

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3, avenue Circulaire, UCCLE - BRUXELLES 18

AERONOMICA ACTA

A - N° 59 - 1969

Les coefficients de transport des gaz en vue d'applications aéronomiques

par L. A. MATA

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3, Ringlaan, UKKEL - BRUSSEL 18

PROLOGO

A exposição subordinada ao título "Les coefficients de transport des gaz en vue d'applications aéronomiques" é o primeiro trabalho de conjunto que deve permitir uma aplicação simples e suficientemente precisa em aeronomia.

AVANT-PROPOS

L'exposé sur "Les coefficients de transport des gaz en vue d'applications aéronomiques" est le premier travail d'ensemble qui doit permettre une application simple et suffisamment précise pour les applications aéronomiques.

VOORWOORD

De uiteenzetting "Les coefficients de transport des gaz en vue d'applications aéronomiques" is het eerste werk met eenvoudige en voldoende nauwkeurige formules voor aëronomische vraagstukken.

FOREWORD

"Les coefficients de transport des gaz en vue d'applications aéronomiques" shows how it is possible to find simple and sufficiently precise formulas for aeronomic problems.

VORWORT

Der Text "Les coefficients de transport des gaz en vue d'applications aéronomiques" ist die erste Zusammenarbeit, die ein einfaches und hinglänglich genaues Auftragen zur Aeronomie erlaubt.

LES COEFFICIENTS DE TRANSPORT DES GAZ EN VUE D'APPLICATIONS AERONOMIQUES

par

L.A. MATA

TABLES DE MATIERES

	<u>Pages</u>
Introduction	5
Formules générales	6
Coefficients de conductivité thermique des gaz simples	13
Coefficients de diffusion	28
Coefficient de conductivité thermiques d'un mélange gazeux	38
Coefficients de diffusion binaire relatifs à l'intervalle 150 - 500°K	44
Conclusions	46
Références	51

Resumo

Utilizando a teoria classica de Enskog-Chapman sobre as propriedades do transporte dos gases, algumas teorias sobre o transporte de energia interna e os valores experimentais disponiveis, foi possivel estabelecer expressões dos coeficients de conductividade termica e de difusão com vista a uma utilisacão em aeronomia. As expressões dos coeficientes de conductividade termica foram estabelecidas para o caso dos gases simples et para as misturas que se podem encontrar na alta atmosfera. Os coeficientes de difusão foram estabelecidos, unicamente, para o caso des misturas binarias. As formulas assim estabelecidas representam, segundo pensamos, uma approximação suficiente, no campo da applicação aeronomica.

Résumé

En utilisant la théorie classique de Enskog-Chapman sur les propriétés du transport des gaz, certains aspects théoriques sur le transport d'énergie interne et des valeurs expérimentales, il a été possible d'établir des expressions des coefficients de conductivité thermique et de diffusion en vue d'une utilisation en aéronomie. Les expressions des coefficients de conductivité thermique ont été établies pour le cas des gaz simples et pour les mélanges rencontrés dans la haute atmosphère.

Les coefficients de diffusion ont été établis pour le cas des mélanges binaires.

Les formules obtenus constituant une approximation suffisante dans le cadre des applications aéronomiques.

Samenvatting

Men is uitgegaan van de klassieke theorie van Enskog-Chapman betreffende de eigenschappen van het transport van gassen, van enkele theorieën betreffende het transport van inwendige energie, en van de experimentele waarden, om uitdrukkingen op te stellen voor de coëfficiënten van de thermische geleidbaarheid en van de diffusie, met het oog op de aëronomische toepassing ervan. De uitdrukkingen van de thermische geleidbaarheidscoëfficiënten werden opgesteld voor de gassen en gasmengsels aanwezig in de hoge atmosfeer.

De diffusiecoëfficiënten werden enkel vastgelegd voor de binaire mengsels.

De betrekkingen die aldus werden opgesteld lijken ons een voldoende benadering in het raam van de aëronomische toepassingen.

Abstract

Formulas have been established for the thermal conductivity and diffusion coefficients for use in aeronomy, starting from the classical Enskog-Chapman theory concerning the properties of transport of gases, from the theoretical aspect of transport of internal energy and from the experimental values.

Thermal conductivity coefficients are given for gases and gas mixtures in the high atmosphere. Diffusion coefficients are also given for binary mixtures.

Such formulas seem to be a satisfactory approximation for aeronomical problems.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der klassischen Theorie von Enskog-Chapman über die Gastransporteigenschaften, mit Hilfe einiger Theorien der Innerenergieübergang und mit Hilfe der experimentellen Werte, wurde es möglich Ausdrücke der Wärmeleitungskoeffizienten und der Diffusionskoeffizienten für einer aeronomischen Benutzung festzustellen. Die Ausdrücke der Wärmeleitungskoeffizienten wurden für einzelne Gasen und für Mischungen, die in der höheren Atmosphäre vorkommen, festgestellt. Die Diffusionskoeffizienten wurden nur für Binärsystemen berechnet.

Die so erhaltenen Formeln sind, zu unserer Meinung, eine hinreichendes Näherungsverfahren im Gebiet der aeronomischen Anwendungen.

INTRODUCTION

La théorie classique de Enskog-Chapman sur les propriétés du transport des gaz^(1,2) est applicable si :

(a) les gaz sont à basse pression ; ainsi, les collisions de plus de deux molécules sont rares et les dimensions des molécules sont très inférieures à la distance moyenne inter-moléculaire ;

(b) la température du système gazeux n'est pas trop basse ; il n'est donc pas nécessaire d'utiliser la mécanique quantique pour décrire les collisions entre les molécules ;

(c) pendant les collisions, seule l'énergie cinétique est communicable entre les molécules ;

(d) le champ des forces intermoléculaires est de symétrie sphérique. Les conditions (a) et (b) se vérifient dans la haute atmosphère. Les conditions (c) et (d) se vérifient (au moins approximativement) seulement dans le cas des gaz monatomiques. Toutefois, pour le cas des gaz polyatomiques qui nous intéressent dans l'application aéronomique, la théorie "Enskog-Chapman", a eu un raisonnable succès dans l'interprétation des phénomènes de transport qui ne sont pas trop affectés par l'existence des modes internes d'énergie. Dans le cas d'un transport d'énergie interne par conduction, il faut utiliser d'autres théories. Toutefois, la littérature disponible nous indique qu'il existe des approximations suffisantes. De là, il a été possible de compléter les données expérimentales des coefficients de conductivité thermique et de diffusion des gaz destinés à être utilisés en aéronomie, et aussi d'obtenir un ensemble complet de formules d'utilisation facile. Dès lors, ces formules dont l'obtention a été toujours justifiée par la théorie ou par les données expérimentales, représentent, à notre avis, une approximation suffisante dans le cadre des applications aéronomiques.

En tenant compte que : (a) les gaz de l'atmosphère supérieure intervenant dans les transports d'énergie par conduction, sont l'hydrogène atomique, l'hélium, l'oxygène atomique, l'azote moléculaire et l'oxygène moléculaire et que (b) l'établissement des formules relatives aux

coefficients de conductivité est lié à l'établissement des formules relatives à la diffusion, nous avons obtenu l'ensemble des formules relatives à la diffusion et à la conduction pour le cas des 5 gaz indiqués et pour leurs mélanges. Finalement, nous avons présenté les coefficients de diffusion de l'argon et du méthane.

2.- FORMULES GENERALES

2.1. D'après la théorie de Enskog-Chapman, les valeurs des coefficients de transport sont exprimées par des séries infinies, lesquelles convergent rapidement ; ainsi, seulement quelques termes sont nécessaires pour obtenir un grand degré d'approximation. Le nombre de termes, de la série que l'on considère, représente l'ordre de l'approximation. Les coefficients peuvent être exprimés par le produit de l'expression qui représente la première approximation et un facteur de valeur variable avec l'ordre de l'approximation. Ce facteur diffère très peu de l'unité et augmente également très peu avec l'ordre de l'approximation.

Le coefficient de viscosité, η , d'un gaz simple est exprimé par la formule

$$\eta = \frac{5}{16 \pi} (\pi m kT)^{1/2} \frac{1}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} f_{\eta} \quad (1)$$

où m est la masse moléculaire, k est la constante de Boltzmann, et T représente la température absolue; σ est un des paramètres du potentiel de l'interaction moléculaire qui représente le rayon de la molécule dans la majorité des potentiels actuellement utilisés. La grandeur $\Omega^{(2,2)*}$, sans dimension, qui est une des intégrales appelées intégrales réduites de collision, dépend de la température et du modèle d'interaction moléculaire ; elle a une valeur égale à l'unité pour le cas du modèle simple des sphères rigides. f_{η} est une grandeur sans dimension qui est égale à l'unité pour la première approximation et qui corrige celle-ci en tenant compte des approximations supérieures. La valeur de f_{η}

est toujours très peu différente de l'unité, pour n'importe quelle approximation et pour n'importe quel modèle d'interaction moléculaire. De plus, f_η varie très peu avec la température.

Le coefficient de conductivité thermique, λ , est exprimé par la formule

$$\lambda = \frac{25}{32 \pi} (\pi m kT)^{1/2} \frac{c_v}{\sigma^2 \Omega(2,2)^*} f_\lambda \quad (2)$$

où c_v est la chaleur massique à volume constant du gaz et f_λ a une signification et des caractéristiques identiques à celles présentées par f_η . Les autres symboles ont déjà été définis précédemment.

Le coefficient de diffusion du mélange des deux gaz i et j est exprimé par la formule

$$D_{ij} = \frac{3}{8 n \pi} \left[\frac{\pi kT}{2} \frac{m_i + m_j}{m_i m_j} \right]^{1/2} \frac{1}{\sigma^2 \Omega_{i,j}(1,1)^*} f_D \quad (3)$$

où n est la concentration totale $n_i + n_j$ du mélange et les indices i et j se rapportent respectivement aux constituants i et j . La grandeur f_D qui corrige la première approximation varie très faiblement avec la température et les valeurs m_i et m_j avec le type et les paramètres du potentiel, ainsi qu'avec la composition relative ($x_i = n_i/n$, $x_j = n_j/n$). Comme f_η et f_λ , f_D est peu supérieur à 1 et augmente très peu avec l'ordre de l'approximation.

En faisant $m_i = m_j$ et $x_j = 0$ dans la relation 3 et dans l'expression qui représente f_D , on définit le coefficient de self-diffusion du gaz i par la formule

$$D_i = \frac{3}{8 n \pi} \left[\frac{\pi kT}{m} \right]^{1/2} \frac{1}{\sigma^2 \Omega_{ij}(1,1)^*} f_D \quad (4)$$

Dans les applications des formules 1 à 4, il faut connaître le type et les paramètres du potentiel qui interprètent le mieux les propriétés de transport. L'absence de cette connaissance oblige souvent l'utilisation d'équations approximatives, lesquelles établissent différentes relations entre les coefficients indiqués. Dans l'établissement de ces relations, on obtient toujours des expressions qui ne dépendent pratiquement pas du modèle d'interaction utilisé et qui, de plus, varient très peu avec la température. Les équations indiquées sont explicite ou implicitement analysées et justifiées en détail, dans la littérature (p.ex. (1, 3, 4, 5)). Aussi, dans ce qui suit, nous nous contenterons de les justifier d'une manière théorique et résumée.

Combinant successivement les relations (1) et (2), (1) et (4) et (2) et (4), et en tenant compte de l'équation des gaz parfaits $p = nkT$ et de la relation $\rho = nm$ où ρ représente la densité et de que la théorie cinétique des gaz permet d'exprimer la chaleur massique, c_v des gaz monoatomiques pour la formule $c_v = \frac{3}{2} \frac{k}{m}$ on obtient :

$$\frac{\lambda}{\eta c_v} = f_1 \quad , \quad \text{où } f_1 = \frac{5}{2} \frac{f_\lambda}{f_\eta} \quad (5)$$

$$\frac{D \rho}{\eta} = f_2 \quad , \quad \text{où } f_2 = \frac{6}{5} \left(\frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}} \frac{f_D}{f_\eta} \right) \quad (6)$$

$$\frac{D}{\lambda} \frac{p}{T} = f_3 \quad , \quad \text{où } f_3 = \frac{8}{25} \left(\frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}} \frac{f_D}{f_\lambda} \right) \quad (7)$$

En utilisant les valeurs tabulées de f_η , f_λ , et f_D , relatives aux potentiels les plus utilisés, (2 et 6), on constate que les rapports f_λ/f_η , f_D/f_η et f_D/f_λ diffèrent de l'unité par une valeur de l'ordre ou inférieure à 0,005, pour n'importe quelle température et pour n'importe quel modèle d'interaction moléculaire. De façon similaire, on remarque que le rapport des deux intégrales de collisions des relations (6) et (7), ne varie que très faiblement avec la température et le type et les paramètres du potentiel. Dès lors, se justifie l'adoption d'une valeur moyenne

du rapport indiqué. D'après Mathur et Saxena⁽³⁾, l'approximation obtenue en utilisant une valeur moyenne égale à 1,10 dans le calcul des coefficients de transport, n'est pas très inférieure à celle obtenue dans la détermination expérimentale de λ et D . On peut déterminer ainsi les valeurs générales suivantes :

$$f_1 = 2,50; f_2 = 1,32; f_3 = 0,352 \quad (8)$$

Dans les chapitres suivants, nous emploierons de préférence des valeurs f_2 et f_3 individuelles pour chaque gaz. Les deux valeurs de f_2 et f_3 indiquées en (8) ne seront utilisées que dans le cas de l'impossibilité d'obtenir des valeurs individuelles. La valeur f_1 indiquée en (8) est suffisamment précise pour être la seule adoptée dans le cas des gaz monoatomiques et on peut encore écrire (5) sous la forme

$$\lambda = \frac{15}{4} \frac{k}{m} \eta \quad (9)$$

2.2. Généralisant les formules de Enskog-Chapman⁽¹⁾ relatives aux coefficients de conductivité thermique d'un mélange binaire de gaz monoatomiques, plusieurs formules^(2 et 7) ont été présentées pour exprimer, en première approximation, le même coefficient dans le cas d'un mélange de plusieurs constituants. Dans les formules indiquées, le coefficient de conductivité d'un mélange est toujours représenté par le rapport de deux déterminants, dont les éléments sont fonctions compliquées des concentrations relatives, des coefficients de conductivité des différents constituants, des intégrales de collision, etc. Les calculs faits dans le processus indiqué sont compliqués et exigent la connaissance de l'interaction moléculaire, laquelle est parfois impossible à obtenir. Pour éviter cette difficulté, Mason et Saxena⁽⁷⁾ ont fait le développement en série des éléments des déterminants et, après simplification, ont obtenu la formule suivante :

$$\lambda_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^v \lambda_i \left[1 + \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq i}}^v \phi_{i,K} \frac{n_K}{n_i} \right]^{-1} \quad (10)$$

où

$$\phi_{i,K} = \frac{1,065}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{m_i}{m_K}\right)^{-1/2} \left(1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_K}\right)^{1/2} \left(\frac{m_i}{m_K}\right)^{1/4}\right)^2$$

où λ_{mix} est le coefficient de conductivité du mélange ; les indices K et i se rapportent aux différents gaz ; les autres symboles ont déjà été définis précédemment. La valeur 1,065 est une moyenne obtenue d'après mesures du coefficient de conductivité thermique de plusieurs mélanges binaires des gaz rares. Cette moyenne se substitue à une expression très compliquée de valeur toujours peu différente de l'unité et, de plus, elle compense l'effet des simplifications faites dans le développement en série.

Saxena et Gandhi⁽⁸⁾, après une analyse d'un grand nombre de mesures du coefficient de conductivité et des valeurs correspondantes obtenues par la formule 10, ont conclu que cette formule représente une raisonnable approximation.

2.3. En accord avec ce qui a été déjà indiqué, les formules (2), (5) et (9) seulement peuvent être appliquées avec un degré suffisant d'approximation si les molécules du système gazeux n'ont pas d'énergie interne communicable pendant les collisions. Pour les températures inférieures à 2.000°K, l'agitation moléculaire n'est pas suffisante pour causer des transitions électroniques sensibles de l'hydrogène atomique ou de l'hélium. D'autre part, ces gaz n'ont aucune autre forme d'énergie interne communicable. Mais, pour le cas de l'oxygène atomique, l'agitation moléculaire est suffisante pour fournir les quantités d'énergie requises pour certaines transitions électroniques. Toutefois, cette interaction entre les modes externes et internes d'énergie n'a pas une grande influence sur le transport d'énergie, ainsi que nous le montrerons dans un chapitre suivant. De là, tenant compte de l'impossibilité actuelle de connaître suffisamment la nature du phénomène, celui-ci ne sera pas considéré dans la suite. Enfin, les deux gaz diatomiques N₂ et O₂ présentent le problème de l'énergie de rotation et de vibration. Le transport de tels modes d'énergie et son interaction avec le mode externe, ne furent pas considérés dans la théorie de Chapman-Enskog. On présente dans la suite, des formules établies pour surmonter cette difficulté.

Dans le cas des gaz polyatomiques, la valeur f_1 de l'expression (5) diffère grandement de la valeur $\frac{5}{2}$, et elle n'est pas indépendante de la température, de plus, pour la même température, elle varie appréciablement d'un gaz à l'autre. En 1913, Eucken^(1, 9) a proposé une formule dans laquelle f_1 est exprimé en fonction de la chaleur spécifique à volume constant, c_v

$$f_{1,E} = 1 + \frac{9}{4} \frac{k}{m c_v} \quad (11)$$

Dans l'établissement de cette expression, Eucken a formulé des hypothèses équivalentes⁽¹⁾ à ce qui suit :

(a) il n'y a pas d'interaction entre le mode externe et les modes internes d'énergie ; donc le transport de l'énergie de translation n'est pas affecté par la présence de l'énergie interne (et vice versa), et ainsi le transport de l'énergie totale correspond à l'addition des différents transports séparés.

(b) les trajectoires moyennes libres effectives dans les transports de la quantité de mouvement et de l'énergie interne sont égales.

Chapman et Cowling ont affirmé⁽¹⁾ que la trajectoire moyenne libre, effective dans le transport de l'énergie interne doit être égale à celle qui correspond au transport de masse (diffusion). Cette supposition, plus réaliste que l'affirmation (b), a conduit à une modification de la formule de Eucken

$$f_{1,M} = \frac{\rho D}{\eta} + \frac{3}{2} \frac{k}{m} \frac{1}{c_v} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right) \quad (12)$$

Saxena⁽¹⁰⁾ corrige la formule (12) modifiée de Eucken après avoir admis qu'il existe interaction entre les modes externes et internes et que cette interaction ne conduit pas à l'équilibre thermodynamique immédiat. Ainsi, en introduisant en même temps l'interaction et la relaxation, Saxena a obtenu la formule

$$f_{1,S} = f_{1,M} - \frac{3 k}{2 c_v m} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right) \left(1 - \frac{3 k}{2 m c_v} \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{m}{k} c_v \right) \right] \quad (13)$$

où Z représente le nombre moyen de collisions nécessaires à l'équilibre thermodynamique entre les modes externe et internes.

En généralisant la formule (5) dans le cas des gaz polyatomiques, on peut écrire $\lambda = f_1 \eta c_v$ ou f_1 peut être exprimé par n'importe quelle formules, (11) ou (12) ou (13), et où λ représente le coefficient de conductivité thermique relatif au transport de l'énergie totale. A l'aide de (9), nous pouvons transformer cette équation en une autre formule de plus d'intérêt dans l'application qui suivra dans d'autres chapitres :

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{4}{15} \frac{m}{k} c_v \right) f_1' \quad (14)$$

Dans cette formule λ_0 représente le coefficient de conductivité relatif seulement à l'énergie de translation et peut être obtenu à partir d'une des formules (2) ou (9).

2.4. Pour terminer cette description générale des formules qui expriment les coefficients des transports de chaleur et de masse, il faut seulement présenter le cas du transport d'énergie totale d'un mélange de gaz polyatomiques. La première théorie traitant du cas du mélange indiqué fut présenté par Hirschfelder⁽³⁹⁾. D'après cette théorie, le coefficient de conductivité thermique λ_{mix} du mélange est donné par la formule

$$\lambda_{mix} = \lambda_{mix}^0 + \sum_{i=1}^{l+\Sigma} \frac{\lambda_i - \lambda_{0,i}}{(D_i n_j / D_{ij} n_i)} \quad (15)$$

j=1
j≠1

où λ_{mix}^0 est le coefficient de conductivité du mélange relatif seulement au transport de l'énergie de translation ; λ_i est le coefficient de conductivité total du gaz i ; $\lambda_{0,i}$ est le coefficient de conductivité relatif à l'énergie de translation et au gaz i ; D_i et D_{ij} sont les coefficients de diffusion respectivement du gaz i et du mélange binaire des gaz i et j ; n_j et n_i sont les concentrations des gaz j et i . Saxena et al⁽⁴⁰⁾ ont modifié cette formule en tenant compte de l'interaction des modes d'énergie. Mais l'expression obtenue est compliquée et

son application oblige à des connaissances que nous ne pouvons pas posséder totalement dans le présent. Toutefois, Mathur et Saxena⁽⁴⁾, après analyse des données expérimentales, ont conclu que la formule (15) représente une raisonnable approximation.

3.- COEFFICIENTS DE CONDUCTIVITE THERMIQUE DES GAZ SIMPLES

3.1. L'application des formules (14) et (15) exige la connaissance des valeurs des coefficients de conductivité, λ_0 , qui ne se rapportent qu'au transport de l'énergie de translation. Ces valeurs peuvent être seulement déterminées expérimentalement dans le cas des gaz monoatomiques, car ce n'est que pour ces gaz qu'elles correspondent au transport de l'énergie totale. Dans le cas des gaz polyatomiques, les valeurs de λ_0 ne peuvent être connues qu'en utilisant une voie théorique. Dans ce travail, elles ont été déterminées par application de la formule (9) et sur la base des valeurs expérimentales du coefficient de viscosité. De même, la formule (9) a été appliquée dans le cas des gaz monoatomiques chaque fois que le manque de données expérimentales l'a exigé.

Les publications à notre disposition fournissent un nombre assez grand de valeurs expérimentales du coefficient de viscosité compris entre les températures 200 - 1200°K. Les valeurs utilisées ont été obtenues pour l'hélium^(11 à 16), pour l'azote^(12, 17, 18 et 19) et l'oxygène moléculaire^(4, 12, 17, 19 et 20). En considérant que les valeurs indiquées^(21, 22) pour l'hélium et pour l'azote moléculaire sont parfaitement interprétées en utilisant la formule (1) et le potentiel exp-6, nous avons obtenu par cette méthode les valeurs du coefficient de viscosité qui se rapportent à ces deux gaz et aux températures 1200, 1400, 1500, 1600 et 2000°K. Les paramètres de potentiel et les tableaux utilisées proviennent des tableaux des références 6 et 25. Pour les températures 1400, 1500 et 1600 et 2000°K et pour l'oxygène moléculaire, on a obtenu les valeurs du coefficient de viscosité en ayant utilisé la formule (1) et le modèle de potentiel de Lennard-Jones. Les paramètres de potentiel et les tableaux utilisées dans ce dernier cas ont été respectivement ceux des références 23 et 2. Les

14 valeurs que nous avons obtenues par voie théorique, n'ont pas certainement la précision des valeurs expérimentales ; pourtant elles seront utiles quand, dans la suite, nous apprécierons la rigueur avec laquelle des formules analytiques extrapolent les valeurs expérimentales jusqu'à la température de 2000°K.

Faute de valeurs expérimentales, Weissman et Mason⁽²⁴⁾ et Vanderslice, Weissman et Mason⁽²⁵⁾ ont obtenu, en utilisant les fonctions de potentiel intermoléculaire déduites théoriquement, des valeurs du coefficient de viscosité de l'hydrogène atomique qui se rapportent respectivement aux intervalles 200 - 1000°K et 1000 - 15000°K.

Les valeurs du coefficient λ_0 , présentées à la colonne 1 des tableaux I ont été calculées en utilisant la formule (9) et les valeurs du coefficient de viscosité déterminés suivant les indications fournies plus haut.

Pour le modèle d'interaction moléculaire auquel correspond une fonction potentielle du type K/r^v , où r est la distance entre deux molécules et K et v sont des constantes, le coefficient λ_0 est donné⁽¹⁾ par une expression du type

$$\lambda_0 = a T^s \quad (16)$$

Dans cette formule \underline{a} et \underline{s} sont des paramètres dont les valeurs dépendent uniquement de K , de v et de la masse moléculaire. Bien que la signification physique de l'application de (16) dans les cas réels dont nous nous occupons soit fort douteuse, elle représente une bonne approximation dans l'établissement de la relation mathématique entre \underline{T} et $\underline{\lambda_0}$, à condition que les valeurs \underline{a} et \underline{s} soient convenablement choisies.

En adoptant la méthode des moindres carrés, on a déterminé les valeurs \underline{a} et \underline{s} de l'équation 16 pour chacun des quatre gaz indiqués. Ces valeurs sont présentées aux 2 premières lignes du tableau II. Au chapitre

suisant, on expliquera la méthode suivie pour obtenir les valeurs qui se rapportent à l'oxygène atomique. Les valeurs du paramètre a ont été calculées dans le système c.g.s.

En utilisant la formule (16) et les valeurs a et s indiquées, on a obtenu des valeurs λ_0 pour chacun des différents gaz. Ces valeurs sont présentées à la colonne 2 du tableau I et la différence entre elles et les valeurs indiquées dans la colonne 1, sont incluses dans la colonne 3 sous la forme de pourcentage. Quoique la persistance des différences, qui ont le même signe dans des intervalles relativement grands de température, semble indiquer qu'elles ne peuvent pas être expliquées par l'imprécision expérimentale, on vérifie toutefois qu'elles sont pratiquement insignifiantes dans l'intervalle 250 - 1600°K et que, c'est seulement en quelques cas, elles peuvent atteindre 3 à 5% aux plus basses et hautes températures.

On pourrait peut-être penser qu'il est préférable d'utiliser directement les valeurs expérimentales du coefficient de conductivité thermique de l'hélium. Mais, l'utilisation des valeurs obtenues à partir du coefficient de viscosité se justifie aisément :

(a) si l'on n'utilise pas les valeurs λ qui se rapportent à l'intervalle 1200 - 2000°K obtenues expérimentalement par Blais et Mann⁽²⁶⁾ lesquelles, d'après Saxena⁽⁷⁾, doivent être très probablement, systématiquement trop élevées, nous ne disposons que d'un nombre trop réduit de valeurs de ce coefficient qui se rapportent à des températures supérieures à 350°K :

(b) après l'analyse de 45 valeurs expérimentales qui se rapportent à des températures inférieures à 300°K, O'Neal et Brokaw⁽⁵⁾ sont arrivés à la conclusion que la valeur f de l'équation (5) n'est supérieure à la valeur $\frac{5}{2}$ que par une quantité négligeable 0,003 ; les mêmes auteurs font encore allusion à des valeurs expérimentales dans l'intervalle 300 - 640°K, lesquelles confirment cette affirmation :

(c) Saxena⁽²⁷⁾ nous montre que le potentiel \exp^{-6} explique correctement les valeurs disponibles du deuxième coefficient du viriel et du coefficient de viscosité et encore explique suffisamment les valeurs expérimentales disponibles du coefficient de conductivité, à l'exception des valeurs très élevées indiquées à l'alinéa (a) ;

(d) si l'on considère que les valeurs du coefficient de viscosité disponibles sont assez nombreuses et plus précises que les valeurs du coefficient de conductivité thermique, on arrive à la conclusion que le procédé suivi nous assure, mieux que le procédé direct, la correctitude des valeurs dans la totalité de l'intervalle des températures considérées.

Les exposants s calculés sont peu différents les uns des autres. Les différences entre les valeurs s et la moyenne 0,690 (pour l'obtenir on a donné un poids plus grand à l'azote)) sont toujours très petites. Ce n'est que dans le cas de l'hydrogène atomique que les différences surpassent 0,015. Ainsi est-il possible d'obtenir, comme on le montrera dans la suite, des expressions du type 16, qui sont des raisonnables approximations et où l'on utilise la valeur $s = 0,690$ pour tous les gaz. L'utilisation d'une unique valeur a l'avantage de conduire à une simplification des formules qui se rapportent au mélange des gaz, sans y introduire une grande imprécision.

L'expression (16) est absolument équivalente à la suivante :

$$\lambda_0 = a T^{s-0,690} T^{0,690} \quad (17)$$

En première approximation, on peut écrire :

$$T^{s-0,690} = 1 + (s - 0,690) \ln T \quad (18)$$

Comme dans l'intervalle 200 - 2000°K, la valeur de $\ln T$ varie entre 5,29 et 7,60, il n'est pas possible de supprimer le facteur $T^{s-0,690}$ dans (17) sans introduire une forte incorrection. Toutefois on peut remplacer ce facteur par une constante convenablement choisie. Ainsi on désignera par \bar{T} la valeur définie par l'équation

$$\log \bar{T} = \frac{\log 2000 + \log 200}{2}$$

c'est à dire

$$\bar{T} = (2.000 \times 200)^{1/2} \quad (19)$$

D'autre part, en utilisant (18), on obtient

$$\bar{T}^{s-0,690} = T^{s-0,690} + (s-0,690) (\ln \bar{T} - \ln T) \quad (20)$$

Comme la valeur absolue du quotient $(\ln \bar{T} - \ln T)/T^{s-0,690}$ diffère très peu de 1, on vérifie que l'erreur relative maximum, commise dans la détermination de λ_0 à cause du remplacement de T par \bar{T} dans le facteur $T^{s-0,690}$ de l'expression 17 est en valeur absolue de l'ordre de $s - 0,690$ donc très petite. Ainsi on peut écrire l'expression 17 sous la forme

$$\lambda_0 = a' T^{0,690} \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1} \quad (21)$$

où

$$a' = a \bar{T}^{0,690} \quad (22)$$

Les valeurs du paramètre a' calculées de la manière indiquée sont présentées à la ligne 3 du tableau II. Les valeurs évaluées en utilisant l'équation (21) sont inscrites à la colonne 6 des tableaux I. Les écarts relatifs de ces valeurs par rapport à celles λ_0 déterminées directement de la viscosité (colonne 1 du tableau I) sont indiquées dans la colonne 7 des mêmes tableaux. Ces écarts sont, en général, très peu différents de ceux correspondant à l'équation (16).

En utilisant la valeur $\bar{T} = (200 \times 500)^{1/2}$, on obtient un paramètre a'' défini par

$$a'' = a \bar{T}^s - 0,690 \quad (23)$$

lequel conduirait, dans l'intervalle 200 - 500°K, à une approximation supérieure à celle que l'on a obtenue avec le paramètre a' de 22.

TABLEAU 1 : Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ_0 , relatif au transport de

l'énergie de translation.

Gaz	Temp. (°K)	1 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	2 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	3 (%)	4 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	5 (%)	6 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	7 (%)
H	200,0	0,142E 05*	0,139E 05	-2,0	0,142E 05	-0,2	0,146E 05	+2,5
	300,0	0,190E 05	0,188E 05	-1,0	0,188E 05	-0,8	0,193E 05	+1,8
	400,0	0,232E 05	0,232E 05	-0,3	0,229E 05	-1,2	0,236E 05	+1,4
	500,0	0,272E 05	0,273E 05	+0,2	0,268E 05	-1,5	0,275E 05	+1,1
	600,0	0,309E 05	0,312E 05	+0,7	0,304E 05	-1,7	0,312E 05	+0,9
	700,0	0,344E 05	0,349E 05	+1,2			0,347E 05	+0,8
	800,0	0,378E 05	0,384E 05	+1,6			0,381E 05	+0,7
	900,0	0,410E 05	0,419E 05	+2,1			0,413E 05	+0,6
	1000,0	0,441E 05	0,452E 05	+2,5			0,444E 05	+0,7
	1500,0	0,615E 05	0,608E 05	-1,0			0,588E 05	-4,4
	2000,0	0,782E 05	0,751E 05	-4,0			0,717E 05	-8,3
He	200,0	0,116E 05	0,117E 05	+0,6	0,116E 05	+0,0	0,115E 05	-8,0
	210,0	0,120E 05	0,121E 05	+0,6	0,120E 05	+0,1	0,119E 05	-0,7
	220,0	0,124E 05	0,125E 05	+0,7	0,124E 05	+0,2	0,123E 05	-0,6
	230,0	0,128E 05	0,128E 05	+0,6	0,128E 05	+0,2	0,127E 05	-0,6
	240,0	0,131E 05	0,132E 05	+0,6	0,132E 05	+0,3	0,131E 05	-0,5
	250,0	0,135E 05	0,136E 05	+0,6	0,135E 05	+0,3	0,134E 05	-0,5

TABLEAU 1 : Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ_0 , relatif au transport de

l'énergie de translation. (suite 1)

Gaz	Temp. (°K)	1	2	3	4	5	6	7
		(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)
He	260,0	0,139E 05	0,140E 05	+0,5	0,139E 05	+0,3	0,138E 05	-0,5
	270,0	0,143E 05	0,143E 05	+0,3	0,143E 05	+0,1	0,142E 05	-0,7
	280,0	0,147E 05	0,147E 05	+0,1	0,147E 05	+0,0	0,145E 05	-0,9
	290,0	0,150E 05	0,150E 05	-0,0	0,150E 05	-0,1	0,149E 05	-1,0
	291,8	0,152E 05	0,151E 05	-0,5	0,151E 05	-0,6	0,149E 05	-1,5
	293,0	0,152E 05	0,151E 05	-0,1	0,151E 05	-0,2	0,150E 05	-1,1
	294,6	0,152E 05	0,152E 05	-0,1	0,152E 05	-0,2	0,150E 05	-1,1
	300,0	0,154E 05	0,154E 05	-0,2	0,154E 05	-0,3	0,152E 05	-1,2
	313,2	0,159E 05	0,158E 05	-0,5	0,158E 05	-0,5	0,157E 05	-1,4
	333,2	0,166E 05	0,165E 05	-0,5	0,165E 05	-0,4	0,164E 05	-1,3
	353,2	0,173E 05	0,172E 05	-0,5	0,172E 05	-0,3	0,171E 05	-1,3
	371,2	0,179E 05	0,178E 05	-0,4	0,178E 05	-0,2	0,177E 05	-1,1
	373,0	0,178E 05	0,178E 05	-0,0	0,179E 05	+0,1	0,177E 05	-0,7
	373,2	0,180E 05	0,178E 05	-0,9	0,179E 05	-0,7	0,177E 05	-1,6
	400,0	0,188E 05	0,178E 05	-0,3	0,188E 05	-0,0	0,186E 05	-0,9
	473,0	0,209E 05	0,210E 05	+0,3	0,211E 05	+0,8	0,209E 05	-0,0
	473,2	0,212E 05	0,210E 05	-1,1	0,211E 05	-0,6	0,209E 05	-1,5
	500,0	0,218E 05	0,218E 05	-0,2	0,219E 05	+0,3	0,217E 05	-0,5
	523,0	0,223E 05	0,224E 05	+0,5	0,226E 05	+1,2	0,224E 05	+0,2

TABLEAU 1 : Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ_0 , relatif au transport de

l'énergie de translation. (suite 2)

Gaz	Temp. (°K)	1	2	3	4	5	6	7
		(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)
He	550,0	0,233E 05	0,232E 05	-0,1	0,234E 05	+0,5	0,232E 05	-0,3
	554,0	0,234E 05	0,233E 05	-0,3	0,235E 05	+0,3	0,233E 05	-0,5
	555,0	0,234E 05	0,234E 05	-0,0	0,235E 05	+0,6	0,233E 05	-0,2
	665,0	0,265E 05	0,264E 05	-0,2			0,264E 05	-0,1
	680,0	0,268E 05	0,268E 05	-0,1			0,268E 05	-0,0
	759,0	0,290E 05	0,289E 05	-0,2			0,289E 05	-0,0
	767,0	0,291E 05	0,291E 05	-0,2			0,292E 05	+0,0
	879,0	0,319E 05	0,319E 05	-0,1			0,320E 05	+0,3
	881,0	0,320E 05	0,319E 05	-0,1			0,321E 05	+0,3
	949,0	0,329E 05	0,336E 05	+2,2			0,338E 05	+2,8
	955,0	0,337E 05	0,337E 05	+0,0			0,339E 05	+0,5
	1088,0	0,368E 05	0,369E 05	+0,2			0,371E 05	+0,9
	1090,0	0,368E 05	0,369E 05	+0,1			0,372E 05	+0,9
	1200,0	0,397E 05	0,394E 05	-0,6			0,397E 05	+0,1
	1400,0	0,439E 05	0,437E 05	-0,4			0,442E 05	+0,6
	1500,0	0,459E 05	0,458E 05	-0,2			0,463E 05	+0,9
	1600,0	0,478E 05	0,479E 05	+0,1			0,485E 05	+1,3
	2000,0	0,548E 05	0,557E 05	+1,6			0,565E 05	+3,1

TABLEAU 1 : Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ_0 , relatif au transport de l'énergie de translation. (suite 3)

Gaz	Temp. (°K)	1 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	2 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	3 (%)	4 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	5 (%)	6 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	7 (%)
N ₂	200,0	0,144E 04	0,150E 04	+4,4	0,149E 04	+3,6	0,147E 04	+2,6
	230,0	0,161E 04	0,165E 04	+2,1	0,164E 04	+1,6	0,162E 04	+0,5
	250,0	0,173E 04	0,174E 04	+1,0	0,174E 04	+0,7	0,172E 04	-0,2
	270,0	0,183E 04	0,184E 04	+0,3	0,183E 04	+0,1	0,181E 04	-0,9
	290,0	0,193E 04	0,193E 04	-0,1	0,193E 04	-0,3	0,191E 04	-1,3
	298,5	0,197E 04	0,197E 04	-0,2	0,197E 04	-0,3	0,195E 04	-1,4
	300,0	0,198E 04	0,197E 04	-0,4	0,197E 04	-0,5	0,195E 04	-1,5
	324,8	0,209E 04	0,208E 04	-0,2	0,208E 04	-0,1	0,206E 04	-1,2
	348,0	0,221E 04	0,218E 04	-1,3	0,219E 04	-1,2	0,216E 04	-2,2
	373,4	0,231E 04	0,229E 04	-1,1	0,229E 04	-0,8	0,227E 04	-1,8
	473,2	0,273E 04	0,269E 04	-1,7	0,270E 04	-1,1	0,267E 04	-2,1
	500,0	0,286E 04	0,279E 04	-2,4	0,281E 04	-1,7	0,278E 04	-2,7
	523,2	0,292E 04	0,288E 04	-1,5	0,290E 04	-0,8	0,287E 04	-1,8
	572,0	0,311E 04	0,305E 04	-1,7	0,308E 04	-0,8	0,305E 04	-1,8
	681,2	0,349E 04	0,344E 04	-1,5			0,344E 04	-1,4
	763,2	0,375E 04	0,371E 04	-1,0			0,372E 04	-0,7
	873,2	0,407E 04	0,407E 04	-0,1			0,408E 04	+0,2
	986,2	0,436E 04	0,441E 04	+1,1			0,444E 04	+1,8

TABLEAU 1 : Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ_0 , relatif au transport de l'énergie de translation. (suite 4)

Gaz	Temp. (°K)	1 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	2 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	3 (%)	4 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	5 (%)	6 (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	7 (%)
N ₂	1000,0	0,446E 04	0,446E 04	-0,1			0,449E 04	+0,4
	1098,2	0,466E 04	0,475E 04	+1,8			0,479E 04	+2,6
	1200,0	0,504E 04	0,504E 04	-0,0			0,509E 04	+0,8
	1400,0	0,557E 04	0,559E 04	+0,3			0,566E 04	+1,5
	1500,0	0,582E 04	0,586E 04	+0,6			0,594E 04	+1,9
	1600,0	0,607E 04	0,612E 04	+0,8			0,621E 04	+2,2
	2000,0	0,700E 04	0,712E 04	+1,6			0,724E 04	+3,4
	O ₂	200,0	0,143E 04	0,150E 04	+4,8	0,151E 04	+5,2	0,152E 04
230,0		0,162E 04	0,166E 04	+2,4	0,166E 04	+2,6	0,167E 04	+3,2
250,0		0,174E 04	0,176E 04	+1,2	0,176E 04	+1,4	0,177E 04	+2,0
270,0		0,185E 04	0,185E 04	+0,3	0,186E 04	+0,4	0,187E 04	+1,0
290,0		0,196E 04	0,195E 04	-0,4	0,195E 04	-0,3	0,196E 04	+0,1
300,0		0,201E 04	0,200E 04	-0,8	0,200E 04	-0,7	0,201E 04	-0,2
303,2		0,203E 04	0,201E 04	-0,8	0,201E 04	-0,8	0,202E 04	-0,3
318,2		0,210E 04	0,208E 04	-1,0	0,208E 04	-1,0	0,209E 04	-0,5
353,2		0,227E 04	0,224E 04	-1,6	0,224E 04	-1,7	0,225E 04	-1,1
450,0		0,270E 04	0,265E 04	-1,9	0,264E 04	-2,2	0,266E 04	-1,6
556,0		0,314E 04	0,307E 04	-2,2	0,306E 04	-2,6	0,308E 04	-2,1

TABLEAU 1 : Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ_0 , relatif au transport de

l'énergie de translation. (suite 5)

Gaz	Temp. (°K)	1	2	3	4	5	6	7
		(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)
O ₂	675,2	0,359E 04	0,352E 04	-2,0			0,352E 04	-2,0
	700,0	0,366E 04	0,361E 04	-1,4			0,361E 04	-1,5
	769,2	0,390E 04	0,386E 04	-1,2			0,385E 04	-1,3
	881,2	0,425E 04	0,424E 04	-0,3			0,423E 04	-0,5
	961,0	0,448E 04	0,450E 04	+0,4			0,449E 04	+0,1
	963,2	0,449E 04	0,451E 04	+0,5			0,450E 04	-0,1
	1042,0	0,475E 04	0,477E 04	+0,3			0,475E 04	-0,0
	1080,3	0,498E 04	0,489E 04	-1,9			0,487E 04	-2,3
	1112,0	0,488E 04	0,499E 04	+2,2			0,497E 04	+1,8
	1130,1	0,509E 04	0,504E 04	-0,9			0,502E 04	-1,3
	1166,2	0,524E 04	0,516E 04	-1,5			0,513E 04	-2,0
	1203,2	0,533E 04	0,527E 04	-1,1			0,524E 04	-1,6
	1278,4	0,553E 04	0,550E 04	-0,5			0,547E 04	-1,0
	1292,2	0,556E 04	0,554E 04	-0,4			0,551E 04	-0,9
	1400,0	0,578E 04	0,586E 04	+1,2			0,582E 04	+0,6
	1500,0	0,605E 04	0,615E 04	+1,6			0,611E 04	+0,9
	1600,0	0,630E 04	0,643E 04	+2,0			0,638E 04	+1,2
2000,0	0,728E 04	0,752E 04	+3,2			0,745E 04	+2,2	

EO 5 = x 10⁵

1-valeurs obtenues à partir des valeurs expérimentales du coefficient de viscosité par la formule (9) ; 2-valeurs obtenues par la formule (16) ; 4-valeurs obtenues par la formule (23) ; 6-valeurs obtenues par la formule (21).

TABLEAU II.- Valeurs des paramètres a, s, a', a'', b, c

Paramètres	Hydrogène atomique	Hélium atomique	Oxygène atomique	Azote moléculaire	Oxygène moléculaire
a	293	325	75,9	42,1	3 7,4
s	0,730	0,677	0,690	0,675	0,698
a'	379	299	75,9	38,2	39,3
a''	368	301	75,9	38,6	39,1
b	-	-	-	1,90	2,55
c	-	-	-	51,4	- 92,7

En ce cas, les écarts relatifs les plus grands dus uniquement au remplacement de T par \bar{T} dans le facteur $T^{0,690}$ de l'équation 17, sont en valeur absolue de l'ordre de $(s - 0,690)/2$. Les valeurs a'' sont inscrites à la ligne 4 des tableaux II et les valeurs λ_0 qui leur correspondent sont inscrites dans la colonne 4 des tableaux I. Les écarts de ces valeurs par rapports à celles de λ_0 de la colonne 1 du tableau I sont indiqués à la colonne 5 du même tableau.

3.2. On a vu en 2.4 que le transport de l'énergie dans le cas des gaz polyatomiques ne peut pas être interprété, du point de vue physique, comme l'addition des transports séparés des modes internes et du mode externe. On a encore vu que l'écart de l'additivité peut être représenté par le dernier terme du membre de droite de l'équation (13). Cependant, si le calcul de ce terme, dans le cas de l'azote et de l'oxygène moléculaire montre que, bien qu'il ne soit pas totalement négligeable, il est relativement petit. Ce dernier fait nous a suggéré la possibilité d'établir la relation mathématique entre la température absolue T et le coefficient de conductivité λ , en commençant par examiner l'excès $\lambda - \lambda_0$ des valeurs expérimentales de λ sur les valeurs théoriques de λ_0 . Donc, en utilisant la méthode des moindres carrés, nous avons obtenu pour chacun des deux gaz cités, les valeurs des paramètres b et c de l'expression

$$\lambda - \lambda_0 = b T + c \quad (24)$$

qui exprime le mieux la relation entre $\lambda - \lambda_0$ et T . Les valeurs expérimentales du coefficient de conductivité, utilisées sont celles des références 28 et 29 pour l'azote et celles des références 30 et 32 pour l'oxygène. Les valeurs de λ_0 ont été déterminées avec l'aide de la formule (16), utilisant les coefficients a et s inscrits dans les deux premières lignes du tableau II. Les valeurs b et s , calculées ont été inscrites dans les deux dernières lignes du tableau II.

En tenant compte de la définition de λ_0 , nous pouvons écrire (24) sous la forme suivante :

$$\lambda = a T^S + b T + c \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1} \quad (25)$$

Les valeurs de λ indiquées dans la deuxième colonne du tableau III ont été calculées en utilisant cette dernière formule. Dans les colonnes 1 et 3 du même tableau on a respectivement indiqué les valeurs expérimentales de λ , et les écarts relatifs, vérifiés entre les valeurs théoriques et expérimentales. L'examen des écarts correspondants aux températures de l'intervalle 250 - 1200°K montre qu'ils sont très petits pour l'oxygène et l'azote moléculaire ; il sont de l'ordre de l'imprécision expérimentale. Afin de déterminer le degré d'approximation obtenu par application de l'équation (25) au calcul des valeurs de λ correspondant à des températures entre 200 - 250°K et 1200 - 2000°K, il nous a paru suffisant de comparer ces valeurs à celles que l'on avait déterminées par la méthode de Saxena (alinéa 2.4). Nous avons déterminé les valeurs de λ , en utilisant la formule (14). $f_{1,s}$ définie par la relation (13) a remplacé dans l'expression (14) f_1 . Les valeurs de λ_0 utilisées ont été celles directement déterminées à partir des valeurs du coefficient de viscosité et inscrites dans la colonne 1 du tableau II. Les valeurs utilisées de la chaleur spécifique de l'azote et de l'oxygène moléculaire sont celles indiquées dans la réf. 33. L'expression $\frac{\rho D}{n}$ a été considéré constante comme on l'a indiqué en 2.2. Le nombre Z de collisions nécessaires à l'équilibre thermodynamique a été déterminé soit pour l'oxygène, soit pour l'azote, utilisant la formule de Parker (34)

TABLEAU III.- Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ , relatif au transport de l'énergie totale

Gaz	Température (°K)	1	2	3
		(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)
N ₂	273,2	0,241E 04	0,242E 04	+0,6
	300,0	0,257E 04	0,259E 04	+1,1
	373,2	0,303E 04	0,305E 04	+0,7
	400,0	0,320E 04	0,321E 04	+0,3
	473,2	0,364E 04	0,363E 04	-0,0
	500,0	0,383E 04	0,379E 04	-0,9
	573,2	0,423E 04	0,420E 04	-0,6
	673,2	0,477E 04	0,474E 04	-0,5
	773,2	0,527E 04	0,526E 04	-0,0
	873,2	0,578E 04	0,577E 04	-0,0
	973,2	0,624E 04	0,627E 04	+0,5
	1000,0	0,657E 04	0,640E 04	-2,4
	1073,2	0,661E 04	0,676E 04	+2,3
O ₂	200,0	0,183E 04	0,192E 04	+5,2
	230,0	0,206E 04	0,215E 04	+4,6
	250,0	0,226E 04	0,230E 04	+2,0
	280,0	0,250E 04	0,252E 04	+1,1
	300,0	0,266E 04	0,267E 04	+0,2
	303,2	0,270E 04	0,269E 04	-0,1
	318,2	0,280E 04	0,280E 04	+0,1
	320,0	0,282E 04	0,281E 04	-0,1
	330,0	0,291E 04	0,288E 04	-0,7
	350,0	0,308E 04	0,302E 04	-1,6
	380,0	0,336E 04	0,323E 04	-3,6
	400,0	0,342E 04	0,337E 04	-1,3
	500,0	0,410E 04	0,404E 04	-1,4

TABLEAU III.- Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique, λ , relatif au transport de l'énergie totale (suite)

Gaz	Température (°K)	1	2	3
		(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	(%)
O ₂	600,0	0,473E 04	0,468E 04	-0,9
	700,0	0,532E 04	0,530E 04	-0,2
	800,0	0,590E 04	0,591E 04	+0,2
	900,0	0,649E 04	0,650E 04	+0,2
	1000,0	0,707E 04	0,709E 04	+0,3
	1100,0	0,766E 04	0,766E 04	+0,0
	1200,0	0,820E 04	0,823E 04	+0,3

E 04 \equiv x 10⁴

1-valeurs expérimentale

2-valeurs obtenues par la formule (25)

$$Z = Z^{\infty} \left[1 + \frac{\pi}{2} \left(\frac{\epsilon_0}{KT} \right)^{3/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi \right) \frac{\epsilon_0}{KT} \right]^{-1} \quad (26)$$

laquelle ne se rapporte qu'à l'interaction entre les énergies de rotation et de translation. Dans cette formule Z^{∞} représente la valeur limite qui correspond à des températures extrêmement hautes et ϵ_0 est la valeur maximum d'attraction entre 2 molécules. Les autres symboles ont la signification déjà présentée. Les valeurs ϵ_0/K utilisées ont été celles qui se rapportent au modèle de Lennard-Jones⁽²⁾. Les valeurs Z^{∞} ont été déterminées comme Saxena l'indique⁽¹⁰⁾, c'est-à-dire, en résolvant l'équation (26) après avoir adopté des valeurs de Z , à la température de 300°K, égales à 3,7 et à 5,0 respectivement pour l'azote et pour l'oxygène moléculaires.

Les écarts entre les valeurs de λ données par l'expression (25) et celles données par la méthode de Saxena sont représentés à la figure 1. On a représenté sur la même figure les écarts entre les valeurs données par l'expression (25) et les valeurs expérimentales. L'analyse de ces données paraît nous indiquer que même dans l'intervalle 1200 - 2000°K l'équation (25) conduit à une très bonne approximation, aussi bien pour l'azote que pour l'oxygène moléculaire. Dans l'intervalle 200 - 250°K, l'approximation est moins bonne quoique les écarts ne doivent pas être supérieurs à 3 et 5%.

4.- COEFFICIENTS DE DIFFUSION

4.1. L'utilisation de la formule (15) exige la connaissance des valeurs des coefficients, D , de self-diffusion des différents gaz, ainsi que celles des coefficients de diffusion D_{ij} des mélanges des différentes paires de constituants. Ainsi, faut-il utiliser des relations entre les coefficients indiqués et ceux qui se rapportent à d'autres propriétés de transport : ces relations doivent nous permettre l'extrapolation des valeurs expérimentales au-delà des intervalles de température où elles ont été obtenues et, de plus, le calcul de valeurs au cas pour lequel on constate un manque total de données expérimentales.

De même, que dans le cas du coefficient de viscosité de l'hydrogène atomique (alinéa 3.1), Weissman et Mason⁽²⁴⁾ et Vanderslice, Weissman et Mason⁽²⁵⁾ ont obtenu par une méthode théorique des valeurs du coefficient de self-diffusion de ce gaz, respectivement dans les intervalles 200 - 1000°K et 1000 - 15.000°K. Les valeurs qui correspondent à l'intervalle 200 - 2000°K sont indiquées à la colonne 1 du tableau IV. A la même colonne, on indique encore les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion qui se rapportent à l'azote moléculaire^(35 à 37) et celles de l'oxygène moléculaire^(35 à 37).

En 2.2., on a indiqué que la grandeur f_3 de l'équation (7) est pratiquement indépendante de la température ; c'est pourquoi, et parce que l'on a des valeurs de λ_0 dans l'intervalle 200 - 2000°K, cette

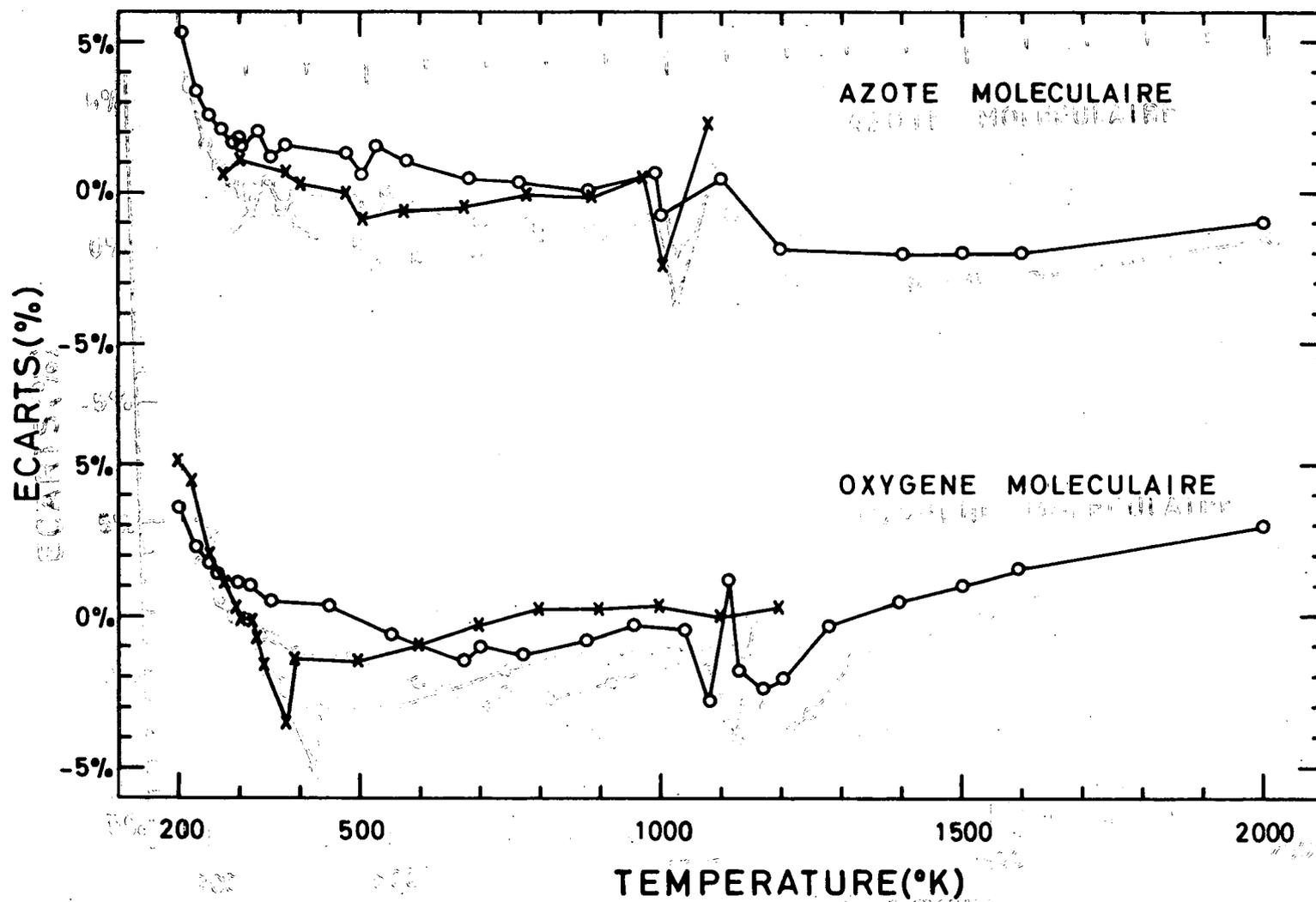


Fig. 1.- Ecart entre les valeurs de λ données par l'expression (25) et celles données par la méthode de Saxena, $\circ-\circ-\circ$.
 Ecart entre les valeurs de λ données par l'expression (25) et les valeurs expérimentales, $x-x-x$.

équation nous fournit un procédé convenable pour l'établissement de la relation entre la température et le coefficient de self-diffusion. On a ainsi obtenu les valeurs de f_3 pour les 3 gaz considérés, en utilisant les valeurs indiquées dans la colonne 1 du tableau IV et la formule (7). A ces valeurs de f_3 correspondent les moyennes de 0,368 pour l'hydrogène atomique et pour l'oxygène moléculaire et de 0,362 pour l'azote. Faute de données expérimentales pour l'hélium, on a admis, d'accord avec Monchik, Pereira et Mason⁽¹⁹⁾, que les valeurs du quotient $\frac{\Omega(2,2)^*}{\Omega(1,1)^*}$ correspondante au modèle de Lennard-Jones (tableau de la réf.(2)) conduisent à une approximation suffisante pour ce gaz. La valeur de $f_3 = 0,362$ adopté pour l'hélium correspond à une valeur moyenne dans l'intervalle 200 - 2000°K.

Utilisant l'équation (7) et les valeurs f_3 indiquées ci-dessus et définissant λ_0 par l'équation 16 avec les valeurs des paramètres a et s données par le tableau II on peut écrire

$$D = d \cdot \frac{T^s + 1}{P} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (27)$$

avec $d = a \cdot f_3$

Les valeurs s et d sont respectivement indiquées aux lignes 1 et 2 du tableau V. Les valeurs qui se rapportent à l'oxygène atomique et qui se trouvent aux 2 lignes citées, ont été obtenues par une méthode qui sera indiquée dans un autre paragraphe de ce chapitre. Les valeurs du coefficient de self-diffusion obtenues par la formule (27) sont représentées à la colonne 2 du tableau IV. Les valeurs de la colonne 2 présentent dans certains cas des différences de 5 à 6% en rapport aux valeurs correspondantes de la colonne 1. Toutefois, il suffit de comparer les valeurs de la colonne 1 auxquelles ces écarts correspondent à d'autres valeurs expérimentales qui se rapportent à des températures proches ou égales, pour démontrer l'influence de l'imprécision expérimentale dans les écarts indiqués.

Comme dans le cas du coefficient de conductivité λ_0 , on peut obtenir des approximations de la formule (27), en utilisant la valeur $s = 0,690$ pour tous les gaz et en remplaçant d par

TABLEAU IV.- Comparaison des valeurs du coefficient de self-diffusion

Gaz	Temps (°K)	Valeurs du coefficient de self-diffusion $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ p = 1 atm			
		1	2	3	4
Hydrogène atomique	200,0	1,02	1,02	1,07	1,04
	300,0	2,05	2,06	2,12	2,06
	400,0	3,37	3,38	3,45	3,35
	500,0	4,96	4,98	5,02	4,89
	600,0	6,79	6,82	6,84	6,65
	700,0	8,86	8,91	8,87	-
	800,0	11,2	11,2	11,1	-
	900,0	13,7	13,8	13,6	-
	1000,0	16,4	16,5	16,2	-
	1500,0	33,3	33,3	32,2	-
2000,0	56,6	54,7	52,3	-	
Azote moléculaire	194,5	0,104	0,102	0,100	0,102
	273,2	0,185	0,181	0,179	0,181
	273,2	0,186	0,181	0,179	0,181
	273,2	0,173	0,181	0,179	0,181
	298,2	0,212	0,210	0,207	0,210
	318,0	0,224	0,234	0,231	0,234
353,2	0,287	0,279	0,276	0,279	
Oxygène moléculaire	194,5	0,104	0,105	0,106	
	273,0	0,187	0,187	0,188	
	273,0	0,178	0,187	0,188	
	298,2	0,232	0,217	0,218	
	318,0	0,233	0,242	0,244	
	353,2	0,301	0,290	0,291	

1 - Pour l'hydrogène atomique les valeurs sont les valeurs théoriques (24 et 25)
et pour l'azote et l'oxygène les valeurs sont expérimentales

2 - valeurs obtenues par la formule (27). 3 - valeurs obtenues par la
formule (28). 4 - valeurs obtenues par la formule (29).

TABLEAU V.- Valeurs des paramètres s, d, d', d''

Paramètres	Hydrogène atm.	Hélium	Oxygène atom.	Azote molec.	Oxygène molec.
s	0,730	0,677	0,690	0,675	0,698
d	108	117	26,7	15,2	13,8
d'	139	108	26,7	13,8	14,5
d''	136	109	26,7	14,0	14,3

$$d' = a' f_3 \quad (28)$$

ou par

$$d'' = a'' \cdot f_3 \quad (29)$$

Les valeurs calculées de d' et de d'' sont respectivement inscrites aux lignes 3 et 4 du tableau V. Dans les colonnes 3 et 4 du tableau IV, on a inclus les valeurs de D que l'on a calculées en ayant respectivement employé les formules (28) et (29) et en ayant donné à s la valeur de 0,690 dans les 2 cas.

4.2. Si, dans la formule (3) relative au coefficient de diffusion binaire D_{ij} , nous indiquons le produit $\sigma(\Omega_{ij}^{(1,1)} \frac{1}{f_D})^{1/2}$ pour $\sigma_{e,i,j}$ nous obtenons la formule

$$D_{ij} = \frac{3}{8 n \pi} \left(\frac{\pi K T}{2} \frac{m_i + m_j}{m_i m_j} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma_{e,i,j}^2} \quad (30)$$

laquelle est formellement identique à l'expression qui représente la première approximation dans le cas du modèle des sphères rigides. $\sigma_{e,i,j}$ sera le rayon de la section efficace de collision pour la diffusion. On peut obtenir de même l'expression suivante, à partir de (4),

$$D_i = \frac{3}{8\pi n} \left(\frac{\pi kT}{m_i} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma_{e,i}^2} \quad (31)$$

Dans le cas du modèle des sphères rigides, on vérifie exactement

$$\sigma_{e,i,j} = \frac{1}{2} (\sigma_{e,i} + \sigma_{e,j}) \quad (32)$$

où $\sigma_{e,i,j}$, $\sigma_{e,i}$, $\sigma_{e,j}$ sont indépendants de la température. Dans le cas réel, les valeurs des sections efficaces dépendent de la température ; mais, pour chaque température, l'équation (32) est vérifiée^(1 et 7) avec une suffisante approximation. Lord Kelvin a utilisé l'ensemble des formules (30) à (32), pour obtenir les coefficients de self-diffusion en partant de valeurs expérimentales du coefficient de diffusion binaire. D'autre part, Mason et Saxena⁽⁷⁾ ont utilisé cet ensemble de formules pour représenter D_{ij} en fonction de D_i et D_j . Ainsi, explicitant $\sigma_{e,i,j}$, $\sigma_{e,i}$ et $\sigma_{e,j}$ dans (30) et (31) et utilisant (32) nous obtenons la relation

$$D_{ij} = 2\sqrt{2} D_i (m_i + m_j)^{1/2} / \left[m_i^{1/4} \left(\frac{D_i}{D_j} \right)^{1/2} + m_j^{1/4} \right]^2 \quad (33)$$

laquelle n'est pas fondamentalement différente de celle obtenue par Mason et Saxena⁽⁷⁾.

En tenant compte de (27), la relation (33) devient

$$D_{ij} = 2\sqrt{2} \frac{T^{s_i+1}}{p} d_i (m_i + m_j)^{1/2} / \left[m_i^{1/4} \left(\frac{d_i}{d_j} \right)^{1/2} T^{\frac{s_i - s_j}{2}} + m_j^{1/4} \right]^2 \quad (34)$$

En employant divers procédés, il est facile de trouver plusieurs approximations de cette formule, toutes du type

$$D_{ij} = \frac{e}{p} T^{g+1} \quad (35)$$

où g prend les valeurs entre s_i et s_j . Une telle circonstance suggère la recherche de la meilleure expression du type (35), par l'application de la méthode des moindres carrés à l'ensemble des paires (D_{ij}, T) obtenus

par l'emploi de la formule (34) et en donnant à T des valeurs différentes dans l'intervalle 200 - 2000°K. Avec cette méthode, on obtient pour chaque paire de gaz les valeurs des paramètres e et g de la formule (35). En comparant les valeurs correspondantes de D_{ij} , on vérifie que la formule (35) représente avec les valeurs e et g ainsi obtenues une approximation de la formule (34) meilleure que 0,1% pour n'importe quelle température entre 200 et 2000°K et pour n'importe lequel des gaz en question. Donc les formules (34) et (35) sont numériquement équivalentes dans le domaine d'application qui intéresse à ce travail.

4.3. Faute de valeurs expérimentales des coefficients de viscosité, de conductivité et de self-diffusion, de l'oxygène atomique nous ne pouvons appliquer les méthodes d'analyse précédentes à ce gaz. Cependant, on a la valeur $D(O, O_2) = 0,302 \text{ cm}^2/\text{s}$ à la température de 298,2°K et sous la pression d'une atmosphère, pour le coefficient de diffusion du mélange oxygène atomique - oxygène moléculaire⁽³⁸⁾. En outre, la formule (27) nous permet d'obtenir le coefficient de self-diffusion de l'oxygène moléculaire à n'importe quelle température. D'où la méthode, qui nous a permis d'obtenir l'équation (33), nous permet d'exprimer le coefficient de self-diffusion du gaz i en fonction des coefficients de diffusion binaire et de self diffusion du gaz j par la formule

$$D_i = \frac{2 D_{ij} D_{jm}^{1/2}}{(2 D_j^{1/2} (m_i + m_j)^{1/4} - \sqrt{2 D_{ij}^{1/2} m_i^{1/4}})^2} \quad (36)$$

Cette formule et les résultats indiqués plus haut nous permettent d'obtenir la valeur

$$D = 0,400 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (37)$$

pour le coefficient de self-diffusion de l'oxygène atomique à la température de 298,2°K et sous la pression d'une atmosphère.

Si nous employons pour le valeur de s de la formule (27) la valeur moyenne déjà employée $s = 0,690$, nous obtiendrons en remplaçant (37) en (27), la valeur $d = 26,7$ laquelle a été incluse ligne 2 du tableau V. Sans doute, on commet une certaine erreur quand on emploie la valeur $0,690$; toutefois, faute d'autres données expérimentales nous oblige à ce choix comme le seul possible. D'autre part, à condition que - comme il est très probable - la valeur de s qui se rapporte à l'oxygène atomique ne diffère pas trop de $0,690$, les raisons indiquées dans l'alinéa 3.1 et qui nous ont conduit à la formule (21), nous permettent d'espérer que l'erreur ainsi commise est petite.

Tout en employant les valeurs déjà indiquées de d et de s nous pouvons calculer le coefficient D de l'oxygène atomique en nous servant de l'expression

$$D = 26,7 \frac{T^{1,690}}{p} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (38)$$

dans le système d'unités C.G.S.

En combinant les formules (7), (8) et (38), nous obtiendrons la relation entre la température et le coefficient λ_o , pour le même constituant

$$\lambda_o = 75,9 T^{0,690} \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1} \quad (39)$$

dans le système d'unités C.G.S.

4.4. Dans le cas des mélanges binaires dont l'un des constituants est l'oxygène atomique, l'expression (38) complète les connaissances nécessaires à l'obtention des valeurs des paramètres e et g de (35). En utilisant les valeurs de e et g déterminées (paragraphes 4.2 et 4.3) nous avons calculé les coefficients de diffusion binaire inscrits au tableau VI, avec l'aide de la formule (35). Nous avons encore inclus dans le même tableau des valeurs expérimentales qui se rapportent aux

mélanges binaires : mélanges He - N₂⁽⁴⁾, He - O₂⁽⁴¹⁾ N₂ - O₂^(1 et 42) et O - O₂⁽³⁸⁾. Les valeurs du coefficient de diffusion du mélange O₂ - N₂ indiquées dans la colonne des valeurs expérimentales du tableau cité et qui correspondent à des températures supérieures à 273°K ont été calculées théoriquement par Monchique, Pereira and Mason⁽¹⁸⁾ en utilisant des valeurs expérimentales du coefficient de viscosité du mélange indiqué.

A présent, on n'effectue pas encore avec une grande précision la détermination expérimentale des valeurs du coefficient de diffusion. A cette imprécision s'ajoute encore, dans le cas des mélanges, le manque de connaissances relatives aux valeurs du coefficient de diffusion dépendant de la concentration relative des composants. Cette dépendance quoique faible est pourtant traduite par une variation de quelques %⁽⁴³⁾ quand la concentration relative varie entre les valeurs extrêmes possibles. D'autre part, dans la formulation des relations (33) et (34), on n'a pas considéré une telle dépendance. Dans ces conditions, on doit donc accepter, comme très bon, l'accord entre les valeurs expérimentales, et celles que l'on a obtenues à l'aide de l'expression (35). On devait s'attendre à un accord absolu entre les valeurs théoriques et expérimentales qui se rapportent au mélange O - O₂ vu le procédé utilisé pour l'obtention de l'expression (38). D'autre part, on vérifie que les formules (34) et (35), déterminent suffisamment la relation D_{ij} - température, dans le cas du mélange O₂ - N₂. Enfin, les valeurs expérimentales relatives aux mélanges dont l'hélium fait partie et indiquées au Tableau VI sont supérieures à peu près de 4% à celles obtenues avec la formule (35). Vu que le coefficient de self-diffusion de l'hélium a été exprimé par une formule obtenue avec une certaine imprécision (alinéa 4.1), nous avons corrigé les valeurs du coefficients e qui se rapportent aux mélanges N₂-He, O₂-He, de manière à obtenir un accord parfait entre les valeurs théoriques et expérimentales. Les coefficients e et g adoptés ont été inscrits au tableau VII.

TABLEAU VI.- Comparaison des valeurs du coefficient de diffusion

binaire, $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ($p = 1 \text{ atm}$)			
Gaz	Temp. ($^{\circ}\text{K}$)	Valeurs expérim.	Valeurs calculées
He - N_2	303,2	0,719	0,690
He - O_2	303,2	0,756	0,727
	318,2	0,825	0,790
N_2 - O_2	273,0	0,181	0,183
	293,2	0,22	0,207
	300,0	0,208*	0,215
	400,0	0,345*	0,349
	500,0	0,505*	0,509
	550,0	0,596*	0,597
$\text{O} - \text{O}_2$	298,2	0,302	0,302

* valeurs obtenues utilisant des valeurs expérimentales du coefficient de viscosité du mélange (réf. 18)

TABLEAU VII.- Valeurs des paramètres e, g

Gaz	H		He		O		N_2	
	e	g	e	g	e	g	e	g
He	122	0,706	-	-	-	-	-	-
O	78,6	0,708	60,2	0,684	-	-	-	-
N_2	67,2	0,698	50,3	0,676	20,5	0,682	-	-
O_2	65,6	0,711	49,0	0,690	19,7	0,694	14,5	0,686

5.- COEFFICIENT DE CONDUCTIVITE THERMIQUE D'UN MELANGE GAZEUX

5.1. Au chapitre 3, nous avons obtenu des équations qui nous permettent d'exprimer le coefficient de conductivité thermique en fonction de la température. Ces relations concernent les gaz simples et par conséquent elles ne peuvent pas être appliquées au cas de la haute atmosphère. Dans ce cas, il faut utiliser l'expression (15) qui fournit le coefficient de conductivité thermique, λ_{mix} , d'un mélange. Cette expression est formée par deux termes qui représentent, le premier, le transport d'énergie de translation, et le deuxième le transport d'énergie interne.

Nous pouvons calculer le premier terme, λ_0 , de (15) pour chaque ensemble de valeurs (n_1, \dots, n_n) des densités relatives des différents gaz, en employant les deux relations (10). Le deuxième terme de (15) ne se rapporte, dans ce cas, qu'au transport des modes d'énergie interne de l'oxygène et de l'azote moléculaire. En effet, comme on l'a indiqué en 2.3, l'oxygène atomique est l'unique des 3 gaz mono-atomiques cités, qui a une énergie interne communicable, pendant les collisions, à des températures inférieures à 2000°K. Pourtant, selon ce que nous avons indiqué dans le paragraphe cité, son influence dans le transport de l'énergie totale est faible et a seulement une certaine importance quand il s'agit de températures jusqu'à 400°K. D'autre part, le manque de toute donnée expérimentale à propos du transport d'énergie, dans le cas de l'oxygène atomique, nous empêche de tenir compte du transport d'énergie interne. Toutefois, dans la suite, nous nous efforcerons d'obtenir une idée de l'ordre de grandeur de la faute commise en négligeant un tel transport. Dans ce but, nous avons employé la formule (14) pour établir le rapport de λ et λ_0 . On a des valeurs théoriques⁽⁴³⁾ de la chaleur spécifique relatives à l'oxygène atomique, et la formule modifiée de Eucken(12), nous a permis de calculer f_1' . Il nous a été ainsi possible de calculer le facteur $F = \left(\frac{4}{15} \frac{m}{K} c_v\right) f_1'$ par lequel nous devons multiplier λ_0 pour obtenir λ . Les valeurs calculées de F sont

1,08 pour $T = 200^\circ\text{K}$, 1,05 pour $T = 300^\circ\text{K}$, 1,03 pour $T = 400^\circ\text{K}$ et 1,01 pour $T = 600^\circ\text{K}$. Dans les températures supérieures à 600°K , F est toujours inférieur à 1,01. Comme les valeurs calculées par la formule (15) ne dépendent que partiellement des valeurs de λ qui se rapportent à l'oxygène atomique, à une erreur relative dans ces dernières valeurs de λ correspond une erreur plus petite dans les valeurs de λ_{mix} . Nous pouvons donc espérer que la simplification adoptée nous mène donc à une approximation générale meilleure que celle qui est indiquée pour les valeurs de F .

Dans la suite, nous indiquerons toujours l'hydrogène par l'indice 1, l'hélium par 2, l'oxygène atomique par 3, l'azote moléculaire par 4 et l'oxygène moléculaire par 5. En utilisant cette notation, à l'aide de (10), en faisant $\phi_{ik} = 1$ pour $k = i$, et en représentant par ψ_{j1} le rapport de D_j/D_{j1} , nous pouvons écrire (15) comme ci-dessous :

$$\lambda_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^5 \frac{\lambda_{o,i}}{\sum_{k=1}^5 \phi_{ik} \frac{n_k}{n_i}} + \sum_{j=4}^5 \frac{\lambda_j - \lambda_{o,j}}{\sum_{l=1}^5 \psi_{j1} \frac{n_l}{n_j}} \quad (40)$$

Les valeurs des coefficients λ_o qui entrent dans cette relation et dans l'expression que définit ϕ_{ik} , peuvent être exprimées par (16) en employant les valeurs des paramètres a et s inscrites dans les 2 premières lignes du tableau II. D'autre part, les coefficients D_j qui se rapportent à l'oxygène et à l'azote moléculaires et les coefficients D_{ij} qui se rapportent aux différents mélanges binaires dont l'un des constituants est l'oxygène moléculaire ou l'azote moléculaire, peuvent être exprimés par (27), en employant les valeurs s et d indiquées aux lignes 5 et 6 du tableau V. Enfin, les deux différences $\lambda_j - \lambda_{o,j}$ sont exprimées par l'équation (24) et les valeurs b et c sont inscrites aux lignes 5 et 6 du tableau II. La formule (40) nous permet ainsi de calculer la valeur de λ_{mix} pour chaque température T et pour chaque ensemble de valeurs des densités numériques (n_1, n_2, \dots, n_5). Pourtant, il est possible de simplifier le procédé présenté, bien qu'il en résulte un léger affaiblissement de la rigueur des calculs. Nous nous occuperons de cette simplification dans la suite.

En employant la valeur moyenne $s = 0,690$, en remplaçant le paramètre a par a' (3.1), et avec l'aide de (16), nous obtenons les différentes valeurs ϕ_{ik} lesquelles sont, maintenant, indépendantes de la température. Ces valeurs sont présentées aux tableau VIII, dans lequel l'indice i se rapporte aux lignes et l'indice k aux colonnes. D'autres part, ayant employé la même valeur $s = 0,690$ et l'équation (27) où nous avons remplacé d par d' (4.1), nous avons obtenu avec l'aide de l'équation (33), les constantes φ_{41} et φ_{51} qui sont indiquées dans le tableau IX. Enfin, les valeurs $\lambda_{o,i}$ peuvent être calculées par l'équation (16) et avec les paramètres $s = 0,690$ et a' ; les deux différences $\lambda_j - \lambda_{o,j}$ peuvent être obtenues comme on l'a indiqué pour la méthode plus rigoureuse de l'emploi de l'équation (40). Donc, en résumé et en employant les unités C.G.S., on peut écrire l'équation (40) comme ci-dessous :

$$\lambda_{\text{mix}} = A T^{0,690} + B T + C \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1} \quad (41)$$

où

$$A = \frac{\sum_{i=1}^5 (a'_i / \sum_{k=1}^5 \phi_{ik} \frac{n_k}{n_i})$$

$$B = \frac{1,90}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{41} \frac{n_l}{n_4}} + \frac{2,55}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{51} \frac{n_l}{n_5}}$$

et

$$C = \frac{51,4}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{41} \frac{n_l}{n_4}} - \frac{92,7}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{51} \frac{n_l}{n_5}}$$

les constantes a'_i , ϕ_{ik} , φ_{41} et φ_{51} étant indiquées aux tableaux déjà indiqués.

TABLEAU VIII.- Valeurs ϕ_{ik} de l'expression 41 correspondantes à
l'intervalle de température (200 - 2000°K)

Gaz	H	He	O	N ₂	O ₂
H	1	1,09	1,64	2,08	1,97
He	0,857	1	1,94	2,60	2,47
O	0,328	0,494	1	1,49	1,45
N ₂	0,209	0,333	0,748	1	1,05
O ₂	0,204	0,325	0,748	1,08	1

L'indice i de ϕ_{ik} se rapporte aux lignes et k aux colonnes.

TABLEAU IX.- Valeurs φ_{41} et φ_{51} de l'expression 41 correspondant à
l'intervalle de température 200 - 2000°K

Paramètres	Gaz				
	H	He	O	N ₂	O ₂
φ_{41}	0,195	0,301	0,711	1	0,975
φ_{51}	0,192	0,293	0,718	1,02	1

TABLEAU X.- Comparaison des valeurs du coefficient de conductivité thermique de différents mélanges

Mélange gazeux	Température (°K)	Concentration relative (%)	Coefficient de conductivité (erg cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	
			Valeur expérimentale	Valeurs calculées Formule (41)
O ₂ - He	303,2	15	11,3 x 10 ³	11,6 x 10 ³
		30	8,43	9,03
		45	6,55	7,04
		60	5,15	5,50
		75	4,03	4,27
		90	3,19	3,27
N ₂ - He	303,2	15	11,1 x 10 ³	11,4 x 10 ³
		30	8,30	8,75
		45	6,42	6,77
		60	4,82	5,27
		75	3,90	4,09
		90	3,10	3,13
O ₂ - N ₂	592,2	70	4,68 x 10 ³	4,45 x 10 ³

TABLEAU XI.- Valeurs ϕ_{ik} de l'expression (41) correspondant à
l'intervalle de température (200-500°K)

Gaz	H	He	O	N ₂	O ₂
H	1	1,07	1,62	2,03	1,95
He	0,875	1	1,95	2,60	2,50
O	0,333	0,492	1	1,48	1,45
N ₂	0,213	0,333	0,752	1	1,06
O ₂	0,206	0,323	0,746	1,07	1

L'indice i de ϕ_{ik} se rapporte aux lignes et k aux colonnes

TABLEAU XII.- Valeurs ϕ_{41} et ϕ_{51} de l'expression 41, correspondantes
à l'intervalle de température (200-500°K)

Paramètres	Gaz				
	H	He	O	N ₂	O ₂
ϕ_{41}	0,198	0,300	0,716	1	0,988
ϕ_{51}	0,193	0,295	0,714	1,01	1

Pour vérifier avec quel degré d'approximation l'expression (41) fournit les valeurs de λ_{mix} , on a déterminé les valeurs λ_{mix} relatives à plusieurs mélanges binaires. Ces valeurs sont présentées au tableau X. On indique encore dans le même tableau les valeurs expérimentales provenant des références (4) et (40). La comparaison des deux groupes de valeurs, citées prouve que le calcul conduit à des valeurs qui ne sont pas très différentes des valeurs expérimentales. En tenant compte de toutes les circonstances, nous pouvons considérer que les erreurs relatives commises dans le calcul de λ_{mix} pour le cas de l'atmosphère, ne doivent pas être supérieures à 5%. Nous avons appliqué la formule (41) ainsi que le procédé plus rigoureux présenté précédemment aux différents modèles qui actuellement interprètent les conditions prévues pour la haute atmosphère. Les écarts entre les résultats des deux procédés sont toujours inférieurs à 1%.

Afin de répondre à n'importe quelle application dans l'intervalle de températures 200-500°K, on présente encore dans les tableaux XI et XII, les valeurs ϕ_{ik} et ϕ_{jl} obtenues avec l'emploi des paramètres a'' et d'' .

6.- COEFFICIENTS DE DIFFUSION BINAIRE RELATIFS A L'INTERVALLE 150-500°K

Dans ce chapitre, on obtient des formules pour le calcul des coefficients de diffusion binaire correspondant aux 5 gaz He, CH₄, N₂, O₂, A et relatifs à l'intervalle de température 150-500°K.

Weissman and Mason⁽⁴⁴⁾ ont obtenu des valeurs du coefficient de diffusion binaire de la paire He-A, relatives à l'intervalle 90-473°K en utilisant une méthode théorique sur la base des valeurs expérimentales du coefficient de viscosité de la paire indiquée. Les valeurs théoriques du coefficient de diffusion binaire ainsi qu'une valeur expérimentale correspondant à la température de 273°K⁽²⁾ sont incluses à la colonne des valeurs expérimentales du tableau XIII. En appliquant la méthode des moindres carrés à l'ensemble de ces valeurs nous avons obtenu, pour la paire He-A, les valeurs des paramètres e_1 et g_1 de l'équation

$$D_{1j} = e_1 \frac{T^{g_1+1}}{p} \quad (42)$$

Par la suite nous présenterons la méthode suivie pour obtenir les valeurs des paramètres e_1 et g_1 relatifs aux autres paires de gaz. Cette méthode est essentiellement la même que celle que nous avons utilisée en 4. Aussi, nous contenterons nous de la présenter d'une manière résumée.

En employant la méthode des moindres carrés aux valeurs expérimentales du coefficient de viscosité, η , de l'hélium^(11, 13, 16), du méthane^(17, 12, 45), de l'azote moléculaire^(17, 18, 19), de l'oxygène moléculaire^(12, 17, 19) et de l'argon^(11, 12, 46) relatives à l'intervalle 150-500°K, nous avons obtenu, pour chacun des 5 gaz, les valeurs des paramètres a_1 et b_1 de l'équation

$$\eta = a_1 T^{b_1} \quad (43)$$

Les valeurs calculées de a_1 sont $39,5 \times 10^{-7}$; $7,23 \times 10^{-7}$; $21,5 \times 10^{-7}$, $20,8 \times 10^{-7}$ et $19,6 \times 10^{-7}$ respectivement pour l'hélium, pour le méthane, pour l'oxygène moléculaire et pour l'argon. En suivant la même séquence, les valeurs calculées de b_1 sont 0,686, 0,883, 0,773, 0,804 et 0,831. On a vérifié que les écarts entre les valeurs expérimentales et celles obtenues avec l'équation (43) sont très petits.

En combinant les relations (6) et (43) et en utilisant des valeurs convenables de f_2 , on a obtenu les valeurs des paramètres d_1 et s_1 de l'équation

$$D = d_1 \frac{T^{s_1+1}}{p} \quad (44)$$

Dans l'obtention de f_2 pour l'hélium, nous avons admis comme en 4.1 que la voie théorique est la seule possible. Encore, l'analyse indiquée en (44) montre que la voie théorique conduit à une très bonne approximation pour l'argon. Finalement, dans le cas de l'azote moléculaire, de l'oxygène

moléculaire et du méthane, nous avons obtenu les valeurs de f_2 en utilisant la formule (6) sur la base des valeurs expérimentales des coefficients de self-diffusion (35, 36, 37, 47) et de viscosité, et en prenant finalement les valeurs moyennes. Les valeurs adoptées pour f_2 sont 1,35 pour l'hélium, 1,39 pour le méthane, 1,38 pour l'azote moléculaire, 1,41 pour l'oxygène moléculaire et 1,32 pour l'argon. Les valeurs calculées de d_1 sont 110,7; 5,20, 8,81, 7,63 et 5,39 respectivement pour l'hélium, le méthane, l'azote moléculaire, l'oxygène moléculaire et l'argon. En suivant la même séquence, les valeurs calculées de ϵ_1 sont 0,686, 0,883, 0,773, 0,804 et 0,831. On a encore vérifié que les écarts entre les valeurs expérimentales du coefficient de self-diffusion et celles obtenues avec l'équation (44) sont du même ordre que les écarts relatifs à l'équation (27) de 4.1.

Finalement nous avons obtenu, en utilisant l'équation (44) les valeurs e_1 et g_1 de l'équation (42) correspondant aux différentes paires de gaz à l'exception de la paire He-A. La procédure employée fut exactement la même que pour ce que nous avons déjà indiqué en 4.2. On a inscrit dans le tableau XIII les valeurs obtenues avec l'équation (42) en utilisant les valeurs calculées des paramètres e_1 et g_1 . On a mis encore dans le même tableau des valeurs expérimentales du coefficient de diffusion relatives aux paires A-N₂⁽²⁾, A-O₂⁽²⁾, N₂-O₂^(1,42), CH₄-N₂⁽⁴⁸⁾, He-N₂⁽⁴⁾ et He-O₂⁽⁴¹⁾. Les écarts entre les deux ensembles de valeurs sont en général de l'ordre de l'imprécision expérimentale. Toutefois nous avons corrigé postérieurement les valeurs du coefficient e_1 qui se rapportent aux mélanges CH₄-N₂, He-N₂ et He-O₂, de manière à obtenir un accord pratiquement parfait (moins que 1,5%) entre les valeurs théoriques et expérimentales. Les facteurs utilisés furent 0,940 pour la paire CH₄-N₂ et 1,035 pour les paires He-N₂ et He-O₂. Les valeurs des paramètres e_1 et g_1 ont été incluses au tableau XIV.

CONCLUSION

Nous avons présenté un ensemble de formules destinées à être utilisées en aérologie. Ces formules permettent de calculer le coefficient de conductivité thermique en fonction de la température ainsi que les

TABLEAU XIII.- Comparaison des valeurs du coefficient de diffusion.

binaire, $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ($p = 1 \text{ atm}$)			
Gaz	Temp ($^{\circ}\text{K}$)	Valeurs expérim.	Valeurs calculées
He-A	90,2	0,102*	0,101
	192,5	0,349*	0,357
	229,5	0,489*	0,478
	273	0,641	0,638
	291,1	0,730*	0,709
	291,2	0,698*	0,710
	293,2	0,708*	0,718
	373,2	1,07*	1,07
	473,2	1,59*	1,58
He-N ₂	303,2	0,719	0,692
He-O ₂	303,2	0,756	0,731
	318,2	0,825	0,796
A-N ₂	293,2	0,20	0,191
A-O ₂	293,2	0,20	0,193
N ₂ -O ₂	273,0	0,181	0,184
	293,2	0,22	0,209
CH ₄ -N ₂	298,2	0,216	0,226
	352,6	0,287	0,307
	382,5	0,332	0,357

* Valeurs obtenues en utilisant des valeurs expérimentales du coefficient de viscosité du mélange ⁽⁴⁴⁾.

TABLEAU XIV.- Valeurs des paramètres e_1 g_1

Gaz	He		CH ₄		N ₂		O ₂	
	e_1	g_1	e_1	g_1	e_1	g_1	e_1	g_1
CH ₄	20,6	0,814	-	-	-	-	-	-
N ₂	34,8	0,741	6,37	0,830	-	-	-	-
O ₂	33,0	0,759	6,35	0,846	8,22	0,788	-	-
A	27,0	0,777	5,751	0,858	6,95	0,802	6,42	0,818

coefficients de diffusion en fonction de la température et de la pression. Dans l'obtention des formules indiquées, nous avons travaillé sur la base des valeurs expérimentales disponibles avec l'aide de la théorie de Enskog-Chapman et de quelques théories sur le transport d'énergie interne.

Le coefficient de conductivité thermique, λ_0 , qui ne se rapporte qu'au transport de l'énergie de translation, est donné pour n'importe lequel des 5 gaz H, He, O, N₂, O₂ et dans l'intervalle de température 200 - 2000°K par une formule du type

$$\lambda = aT^s \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

Les valeurs des paramètres s et a dépendent du gaz considéré. Toutefois il fut possible de vérifier que l'utilisation d'une valeur moyenne, $s = 0,690$, est pour les 5 gaz une très bonne approximation dans l'application aéronomique. Avec la valeur $s = 0,690$ il faut utiliser les valeurs du paramètre a indiquées par a' à la ligne 3 du tableau II.

S'il faut tenir compte du transport d'énergie interne (cas de O₂ et N₂), on exprime le coefficient de conductivité thermique par une formule du type

$$\lambda = aT^s + bT + c \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

où les paramètres a et s prennent les valeurs déjà indiquées et où b et c prennent les valeurs indiquées aux lignes 5 et 6 du tableau II.

Le coefficient de diffusion binaire, D_{ij} , concernant le mélange des gaz i et j peut être exprimé en fonction des coefficients de self-diffusion de ces gaz. En outre, on peut établir des relations entre le coefficient de self-diffusion et le coefficient λ_0 (ou le coefficient de viscosité), en faisant intervenir encore la pression et la température. Ainsi il est possible d'établir pour chaque paire de gaz une relation entre le coefficient D_{ij} , la température et la pression. Toutefois, la formule obtenue n'est pas commode à utiliser. Ainsi, nous avons obtenu une formule simplifiée du type

$$D_{ij} = \frac{e}{p} T^{g+1} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

qui est pratiquement équivalente à la formule indiquée. Les valeurs des paramètres e , et g dépendent des paires de gaz ainsi que de l'intervalle de température considéré. Les valeurs concernant les paires de gaz H, He, O, O₂, N₂ et l'intervalle de température 200 - 2000°K sont données au tableau VII. Les valeurs concernant les paires de gaz He, CH₄, N₂, O₂, A et l'intervalle de température 150-500°K sont données au tableau XIV.

Le coefficient de conductivité thermique d'un mélange de gaz peut être exprimé en fonction des coefficients λ_0 , λ , D et D_{ij} , concernant les différents gaz. D'autre part, on a considéré déjà les relations entre les coefficients indiqués, la température et la pression. Ainsi, il est possible d'obtenir finalement la relation entre le coefficient de conductivité thermique du mélange et la température pour chaque ensemble de valeurs n de la concentration relative aux différents gaz. En simplifiant on arrive à une formule qui, dans l'application aéronomique est largement suffisante.

$$\lambda_{\text{mix}} = A T^{0,690} + B T + C \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

où

$$A = \sum_{i=1}^5 \left[a'_i + \sum_{k=1}^5 \phi_{ik} \frac{n_k}{n_i} \right]$$

$$B = \frac{1,90}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{4l} \frac{n_l}{n_4}} + \frac{2,55}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{5l} \frac{n_l}{n_5}}$$

$$C = \frac{51,4}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{4l} \frac{n_l}{n_4}} - \frac{92,7}{\sum_{l=1}^5 \varphi_{5l} \frac{n_l}{n_5}}$$

Les valeurs a'_i sont données à la ligne 3 du tableau II. D'autre part sont incluses au tableau VIII les valeurs ϕ_{ik} et au tableau IX les valeurs φ_{4l} et les φ_{5l} . Le premier indice se rapporte aux lignes du tableau et le deuxième aux colonnes. Les valeurs n représentent les concentrations des différents gaz.

REFERENCES

- (1) CHAPMAN, S. and COWLING, T.G., 1952, The mathematical Theory of Non-Uniform Gases, 2e edition, University Press, Cambridge.
- (2) HIRSCHFELDER, CURTISS and BIRD, 1954, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- (3) GANDHI, J.M. and SAXENA, S.C., Correlation between thermal conductivity and diffusion of gases and gas mixtures of monoatomic gases, Proc. Phys. Soc., 87, 273, 1966.
- (4) MATHUR, S. and SAXENA, S.C., Relation between thermal conductivity and diffusion coefficients of pure and mixed polyatomic gases, Proc. Phys. Soc., 89, 753, 1966.
- (5) O'NEAL, J.C. and BROKAW, R.S., Relation between thermal conductivity and viscosity for some nonpolar gases, Phys. Fluids, 5, 567, 1962.
- (6) MASON, E.A., Transport properties of gases obeying a modified Buckingham (Exp-Six) potential, J. Chem. Phys., 22, 2, 169, 1954.
- (7) MASON, E.A. and SAXENA, S.C., Approximate formula for the thermal conductivity of gas mixtures, Phys. Fluids, 1, 5, 361, 1958.
- (8) SAXENA, S.C. and GANDHI, J.M. Thermal conductivity of multicomponent mixtures of inert gases, Rev. Mod. Phys. 35, 4, 1022, 1963.
- (9) EUCKEN, A., Über das wärmeleitvermögen, die spezifische wärme und die innere reibung der gase, Phys. Zeit. 14, 324, 1913.
- (10) SAXENA, S.C. and al., The thermal conductivity of non-polar polyatomic gases, Brit. J. Apl. Phys., 15, 843, 1964.
- (11) JOHNSTON, H.L. and GRILLY, E.R., Viscosities of carbon monoxide, helium, neon and argon between 80° and 300°K. Coefficients of viscosity, J. Phys. Chem. 46, 948, 1942.
- (12) TRAUTZ, M. and ZINK, R., Gasreibung bei höheren temperaturen, Ann. Physik, 7, 427, 1930.
- (13) TRAUTZ, M. und HEBERLING, R., Die innere Reibung von Xenon und seinen Gemischen mit wasserstoff und Helium, Ann. Physik, 20, 118, 1934.
- (14) TRAUTZ, M. and HUSSEIN, I., Die innere Reibung von propylen und β -Butylen und von ihren Mischungen mit He oder H_2 , Ann. Physik, 20, 121, 1934.

- (15) TRAUTZ, M. und BINKELE, H.E., Die Reibung des H_2 , He, Ne, Ar und ihrer binären Gemische, Ann. Physik, 5; 561, 1930.
- (16) WOBSE, R. and MÜLLER, F. Die innere reibung von gasen und dämpfen und ihre messung in Höppler-viskosimeter, Kolloid Beih, 52, 165, 1941.
- (17) JOHNSTON, H.L. and Mc CLOSKEY, K.E., Viscosities of several Common gases between 90°K and room temperature, J. Phys. Chem. 44, 1038, 1940.
- (18) ITTERBEEK, A., PAEMEL, V. and V. LIERDE, Measurements on the viscosity of gas mixtures, Physica, 13, 88, 1947.
- (19) MONCHICK, L., PEREIRA, A. and MASON, E., Heat conductivity of polyatomic and polar gases and gas mixtures, J. Chem. Phys. 42, 3241, 1965.
- (20) RAW, C.J.G. and ELLIS, C.P., High-temperature gas viscosities. I. Nitrous oxide and oxygen, J. Chem. Phys., 28, 1198, 1958.
- (21) MASON, E.A., and RICE, W.E., The intermolecular potentials for some simple nonpolar molecules, J. Chem. Phys., 22, 5, 843, 1954.
- (22) MASON, E.A. and RICE, W.E., The intermolecular potentials of Helium and Hydrogen, J. Chem. Phys., 22, 3, 522, 1954.
- (23) HILSEN RATH and al., Tables of Therm. Properties, Pergamon Press, 1960
- (24) WEISSMAN, S. and MASON, E.A., Estimation of the mutual diffusion coefficient of hydrogen atoms and molecules, J. Chem. Phys., 36, 791, 1962.
- (25) VANDERSLICE, J.T., WEISSMAN, S., and MASON, E.A., High-temperature transport properties of dissociating hydrogen, Phys. Fluids, 5, 2, 155, 1962.
- (26) BLAIS, N.C. and MANN, J.B., Thermal conductivity of helium and hydrogen at high temperature, J. Chem. Phys., 32, 1459, 1960.
- (27) SAXENA, S.C. and AGRAWAL, J.P., Thermal conductivity of polyatomic gases and relaxation phenomena, J. Chem. Phys., 35, 6, 2107, 1961.
- (28) ROTHMAN, A. and BROMLEY, L.A., High temperature thermal conductivity of gases, Measurements on nitrogen, carbon dioxide, argon and nitrogen-carbon dioxide mixtures at temperatures up to 775°C; Ind. Eng. Chem. 47, 899, 1955.

- (29) WESTEMBERG, A. and DE HASS, N., Gas thermal-conductivity studies at high temperature. Line-source technique and results in N_2 , CO_2 , and N_2-CO_2 mixtures, *Phys. of Fluids*, 5, 266, 1962.
- (30) JOHNSTON, H.L. and GRILLY, E.R., The thermal conductivities of eight common gases between 80° and $380^\circ K$, *J. Chem. Phys.*, 14, 233, 1946.
- (31) WESTEMBERG, A. and DE HASS, N., Gas thermal conductivity studies at high temperature. II. Results for O_2 and O_2-H_2O mixtures, *Phys. of Fluids*, 6, 617, 1963.
- (32) SRIVASTAVA, B.N. and BARUA, A.K., Thermal conductivity of binary mixtures of diatomic and nonatomic gases, *J. Chem. Phys.*, 32, 427, 1960.
- (33) HILSENATH, Thermodynamic properties of gases, *Amer. Inst. Phys. Hand*, 4, 80, 1957.
- (34) PARKER, J.G., Rotational and Vibrational relaxation in Diatomic gases *Phys. of Fluids*, 2, 449, 1959.
- (35) WINN, E.B., The temperature dependence of the self-diffusion coefficients of argon, neon, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and methane, *Phys. Rev.* 80, 1024, 1950.
- (36) WINTER, E.R.S., Diffusion properties of gases - PART IV - The self-diffusion coefficients of nitrogen, oxygen and carbon dioxide, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 343, 1951.
- (37) DE LUCA, L.B., Self-diffusion coefficient of nitrogen, *Phys. Rev.*, 95 306, 1954.
- (38) WALKER, R.E., Measurement of the $O-O_2$ diffusion coefficient, *J. Chem., Phys.*, 34, 2196, 1961.
- (39) HIRSCHFELDER, J.O., Heat conductivity in polyatomic, electronically excited, or chemically reacting mixtures. III, 6th Int. Symp. on Combustion, 1957.
- (40) SAXENA, S.C., SAKSENA, M.P. and GANDHI, J.M., The thermal conductivity of nonpolar polyatomic gas mixtures, *Physica*, 31, 333, 1965.
- (41) PAUL, R. and SRIVASTAVA, I.B., Studies in binary diffusion of the gas pairs O_2-A , O_2-Xe , and O_2-He , *Ind. J. Phys.*, 35, 465, 1961.

- (42) WALDMAN, L., Die temperaturerscheinungen bei der diffusion, Naturwiss, 32, 222, 1944.
- (43) MASON, E.A., Forces between unlike molecules and the properties of gaseous mixtures, J. Chem. Phys., 23, 49, 1955.
- (44) WEISSMAN, S., and MASON, Determination of gaseous-diffusion coefficients from viscosity measurements, J. Chem. Phys. 37, 1289, 1962.
- (45) RANKINE, A.O. and SMITH, C.J., On the viscosities and molecular dimensions of methane, sulphuretted hydrogen and cyanogen, Phil. Mag. 42, 615, 1921.
- (46) ITERBEEK, V., PAEMEL, V., Measurements on the viscosity of argon gas at room temperature and between 90° and 55°K, Physica, 5, 10, 1009, 1938.
- (47) HUNCHINSON, F., Self-diffusion in argon, J. Chem. Phys. 17, 1081, 1949.
- (48) MUELLER, C.R. and CAHILL, R.W., Mass spectrometric measurement of diffusion coefficients, J. Chem. Phys. 40, 651, 1964.
- (49) VAN DAELE, W. and CAUWENBERGH, H., Measurements of the thermal conductivity of gases. I. Experimental method. Data for pure gases, Physica 40, 165, 1968.
- (50) VAN DAEL, W., and CAUWENBERGH, H., Measurements of the thermal conductivity of gases. II. Data for binary mixtures of He, Ne and Ar, Physica 40, 173, 1968.