}{k^{3/2} \sqrt{m} q'} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_i}\right) e^{-\tau}}{\tau_r \tau} \cdot f,$$

formule qui est formellement identique à (102). Il est facile prévoir qu'on aura plutôt  $\tau_r$  que  $\tau_i$  dans l'exponent, et l'on suspecte que le nombre des réactions ne comence à augmenter beaucoup qu'à des températures assez élevées. Mais sans calcul il n'est pas possible contrôler cette présomption ni déterminer la fonction  $f/\tau$ . Au cas de (28), il vient de (103 i) à cause de la relation  $\lambda_0 \approx \frac{k^{3/2}}{(2a)^2 \sqrt{m}}$ :

$$(103 k) \quad u_i^2 = \frac{E}{q'} \cdot \frac{E}{m} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_i}\right) e^{-\tau} \tau}{\tau_i^2 \tau_r} \cdot F.$$

$E/q'$  est de l'ordre de 1/2;  $E/m$  est égal, d'une exactitude très grande, à  $E_{\text{volts}} \cdot \frac{10^{12}}{M}$ , où  $M$  est le poids moléculaire de la mixture gazeuse;

par conséquent,  $E/m$  est de l'ordre de  $\frac{10^{12}}{M} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$ . Nous voyons: (103 d),

et toutes les équations déduites jusqu'à (103 k), sont des conséquences dimensionnelles des équations fondamentales. Cela s'entend, parcequ'on peut faire usage de toutes les équations qui régissent un problème des sciences naturelles, pour en déduire des relations dimensionnelles. Dans notre problème, il n'y a pas de dimensions d'appareils, par conséquent il doit être possible déduire la vélocité de propagation de la combustion des équations fondamentales seules.

Jusqu'à ce point, nous avons négligé la diffusion, ou mieux dit: nous avons tenu compte d'elle d'une manière sommaire, sans faire usage des équations qui régissent l'influence de la diffusion. Nous allons à montrer que la formule (103 d) est valable même au cas que nous tenons compte de la diffusion. Les équations pour ce cas général, les on trouve par exemple dans le livre de Jost<sup>1</sup>; (il faut ajouter aux formules de Jost la loi de conservation du moment). Les équations (77 a),

• 1 W. Jost, *Explosions-u. Verbrennungsvorgaenge in Gasen*, édition Springer, Berlin, 1939, p. 117.

(103 a, b) restent inchangées; en lieu de (31 a), on a la relation dimensionnelle :

$$(103 l) \quad \frac{d}{dx} \left( D \frac{dn_1}{dx} \right) \sim \frac{d(n_1 u)}{dx} \sim rZ;$$

$D$  est la constante de diffusion. De (103 l) on tire  $D \frac{dn_1}{dx} \sim n_{1l} u_l$ , et de (103 a, l) :

$$(103 m) \quad \frac{\lambda}{D} \sim \rho_l \bar{c}_{pr},$$

relation dimensionnelle bien connue de la théorie cinétique des gaz. De (103 a, l) on déduit à l'aide de (77 a) :

$$(103 n) \quad u_l^2 \sim \frac{\lambda rZ}{\rho_l \bar{c}_{pr} n_{1l}} = \frac{\lambda rZ (T_r - T_l)}{q' n_{1l}^2} = \frac{rZ}{L} \cdot \frac{DM_l (m^* + 1)}{\rho_l} = \frac{DrZ}{n_{1l}},$$

c'est en effet identique à l'équation (103 d). La dernière forme de (103 n) est d'une simplicité remarquable. Il suit: *les équations (103 d, f) représentent la dépendance dimensionnelle de la vitesse de propagation de la combustion des grandeurs physiques même dans le cas général.* Elles sont une conséquence directe et exclusive des lois de conservation et des suppositions de combustion stationnaire et de réaction entre des particules similaires. Le facteur  $f$ , à l'autre côté, ne s'encontre que par un calcul explicite. L'équation (102) est un cas spécial de (103 d, f) qui est caractérisé par notre formule (28) pour le nombre  $Z$  de collisions.

## 10. COMPARAISON À L'EXPERIENCE.

D'abord nous comparons notre formule pour la vitesse de propagation de la combustion à la formule donnée par Nusselt<sup>1</sup>. La formule de Nusselt est déduite des suppositions: Il existe une «température d'inflammation»  $T_z$ , au-dessus de laquelle la mixture s'enflamme; au-dessous de  $T_z$  la mixture est supposée de réagir lentement; entre  $T_l$  et  $T_z$  l'augmentation de température est causée seulement par la conduction de la chaleur émise par la flamme; entre  $T_z$  et  $T_r$  l'augmen-

<sup>1</sup> Nous suivons l'exposition donnée par W. Jost dans son livre mentionné plus haut, *ibidem*, p. 108.

tation de température est linéaire ; la vélocité de réaction est indépendante de la température, dans toute la région comprise entre  $T_z$  et  $T_r$ . Dans notre notation, la formule de Nusselt s'écrit :

$$(104) \quad u_{iN}^2 = \frac{\lambda(T_r - T_z) T_l s Z}{\bar{\rho} \bar{c} (T_z - T_l) T_z n_{2r}};$$

$s$  est le nombre de molécules du produit final de la réaction qui se produisent dans chacune des réactions (pour la combustion de l'ozone, le produit final est  $O_2$ , on a  $s=3$ , la notation est la même comme en (29));  $\bar{\rho}, \bar{c}$  sont des valeurs moyennes de la densité et de la chaleur spécifique de la mixture;  $n_{2r}$  est le nombre de molécules du produit final de la réaction par  $cm^3$  de la mixture « consommée ». À cause de  $p_r \approx p$  (cf. (50)) et de (71), il suit :

$$n_{2r} = n_{1l} \frac{\tau_l}{\tau_r} (m^* + 1).$$

Cela donne à l'équation de Nusselt la forme :

$$(104 a) \quad u_{iN}^2 = \frac{\lambda(T_r - T_z) T_r s Z}{\bar{\rho} \bar{c} (T_z - T_l) T_z n_{1l} (m^* + 1)}.$$

C'est la forme de (103 n) qui, selon nos considérations, doit être valable pour toutes les équations qui décrivent la vélocité de propagation de la combustion. On trouve par division de (104 a), (103 n) :

$$(104 b) \quad \frac{u_{iN}^2}{u_i^2} \sim \frac{(T_r - T_z) T_r}{(T_z - T_l) T_z (m^* + 1)};$$

il reste une fonction sans dimensions, dépendante de quotients de températures et de  $m^*$ , comme on avait à s'attendre dans nos considérations dimensionnelles.

Il suit : Les conséquences qu'on a déduit de la formule de Nusselt sur la dépendance de la vélocité  $u_i$  de  $\bar{\rho}, \bar{c}, Z$ , sont valables en toute généralité, elles sont valables pour toute théorie de la combustion, et ne sont pas caractéristiques de la théorie de Nusselt, basée sur les suppositions spécifiées plus haut. En effet, ces conséquences ont été vérifiées par l'expérience. Nous constatons : 1) Au cas qu'on remplace dans une mixture combustible, un gaz inerte du point de vue chimique par un autre qui ait à peu près la même valeur de  $\lambda$ , mais d'autres valeurs de  $\bar{\rho} \bar{c}$ , la vélocité de propagation de la combustion doit être

plus petite pour le gaz qui ait la valeur de  $\bar{\rho} \bar{c}$  plus grande. (Dans nos formules (103), il apparaît  $\bar{\rho}_i \bar{c}_{pr}$  en lieu de  $\bar{\rho} \bar{c}$ , en conséquence de nos considérations sur la loi d'énergie (77 a)). 2) D'accord à (104) et, plus généralement, à (103 n), la vitesse  $u_i$  doit être déterminée par  $\lambda$  seulement, si dans une mixture on remplace un gaz inerte par un autre ayant la même valeur de  $\bar{\rho} \bar{c}$ .

Cette conclusion est une conséquence générale et inévitable des équations fondamentales: elle n'est pas causée par les suppositions assez spéciales et idéalisées de la théorie de Nusselt. On a fait l'objection<sup>1</sup> que l'hélium a une conductibilité thermique plus de 6 fois plus grande que l'argon, les capacités calorifiques étant égales, et que par conséquent la vitesse de combustion devrait être beaucoup plus grande dans des mixtures contenant hélium, de ce quelle est dans les mixtures contenant argon. Les mesures montrent une augmentation médiocre seulement. On a constaté dans des mixtures de 10%  $CH_4$  avec 90% d'une atmosphère contenant 21%  $O_2$  et 79%  $He$  ou  $A$ , que la vitesse de combustion était de 59 cm/sec dans la mixture contenant  $A$ , et de 82 cm/sec dans la mixture contenant  $He$ .

L'objection ne me semble pas décisive. La conductibilité thermique des formules (103 n) et (102), c'est la conductibilité de la mixture. Par un calcul basé sur une formule pour la conductibilité thermique de mixtures que j'avais obtenu au moyen d'une considération simple de la théorie cinétique des gaz, je trouvais 2,1 en lieu de la valeur observée  $82/59 = 1,4$ , pour le quotient théorique des vitesses de combustion des mixtures mentionnées plus haut, c'est à dire une valeur trop élevée, par 50%. Hélas, la conductibilité thermique n'a pas été mesurée dans ces mixtures.

Une généralisation de la déduction usuelle élémentaire pour la conductibilité thermique qui fait usage de considérations cinétiques, nous conduit à la formule:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\lambda_1}{1 + \frac{n_2}{n_1} \left( \frac{a_1 + a_2}{2a_1} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} + \frac{n_3}{n_1} \left( \frac{a_1 + a_3}{2a_1} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1}{m_3}} + \dots} + \\ &+ \frac{\lambda_2}{\frac{n_1}{n_2} \left( \frac{a_2 + a_1}{2a_2} \right)^2 \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} + 1 + \frac{n_3}{n_2} \left( \frac{a_2 + a_3}{2a_2} \right)^2 \sqrt{\frac{m_2}{m_3}} + \dots} + \dots \\ &= \sum_k \frac{\lambda_k}{\sum_i \frac{n_i}{n_k} \left( \frac{a_k + a_i}{2a_k} \right)^2 \sqrt{\frac{m_k}{m_i}}}; \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Voir le livre de Jost, p. 110/111.

ici les  $\lambda_k$  sont les conductibilités thermiques des composantes de la mixture,  $m_k$  les nombres de molécules par  $\text{cm}^3$ ,  $a_k$  les rayons des molécules,  $n_k$  leurs masses. Pour le calcul des mixtures de  $\text{CH}_4$  mentionnées plus haut, nous avons employé les valeurs (en unités Å):  $2a_{\text{CH}_4}=3,34$ ;  $2a_{\text{O}_2}=3,0$ ;  $2a_{\text{He}}=2,0$ ;  $2a_A=2,9$ ; pour toutes les  $\lambda_k$  nous avons assumé, d'accord à la théorie cinétique des gaz, qu'on ait  $\lambda_k=\lambda_{ok}\sqrt{T}$ ; nous avons utilisé les valeurs suivantes des  $\lambda_{ok}$  (en unités CGS):  $\text{CH}_4$   $1,7 \cdot 10^2$ ;  $\text{O}_2$   $1,5 \cdot 10^2$ ;  $\text{He}$   $6,1 \cdot 10^2$ ;  $A$   $0,92 \cdot 10^2$ .

Une erreur de 50% n'apparaîtra pas grosse, si nous tenons compte du fait que les mesures de la vitesse de combustion d'ordinaire ne son pas très exactes et que les  $\lambda_k$  ne sont pas exactement proportionnelles à  $\sqrt{T}$ . Mais qualitativement, on déduit facilement de notre formule pour  $\lambda$  la raison, pourquoi les mesures de la vitesse de combustion accomplies dans des mixtures de  $\text{H}_2$  avec des «atmosphères» composées de 21% de  $\text{O}_2$  et de 79% de  $\text{He}$  ou  $\text{Ne}$  ou  $A$ , n'aient pas montré de différence essentielle entre les gaz nobles; pour  $\text{H}_2$ ,  $\lambda_0$  est spécialement grande et  $m$  spécialement petite. Ainsi la contribution de l'hydrogène à la valeur de  $\lambda$  prévaut sur les contributions des autres gaz de telle façon que pas même la contribution du  $\text{He}$  puisse essentiellement changer la valeur de  $\lambda$  en comparaison aux valeurs résultantes pour les mixtures contenant d'autres gaz nobles.

La formule pour  $\lambda$  donnée plus haut nous montre que la conductibilité thermique d'une mixture gazeuse peut être calculée des conductibilités des composantes d'accord à la règle de mélanges, seulement au cas que les rayons et les masses moléculaires ne soient pas très différents pour ces espèces de molécules qui donnent de contributions sensibles à la valeur de  $\lambda$ . Je le regrette de n'avoir pas à disposition du matériel empirique pour contrôler cette conclusion.

La formule de Nusselt fait usage de la conception d'une «température d'inflammation». Jost a montré dans son livre que cette conception doit être considérée comme une construction provisoire affectée de défauts essentiels. Toujours, cette conception permet (comme on sait) à l'aide de (104) prévoir l'existence de limites d'inflammation. En effet si la mixture n'a pas la composition stoechiométrique,  $T_r$  n'a pas sa valeur maximum; d'autre part, la température d'inflammation augmentera à partir de la composition stoechiométrique de la mixture (parceque alors la mixture sera plus difficile à enflammer); par conséquent, la différence  $T_r - T_z$  diminuera, et  $u_i^2$  avec elle. La limite d'inflammation sera atteinte au moment où  $u_i$  ait devenue si petite que la combustion ne ce déplace plus. Pour notre cas de réaction entre particules similaires, qui est représenté par la formule (102), il n'existe pas la con-

ception de composition stoechiométrique. Selon (77a),  $T_r$  augmente avec  $n_{11}$ , c'est à dire avec la concentration du combustible, au même tempsil diminue  $\tau_r$ , comme  $u_l$  augmente à la diminution de  $\tau_r$  (cf. (102)),  $u_l$  est une fonction monotone croissante de  $n_{11}$ . Une diminution de  $u_l$  aux deux cotés d'une composition optimale résultera de la théorie au moment que nous considérerons des réactions entre particules inégales; dans un travail prochain nous montrerons que, d'accord à l'expérience, la vélocité de combustion est une fonction croissante de la quantité du combustible, dans la région du surplus en air jusqu'au delà du point stoechiométrique; après avoir atteint un maximum dans la région du surplus en combustible, la vélocité de combustion commence et continue à diminuer à l'augmentation de la quantité du combustible. Nous n'aurons pas besoin de l'hypothèse d'une température d'inflammation pour cela; en effet, nous n'en avons pas aussi besoin dans le travail présent.

Il suit de (102) que  $u_l$  ne varie pas beaucoup à la variation de la température  $T_l$ ; en effet, (99) entraîne que  $\tau_r$  ne varie pas beaucoup à la variation de  $\tau_l$ , parcequ'au dénominateur de  $\tau_r$ , le second membre auprès de  $1/\tau_l$  est en général 4 ou 5 fois plus grande que  $1/\tau_l$ , cf. la table 1 donnée plus loin. Cette variabilité de  $u_l$  relativement insignifiante est d'accord à l'expérience (Jost, p. 112), mais elle est en contradiction à la formule de Nusselt, laquelle donnerait même  $u_l \rightarrow \infty$  pour  $T_l \rightarrow T_z$ . En réalité,  $u_l$  reste régulier partout, aussi en cas qu'on dépasse par beaucoup les «températures d'inflammation» assumées dans la littérature,  $u_l$  ne montre de dépendance significative de  $T_l$  qu'à des concentrations du combustible si petites (c'est à dire à de grandes valeurs de  $m^*$ ) que  $\tau_r$  devienne de l'ordre de grandeur de  $\tau_l$  (cf. la structure de la formule (99) pour  $\tau_r$ ). Dans cette région  $u_l$  décroît rapidement à la diminution de  $T_l$  (et, par conséquence, de  $T_r$ ), ainsi  $u_l$  devient aussitôt négligeable. Pris dans le sens mathématique, cette diminution ne cessera qu'au moment où l'expression  $\sqrt{1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}}$  du dénominateur de (102) ait de valeurs très petites; ça s'effectuerait dans la proximité la plus voisine du point  $\tau_l = \tau_r$ . Mais il est à tenir compte du fait que (102) est une formule approximative: l'équation plus compliquée (101) laquelle à cause de sa dérivation nous pouvons considérer comme plus authentique, n'a pas de zéro au dénominateur à droite. De plus, notre méthode d'approximation avait comme une de ses bases la supposition que  $\tau_l$  soit considérablement plus grand que  $\tau_r$ , supposition qui en effet se trouve réalisée dans toutes les flammes. Autrement dit: la limite  $\tau_r \rightarrow \tau_l$  n'a pas de signification physique ni est permise au sens

mathématique parce que les formules, selon leur dérivation, ne sont pas compétentes pour la limite mentionnée.

Maintenant nous montrerons que les mesures de la combustion de l'ozone, du point de vue quantitatif, sont représentées assez bien par la formule (102). À cause des raisons données dans le § 3, nous aurons à traiter  $E$  comme paramètre qui est à déterminer d'une seule valeur mesurée de  $u_l$ . Seulement l'ordre de grandeur de  $E$  nous est connue de la physique atomique, elle est  $\approx 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-12}$  ergs, par conséquent  $E/k \approx O(10^4)$ . Si le rayon moléculaire du  $O_3$  nous était connu, nous pourrions calculer  $A_1$ ; nous pourrions assumer qu'il soit plus grand que le rayon du  $O_2$ . La valeur de  $q'$  est connue:  $q' = 2,35 \cdot 10^{-12}$  ergs, et  $\lambda_0 = 1,5 \cdot 10^2$  CGS. Utilisant le rayon moléculaire du  $O_2$ :  $a \approx 1,5 \cdot 10^{-8}$  et la valeur  $E/k = 1,1 \cdot 10^4$ , on obtiendrait:  $A_1 \approx 6,4 \cdot 10^{10} \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)^2$ . En vue de l'incertitude de la valeur de  $A_1$ , on préférera traiter  $A_1$  aussi comme paramètre.

Nous déterminons  $E/k$  et  $A_1$  de 2 valeurs empiriques de  $u_l$ . Des mesures de Lewis et v. Elbe nous avons:

$$u_l = 158 \text{ pour } m^* = 3,054; \quad T_l = 427^\circ K; \quad T_r = 1343^\circ K;$$

$$u_l = 747 \text{ pour } m^* = 1,016; \quad T_l = 468^\circ K; \quad T_r = 2044^\circ K.$$

À l'aide de (102) nous trouvons

$$E/k = 0,947 \cdot 10^4 K; \quad A_1 = 1,52 \cdot 10^{11} \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)^2.$$

Ces deux nombres correspondent bien à l'expectation théorique pour  $E/k$  et  $A_1$ ; ils nous peuvent servir comme première indication que l'équation (102) sera capable de représenter la vélocité de propagation de la combustion de l'ozone. De plus, il est possible maintenant, calculer à l'aide de (102) toutes les valeurs de  $u_l$  correspondantes aux valeurs mesurées. Le résultat se présente dans la table 1. Les valeurs en parenthèse ne sont pas compétentes pour la comparaison entre théorie et expériences parce qu'elles ont été utilisées pour la détermination de  $E/k$  et  $A_1$ . Dans la dernière colonne, ils y sont données les 4 valeurs de la vélocité de combustion calculées par Lewis et v. Elbe.

Si nous utilisons le rayon moléculaire du  $O_2$  qui certainement est trop petit, nous obtenons comme valeur théorique de  $A_1$ , à l'aide de la valeur de  $E/k$  mentionnée plus haut:  $E/k = 9,47 \cdot 10^3$ , la suivante:

$$\bar{A}_1 = 4,9 \cdot 10^{10}. \text{ Ainsi, il résulterait du quotient } \sqrt{\frac{\bar{A}_1}{A_1}} = \sqrt{\frac{15,2}{4,9}} = 1,76$$

une valeur du rayon moléculaire de  $O_3$  1,76 fois plus grande que celle du rayon de  $O_2$ ; c'est une valeur un peu grande, mais la concordance en ordre de grandeur est très satisfaisante. L'énergie d'activation mesurée de la réaction  $2O_3 \rightarrow 3O_2$  est de  $24 \pm 1$  Cal par mole; à l'aide de (102) nous obtenons 19,0 Cal, ce qu'est autre fois une concordance

TABLE 1

$m^*$	$T_i$ °K	$T_r$ °K	$u_i$ obser- vées cm/sec	$u_i$ calculées, à q. (102) cm/sec	$\tau_i$	$\tau_r$	erreur = $u_i$ (calc.) - $u_i$ (obs.) en % de $u_i$ (obs.)	$u_i$ calculées, Lewis cm/sec	erreur, Lewis en %
3,054	300	1239	55,0	71,7	31,6	7,65	30	253	360
	327	1259	74,3	85,3	29,0	7,54	15		
	361	1289	100,0	108	26,2	7,35	8		
	401	1322	134,2	136	23,8	7,16	1		
	427	1343	158,0	(158)	22,2	7,05	(0)		
1,497	451	1362	178,0	191	20,1	6,95	7	451	185
	301	1680	141	238	31,5	5,65	69		
	307	1685	187	249	30,9	5,63	33		
	333	1704	224	284	28,5	5,56	27		
	376	1738	282	361	25,2	5,45	24		
1,016	408	1763	352	405	23,2	5,38	15	333	108
	441	1790	435	467	21,5	5,30	7		
	477	1818	563	539	19,9	5,21	- 4		
	302	1922	160	369	31,4	4,95	130		
	312	1928	287	394	30,4	4,91	37		
	350	1958	379	465	27,1	4,85	23		
	376	1976	495	520	25,2	4,80	5		
	411	2003	615	609	23,0	4,73	- 1		
	453	2035	733	710	20,9	4,66	- 3		
	468	2044	747	(747)	20,3	4,63	(0)		
486	2063	780	806	19,5	4,59	+ 3	664	-11,1	

assez bonne, il est à tenir en compte que notre valeur doit être quelque chose plus petite de 24 Cal. Mais, en vue des approximations faites dans nos suppositions et dans notre calcul, on ne donnera pas trop d'importance à l'aspect quantitatif du problème. Plutôt, il est essentiel que l'éq. (102) satisfasse à toutes les demandes de caractère qualitatif, et en quelque sorte aux demandes quantitatives aussi, et qu'on trouve des valeurs raisonnables de  $E/k$  et de  $A_1$ .

D'accord à (102), la vitesse  $u_i$  de combustion ne dépend pas de la

pression ; en effet, il suit de (49), (70), (71) que  $\frac{m^*+1}{m^*+\mu} = \frac{M_2}{M_1}$ , c'est à dire  $\frac{m^*+1}{m^*+\mu}$  n'est pas variable avec la pression  $p_l$ . La table 1 ne donne pas les valeurs de  $p_l$ ; Lewis et v. Elbe on mesuré les valeurs suivantes (en mm Hg) :

TABLE 2

$m^*$	$T_l$	$T_r$	$p_l$
3,054	300	1239	624
3,054	427	1343	2560
1,016	302	1922	495
1,016	468	2044	3760

On voit que  $p_l$  varie beaucoup ; en tant qu'on peut considérer l'éq. (102) comme confirmée par l'expérience (cf. table 1), on pourra dire que la vélocité de combustion soit indépendante de la pression.

À l'aide de (71), (49) on tire de (77 a) :

$$(105) \quad T_r - T_l = \frac{q' n_{l1}}{\rho_l \bar{c}_{pr}} = \frac{q' L p_{l1}}{M_1 \bar{c}_{pr} p_l} = \frac{Q'}{M_1 \bar{c}_{pr} (m^* + 1)} = \frac{Q'}{(M_2 m^* + M_1) \bar{c}_{pr}}$$

Dans nos calculations, nous avons traité  $\bar{c}_{pr}$  comme constante : il est à remarquer que c'en n'est pas exactement le cas comme le montrent les

TABLE 3

$m^*$	$T_l$	$T_r - T_l$	$\frac{32 \bar{c}_{pr}}{R}$
3,054	300	939	3,98
	401	921	4,05
	451	911	4,09
1,497	301	1379	4,12
	408	1355	4,19
	477	1341	4,23
1,016	302	1620	4,18
	411	1592	4,25
	486	1577	4,29

éqs. (66), (67). Mais nous pouvons contrôler cette approximation à l'aide de la table 1. D'accord à (105),  $T_r - T_l$  doit être constante, si  $\bar{c}_{pr}$  en réalité est une constante. La table 3 démontre que c'est assez bien le cas.

La diminution faible de  $T_r - T_l$  à l'augmentation de  $T_l$  sous condition de la constance de  $m^*$ , est un reflet de l'augmentation de  $\bar{c}_{pr}$ . Pour  $32 \bar{c}_{pr}/R$  on trouve les valeurs de la 4<sup>me</sup> colonne; la théorie cinétique des gaz donnerait pour 5 degrés de liberté la valeur 3,5. Notre valeur plus élevée, de 4 environ, est causée par l'excitation de quelques degrés de plus à cause des températures élevées.

On peut déterminer la vitesse de combustion aussi par intégration graphique de l'équation différentielle. Il est démontré en § 8 qu'on a à chercher la courbe intégrale qui part du point  $Q(v_l, y_l)$  et atteint le point  $P(v=0, y=0)$ . La courbe intégrale partant de  $Q$  passera au-dessus de  $P$  pour tourner à gauche ou à droite, selon la valeur de  $u_l$ . Pour une valeur seule bien définie de  $u_l$  la courbe débouchera en  $P$ .

Les calculations du travail présent, étaient faites d'origine avec une formule pour le nombre  $Z$  de collisions selon laquelle l'énergie relative puisse être transmise entière, pas seulement la partie  $E_{||}$  relative au mouvement dans la ligne joignant les deux centres des molécules. Les formules correspondantes à ce cas antérieur diffèrent des formules du travail présent par un facteur additionnel  $\sqrt{\tau+1}$  en  $u_l$ ; en outre, on avait utilisé le point  $y=1$  pour la dérivation de la formule de  $u_l$ , en lieu de  $y=\tau/3$  cf. (96). On avait trouvé pour ce cas par intégration graphique que les valeurs de  $u_l$  calculées par la méthode d'approximation analytique étaient pratiquement identiques aux valeurs trouvées par voie graphique; la différence était 2% au maximum. On avait traité  $E/k$  et  $A_1$  comme paramètres. Ainsi nous pourrions affirmer qu'aussi dans notre cas la méthode graphique donnera des valeurs pratiquement identiques aux valeurs trouvées par la méthode analytique d'approximation. Au même temps, nos formules d'approximation seront autre fois prouvées.

## 11. LA TEMPERATURE DANS LA FLAMME.

Il suit de (92), (78 a) et de la relation:  $p_{l1} = n_{l1} k T_l$  que :

$$(106) \quad T_x = \frac{u_l q' p_{l1} \tau_l}{(m^* + 1) E \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) \lambda_0 \sqrt{E/k}} \cdot \frac{v-y}{\sqrt{\tau}}$$

La fonction à droite est connue comme fonction de  $y$ , c'est à dire de  $T$ , aussitôt qu'on ait déterminé  $v(y)$  par les méthodes graphique ou analytique, d'approximation décrites dans les §§ 9, 10.

Nous utilisons l'expression approximative (95) de  $v$ . Tenu compte de  $y_l = \tau_l - \tau_r$ , il suit :

$$(107) \quad v_c - y = \frac{\tau_r}{\tau_l} [(y(1 - y_l) - y_l)e^{-y} + y_l - y].$$

À cause de  $T = \frac{E}{k\tau}$  et de  $\tau = \tau_r + y$ , on a :

$$(108) \quad \frac{dy}{dx} = \frac{-k^{3/2} u_l q' p_l \tau_r}{E^{5/2} (m^* + 1) \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) \lambda_0} \cdot [(y(1 - y_l) - y_l)e^{-y} + y_l - y](\tau_r + y)^{3/2}.$$

D'accord à (108), l'augmentation de la température est déterminée essentiellement par  $e^{-y} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \text{const}^e$ , parceque c'est cette expression qui cause à peu près complètement la variation de  $dy/dx$ . Nous assumons  $x=0$  pour  $T = T_1 \equiv \frac{T_l + T_r}{2}$ , c'est à dire pour

$$(109) \quad y_l \equiv \frac{\tau_r(\tau_l - \tau_r)}{\tau_l + \tau_r}; \quad \tau_1 \equiv \tau_r + y_l = \frac{2\tau_r\tau_l}{\tau_l + \tau_r}.$$

Cela donne comme équation qui détermine la température dans la flamme :

$$(110) \quad \int_{y_l}^y \frac{dy}{(\tau_r + y)^{3/2} [(-y(1 - y_l) + y_l)e^{-y} - y_l + y]} = \frac{k^{3/2} u_l q' p_l \tau_r}{E^{5/2} (m^* + 1) \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) \lambda_0} \cdot x.$$

Nous évaluons l'intégrale de manière approximative en posant :

$$(110 a) \quad \frac{1}{\square} \approx \frac{1}{y - y_l} + \frac{2}{y^2(2 - y_l)};$$

ainsi nous avons décrit l'expression  $\frac{1}{\square}$  avec exactitude pour les deux régions  $y \gg 1$  et  $y \ll 1$ . Dans tout le domaine des valeurs de  $y$  et  $y_l$ , la différence entre l'approximation (110 a) et la valeur exacte de  $\frac{1}{\square}$  ne

surpasse pas 25 % de la valeur exacte. Nous écrivons :

$$(111) \quad K = \frac{k^{3/2} u_l q' p_l \tau_r}{E^{5/2} (m^* + 1) \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) \lambda_0}$$

et nous obtenons :

$$(112) \quad \frac{2}{\tau_l} \left( \frac{1}{\sqrt{\tau}} - \frac{1}{\sqrt{\tau_1}} \right) - \frac{1}{\tau_l^{3/2}} \ln \left( \frac{\sqrt{\tau_l} + \sqrt{\tau}}{\sqrt{\tau_l} + \sqrt{\tau_1}} \cdot \frac{\sqrt{\tau_l} - \sqrt{\tau_1}}{\sqrt{\tau_l} - \sqrt{\tau}} \right) + \frac{2}{y_l - 2} \cdot \left[ \frac{1}{\tau_r^2} \left( \frac{3y + \tau_r}{y\sqrt{\tau}} - \frac{3y_1 + \tau_r}{y_1\sqrt{\tau_1}} \right) - \frac{3}{2\tau_r^{5/2}} \ln \left( \frac{\sqrt{\tau} + \sqrt{\tau_r}}{\sqrt{\tau_1} + \sqrt{\tau_r}} \cdot \frac{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau_r}}{\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_r}} \right) \right] = K \cdot x;$$

ici  $y = \tau - \tau_r$ ;  $\tau = E/kT$ . Dans (112), nous avons  $x$  en fonction de  $T$ , c'est à dire : nous connaissons la température dans la flamme

Pour une estimation de l'épaisseur de la flamme, nous introduisons :

$$(113) \quad T_a = T_r - T_l = T_r \left(1 - \frac{T_l}{T_r}\right); \quad T_b = T_l \left(1 + \frac{T_l}{T_r}\right);$$

nous pouvons considérer la distance entre les coordonnées correspondantes  $x_a, x_b$  comme mesure approximée de l'épaisseur de la flamme. Utilisant l'abréviation

$$(114 a) \quad \delta = T_l/T_r = \tau_r \tau_l.$$

nous avons :

$$(114 b) \quad \tau_a = \frac{\tau_r}{1 - \delta}; \quad \tau_b = \frac{\tau_l}{1 + \delta}.$$

Par une calcul simple, on trouve

$$(115) \quad x_a - x_b = \frac{1}{K \tau_l^{5/2}} \left[ 2\tau_l \left( \sqrt{\frac{1 - \delta}{\delta}} - \sqrt{1 + \delta} \right) - \tau_l \ln \left( \frac{1 + \sqrt{\frac{\delta}{1 - \delta}}}{1 + \sqrt{\frac{1}{1 + \delta}}} \cdot \frac{1 - \sqrt{\frac{1}{1 + \delta}}}{1 - \sqrt{\frac{\delta}{1 - \delta}}} \right) + \frac{2}{\tau_l \delta^{5/2} \left(1 - \delta - \frac{2}{\tau_l}\right)} \cdot \left( \frac{1 + 2\delta}{\delta \sqrt{\frac{1}{1 - \delta}}} - \frac{3 - 2\delta(1 + \delta)}{(1 - \delta(1 + \delta)) \sqrt{\frac{1}{\delta(1 + \delta)}}} \right) \right]$$

$$-\frac{3}{\tau_l \delta^{5/2} \left(1 - \delta - \frac{2}{\tau_l}\right)} \ln \left( \frac{\sqrt{\frac{1}{1-\delta}} + 1}{\sqrt{\frac{1}{1+\delta}} + \sqrt{\delta}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{1}{1+\delta}} - \sqrt{\delta}}{\sqrt{\frac{1}{1-\delta}} - 1} \right).$$

Nous obtenons de (111), (115) pour la combustion caractérisée par les nombres:  $m^* = 1,016$ ;  $T_l = 302$ ;  $T_r = 1922$ ;  $p_l = 495$  mm Hg;  $u_l$  (calc.) = 369, comme valeur de  $K$  à peu près 9,0 et comme valeur de l'épaisseur de la flamme:  $x_a - x_b \approx 3,7 \cdot 10^{-3}$  cm. Pour calculer l'ordre de grandeur, il suffit la formule:

$$(115 a) \quad x_a - x_b \approx \frac{2}{K \tau_l^{3/2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\delta}} - 1 + \ln \sqrt{\frac{4}{\delta}} \right]; \quad \delta = \frac{T_l}{T_r}.$$

Cette formule donne  $3,9 \cdot 10^{-3}$  cm en lieu de  $3,7 \cdot 10^{-3}$  cm pour l'exemple mentionné de combustion.

En employant (115) ou (115 a), on tiendra compte du fait que les températures  $T_a, T_b$  diffèrent par 20% environ de  $T_r, T_l$ , selon notre définition. Si nous posons:

$$\delta' = \frac{\delta}{10}$$

en lieu de  $\delta$ , la température  $T_a$  résulte inférieure à  $T_r$  par 2% environ, la température  $T_b$  supérieure à  $T_l$  par 2% environ. Les éqs. (115), (115 a) sont valables pour  $\delta'$  aussi. Avec cette définition, l'épaisseur de la flamme résulte dans notre exemple, à l'aide de (115 a), comme:  $x'_a - x'_b = 1,2 \cdot 10^{-2}$  cm. (nous utilisons la désignation  $x'_a - x'_b$  pour accentuer la différence en définition).

À cause du facteur  $1/K$ , l'épaisseur de la flamme est inversement proportionnelle à la pression  $p_l$  de la partie pas encore enflammée de la mixture (cf. (111)). Cette conclusion est basée essentiellement sur l'indépendance de  $u_l$  de la pression (cf. (102)), c'est à dire sur la supposition  $Z \sim n_1^2$  qui était une conséquence de notre supposition d'une réaction entre particules similaires. Si le nombre  $Z$  de collisions montre une dépendance de la pression différente de l'antécédante, la vitesse de combustion sera fonction de la pression (cf. (103 f, h)), et l'épaisseur de la flamme sera une fonction de la pression différente de  $1/p_l$  (cf. (111), (115 a)).

De même comme pour la vitesse de combustion, on peut montrer pour l'épaisseur de la flamme que nos équations sont d'une validité générale quant à leur forme dimensionnelle si nous ne fixons pas la

formule donnant  $Z$ . Le traitement sommaire de la diffusion qui était essentielle pour l'exécution de notre calcul et pour la détermination du facteur sans dimensions en (115), (115 a), n'influe pas sur la forme dimensionnelle des équations (115), (115 a), ni sur la dépendance qualitative des grandeurs physiques. En effet, ils suivent de (103 l, m), (77 a), (71) les relations dimensionnelles :

$$(116 a) \quad \Delta x \sim \frac{D}{u_l} \sim \frac{\lambda}{u_l \rho_l \bar{c}_{pr}} = \frac{\lambda E \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right)}{u_l q' n_{1l} k \tau_r} = \frac{\lambda_0 E^{5/2} \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) (m^* + 1)}{k^{3/2} u_l q' p_l \tau_r \tau_l \sqrt{\tau}}.$$

D'autre part, on a selon (111) :

$$(116 b) \quad \frac{1}{K \tau_l^{3/2}} = \frac{\lambda_0 E^{5/2} \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_l}\right) (m^* + 1)}{k^{3/2} u_l q' p_l \tau_r \tau_l^{3/2}},$$

ce qu'est identique à (116 a), à l'exception du fait qu'on ait en (116 a) le facteur sans dimensions  $\frac{1}{\sqrt{\tau}}$  qui ne peut pas être déterminé plus exactement par considérations dimensionnelles, pendant qu'en (116 b) on a  $\frac{1}{\sqrt{\tau_l}}$ . Par conséquent notre formule (115 a) pour l'épaisseur de la flamme peut être considérée comme hors de question quant à leur dépendance dimensionnelle des grandeurs physiques. La diffusion ne changerait pas cette dépendance,  $u_l$  étant donné par (103 d, f). Suppositions de caractère spécial n'influent que sur le nombre  $Z$  de réactions qui apparaît sous la forme de  $\sqrt{Z}$ , dans  $u_l$ . D'autre côté, pour le résultat quantitatif, la forme de la parenthèse de (115 a) est d'importance; dans notre exemple, la parenthèse a la valeur de 10 environ, si nous calculons  $x'_a - x'_b$ .

La température de la flamme peut être déterminée aussi par l'application de la méthode graphique à l'équation (106); le côté droit de (106) est une fonction connue de  $T$ . Ainsi on a  $\frac{dT}{dx} = f(T)$ , de manière qu'on peut trouver la valeur  $dx = dT/f(T)$  correspondante à un  $dT$  quelconque. Cela permet la détermination graphique de la courbe  $T = T(x)$ . Pour chacun ensemble de valeurs de  $T_r, T_l, m^*, p_l$  on a une courbe. Mais du point de vue qualitatif, toutes les courbes se ressemblent: inclination presque insensible dans la partie pas encore « consommée », inclination très grande dans la zone de combustion, transition à des températures constantes  $T_r$  dans la partie « consommée ».

L'épaisseur de la flamme décroît à l'augmentation de la vitesse de combustion, de  $T_i$  et de  $T_r$ .

À la méthode du travail présent, on peut traiter toutes les combustions qui sont causées essentiellement par la collision de 2 espèces de molécules. Dans la plupart du travail présent, on a supposé qu'il se traite de collisions entre 2 espèces *égales* de molécules. Les équations se compliquent un peu si l'on suppose de collisions entre 2 espèces *inégales* de molécules. Dans un travail prochain, on traitera ce cas pour l'appliquer à la combustion d'hydrocarbures. Nous montrerons qu'il est possible constituer une formule analytique pour la vitesse de propagation de la combustion même dans ce cas un peu plus compliqué.

*Mayence, Institut de Physique de l'Université.*