Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 31 (1958)
Heft: I

Artikel: L'onde de choc dans un fluide non-monoatomique
Autor: Théodoridès, Phrixos
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112899

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

L'onde de choc dans un fluide non-monoatomique*)

par **Phrixos Théodoridès**

University of Maryland, College Park, Md. USA

(25. X. 1957)

Summary. With atomic vibration representing the intramolecular processes of non-monatomic fluids, the structure of a normal shock wave is analyzed.

Conservation equations of mass, momentum and energy are set on trimerous viscosity, and specialized for an uni-axial steady flow taken initially as supersonic under stratospheric conditions ($T_1 = 218^0$ K, $p_1 = 0.1$ atm). As to normal shock of varied strength, boundary conditions are calculated for variable enthalpy. Temperature dependency for all physical parameters is based on NBS-Tables (1955), thus including as to enthalpy, the anharmonicity and interaction of periodic modes.

Results of numerical integration are communicated for molecular nitrogen. As compared to Becker's classical figures on air of constant Prandtl-number, it is shown that temperature effects would make about tenfold his shock thickness in the velocity profile, and a broadening of about 42% is found added on account of bulk viscosity from ultrasonic measurements (ZMUDA[12])).

I. Introduction

La transmission des ondes élastiques — longitudinales, planes — peut servir à distinguer les fluides complexes de ceux qui sont mono-atomiques. Ainsi convient-il que l'onde soit ou bien:

1° de très faible intensité à fréquence ultrasonique, ou

2° d'intensité finie propagée à vitesse supersonique.

La seconde classe représente l'onde de choc alliée à l'étincelle électrique, à l'explosion chimique ou nucléaire, ou bien à un trouble dans l'écoulement relatif à la propulsion supersonique d'un engin dans un milieu fluide. Ce dernier cas sera poursuivi en exemple typique.

Un engin guidé soit en vol supersonique prononcé à une altitude voisine de la borne pour adhérence de la couche limite à la paroi. Là-haut, le surcroît de la viscosité cinématique d'air — du fait d'un décroît de température et de densité — tend à réduire de beaucoup le nombre de REYNOLDS (Re) sans affecter sensiblement le produit «Ml» du nombre de MACH (M) par une longueur typique de référence (l) mesurée sur

*) This research is part of an investigation supported by the United States Air Force, through the Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command on Contract AF–18 (600)–428.

*

l'engin. Ainsi, le flux autour d'un obstacle solide peut être laminaire aux valeurs de «Ml» auxquelles correspondrait près du sol un «Re» surcritique.

Le vol stratosphérique à grand «M» et petit «Re» déclenche une forte viscosité de volume[24]) (module: $K = \lambda + {}^2/_3\,\mu$). Celle-ci va de pair avec un temps de relaxation fini. Viscosité de volume et retardement sont les attributs des processus intramoléculaires dégelés par échauffement de choc au sein d'un fluide non-monoatomique.

Tels phénomènes intérieurs sont: 1° Les vibrations quantisées harmoniques des atomes d'une même molécule, ainsi que des effets secondaires anharmoniques et d'interaction entre processus périodiques. 2° La dissociation. 3° Les changements structuraux de liquides. 4° Les réactions chimiques des gaz et des liquides. 5° Des interactions au cas d'activation simultanée de deux ou plusieurs parmi les processus précités.

La présente recherche limite les changements d'état afin de préserver le caractère non-monoatomique du fluide. En outre, il n'est envisagé, en fait de processus intérieurs, qu'un mode propre de vibration, seul à être activé de façon appréciable. Ceci revient à choisir un gaz diatomique à molécule axée (N_2, O_2) ou bien à limiter autrement l'échauffement de façon à n'exciter sensiblement que la plus basse des fréquences propres au cas de molécules triatomiques ou polyatomiques.

II. Les Equations de Base

Pour un écoulement tri-axial d'un fluide isotrope, compressible, visqueux et conducteur de chaleur, nous avons essayé récemment[19])[20])[26]) de fonder les équations du mouvement et de l'énergie sur une viscosité trimère. Or, les matrices symmétrisées pour la vitesse de déformation et la contrainte totale comportent trois paramètres physiques de viscosité, à savoir un coefficient de viscosité linéaire de compression (λ), un coefficient de viscosité tangentielle linéaire (μ) et un troisième pour la viscosité tangentielle quadratique (ν).

L'équation de continuité et les équations précitées sont spécialisées ci-dessous, pour un écoulement uni-axial (en direction $+\,x$) et stationnaire ($\partial/\partial t = 0$). La vitesse initiale est supposée supersonique: $u_1 > (\gamma_1\, RT_1)^{\frac{1}{2}}$. Les gradients de vitesse et de température sont annullés aux limites: $x_{1,2} = \pm\,\infty$.

De plus, par élimination du coefficient: $\lambda = K - ({}^2/_3)\,\mu$, la viscosité de volume est représentée par son module: $K = \lambda + ({}^2/_3)\,\mu$.

Les relations fondamentales sont ainsi réduites à ce qui suit:

a) *Equation d'état*

$$p = RT\varrho \tag{1}$$

b) *Contrainte visqueuse*

$$s_{(xx)} = Ku_x + \frac{4}{3}\mu u_x + 4\,\nu u_x^2 \tag{2}$$

c) *Contrainte totale*

$$p_{(xx)} = -p + s_{(xx)} = -RT\varrho + Ku_x + \frac{4}{3}\mu u_x + 4\,\nu\,u_x^2 \tag{3}$$

d) *Conservation de masse*

$$d(\varrho u) = 0 \tag{4}$$

par intégration

$$\varrho u = \text{const} = a = \varrho_1\,u_1 = \varrho_2\,u_2 \tag{4a}$$

e) *Conservation de la quantité de mouvement*

$$au_x = -p_x + s_{(xx)\,x} \tag{5}$$

Par intégration:

$$au = -p + s_{(xx)} + b \tag{5a}$$

En vue des conditions initiales:

$$b = p_1 + \varrho_1\,u_1^2 \tag{5b}$$

puisque $s_{(xx)_{1,2}} = 0$ (écoulement uniforme aux limites).

f) *Conservation d'énergie.*

La compensation de l'énergie dans un champ stationnaire sans sources conduit pour le cas uni-axial à l'équation[19]):

$$kT_{xx} + (k_x - ac_{(\tau)})\,T_x - (au - b)\,u_x = 0 \tag{6}$$

La puissance dissipée par unité de volume est:

$$\Phi = Ku_x^2 + \frac{4}{3}\mu u_x^2 + 4\,\nu u_x^3 \tag{7}$$

L'existence et l'unicité d'un front de compression sont vérifiées[11])[14]). Nous supposons le choc assez intense pour inciter une vibration moléculaire à une température de front: $T_{(f)} > 600°$ K. Plus en aval du choc, l'équilibre thermique est rétabli par transmission d'énergie aux degrès de liberté inertes comme celui de vibration. Ceux-ci sont alimentés aux dépens de l'énergie de translation aléatoire (trois degrés de liberté) servant à définir couramment la température du fluide. Partant, il y a refroidissement du fluide en aval du front jusqu'à ce qu'une nouvelle température d'équilibre thermique: $T_2 < T_{(f)}$ soit établie. Nous trouvons ainsi: pour $u_1^2 \ll R\,\gamma_1\,T_1$: $u_1 > u_{(f)} > u_2$, $p_1 < p_{(f)} < p_2$, $\varrho_1 < \varrho_{(f)} < \varrho_2$.

En supposant un équilibre thermique aux deux stations limites: 1 en amont du choc, 2 en aval du choc, l'équation (6) simplifiée exprime la

conservation d'énergie par unité de masse, avec $H = i(T)RT$ pour l'enthalpie et $u^2/_2$ pour l'énergie cinétique externe. Nous obtenons l'équation Rankine-Hugoniot, généralisée pour une enthalpie variable, comme suit:

$$\left\{\frac{u^2}{2} + i(T)\,RT\right\}_x = 0 \tag{8}$$

Par intégration:

$$\frac{u^2}{2} + i(T)\,RT = \frac{c^2}{2} \tag{9}$$

Le terme à la droite de l'équation signifie l'énergie cinétique par unité de masse alliée à une constante d'intégration «c» qui représente physiquement la vitesse d'écoulement dans le vide.

III. Onde de Choc dans l'Azote Moléculaire Conditions Asymptotiques aux Limites

En ce qui concerne les états marginaux des deux côtés de la transmission de choc, l'indice, «1» se rapporte au bord froid, l'indice «2» au bord chaud supposé assez éloigné en aval de la transition pour une stabilité du partage intérieur de l'énergie sur tous les modes activés, inclus la vibration moléculaire.

Le calcul des conditions asymptotiques (1,2) est basée sur: (1). L'uniformité d'écoulement ($u_{x,1} = 0 = u_{x,2}$) et de température $T_{x,1} = 0 = T_{x,2}$ aux limites. (2) L'enthalpie propre non-dimensionnelle (i_1, i_2) et le rapport de chaleurs spécifiques (γ_1, γ_2). Tous les deux sont tirés des Tables NBS en fonction de la température et de la pression. Ces tables sont un important document sur les propriétés thermiques des gaz émanant de leurs spectres et de méthodes de thermodynamique statistique. Ainsi ce monument tabulaire tient compte, en fait d'enthalpie et chaleurs spécifiques, des vibrations et rotations harmoniques quantisées eu égard à l'absorption d'énergie, aussi bien que d'effets secondaires anharmoniques et d'interactions entre les modes périodiques des molécules.

La portée de l'intensité de choc est variée de façon qu'il y ait assez d'échauffement pour activation appréciable de la vibration intramoléculaire, mais que la température atteinte par choc ne permette aux molécules ni dissociation, ni ionisation.

Relations fondamentales

$$u_1 + R\frac{T_1}{u_1} = u_2 + R\frac{T_2}{u_2} \tag{10}$$

$$u_1^2 + 2\,Ri_1\,T_1 = u_2^2 + 2\,Ri_2\,T_2 \tag{11}$$

La relation (10) combine l'équation d'état (1) avec les équations de conservation de masse (4) et de quantité de mouvement (5). L'équation (11) exprime la conservation de l'énergie par rapport aux stations limites (1,2) d'équilibre thermique et d'uniformité d'écoulement.

Pour l'état initial du gaz en amont du choc, des conditions stratosphériques ($T_1 = 218°\ K$, $p_1 = 0{,}1$ atm) sont fixées. Elles sont combinées avec une série des valeurs numériques données successivement à la température finale (T_2). Les équations (10) et (11) sont résolues pour les vitesses aux limites (u_1, u_2).

Cette méthode de calcul des conditions aux limites pour une enthalpie variable est inspirée de celle initiée par BETHE.

De plus, comme «i» et «γ» dépendent aussi, quoique faiblement de la pression, une méthode itérative fut nécessaire pour obtenir, à partir d'un état initial fixe (T_1, p_1) et d'une température finale T_2, des valeurs asymptotiques des vitesses (u_1 u_2) en accord avec la valeur actuelle de la pression finale p_2. Pour nos conditions et gaz étudiés il y a toutefois une rapide convergence. Une seule itération assurait la coincidence d'une paire de valeurs de p_2, l'une adoptée, l'autre déduite de la première par le calcul.

A titre d'illustration nous réunissons dans la Table A trois exemples (I, III, V) de solutions des équations (10) et (11) pour trois intensités croissantes de choc.

IV. Intégration des Equations de Base Epaisseur des Profils de Vitesse et de Température

Ce plan de recherches sur la structure de la transition de choc se rapporte à divers gaz (azote, oxygène, air, bioxyde de carbone etc.). Pour chacun d'eux l'on prévoit diverses étapes d'échauffement, c'est-à-dire diverses intensités de choc.

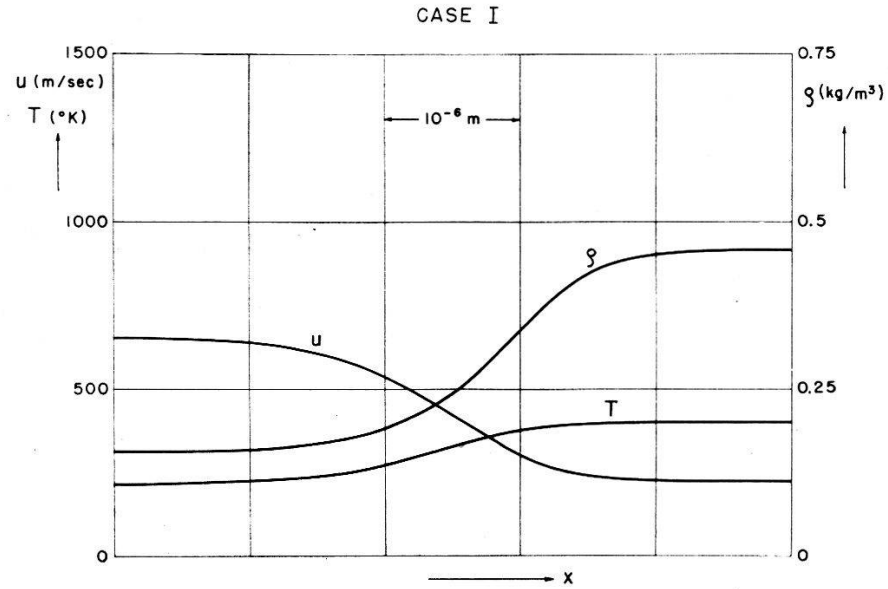

Fig. 1.
Structure d'onde de choc dans l'azote moléculaire.
En amont du choc: $T_1 = 218°$ K $p_1 = 0{,}1$ atm $M_1 = 2{,}176$

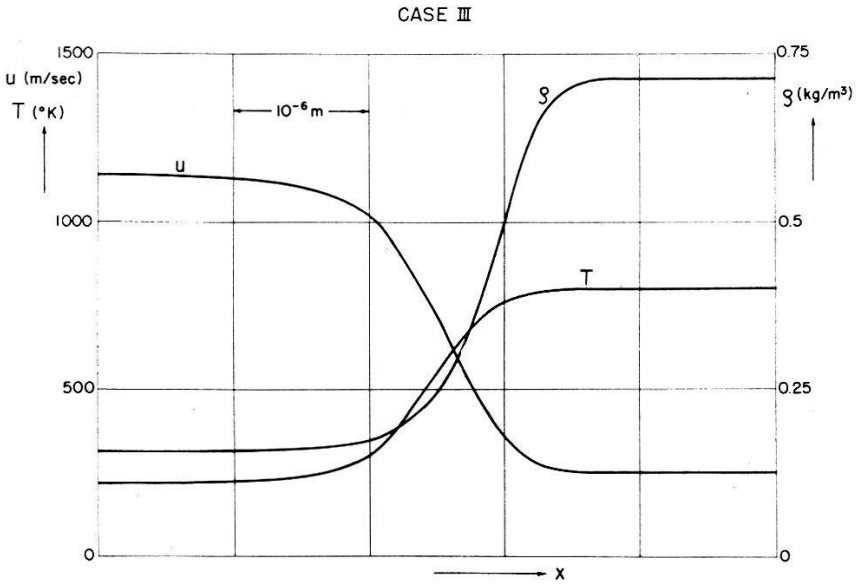

Fig. 2.
Structure d'onde de choc dans l'azote moléculaire.
En amont du choc: $T_1 = 218°$ K $p_1 = 0{,}1$ atm $M_1 = 3{,}793$

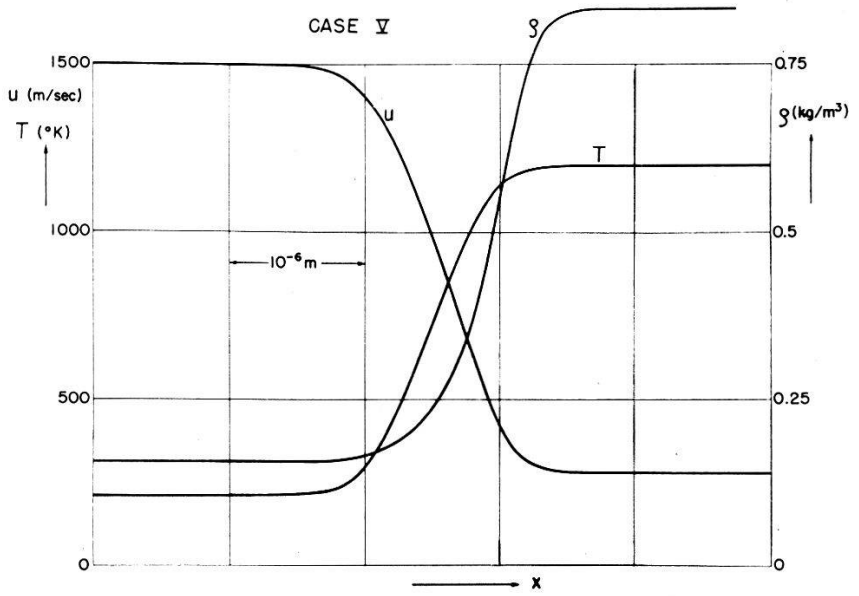

Fig. 3.
Structure d'onde de choc dans l'azote moléculaire.
En amont du choc: $T_1 = 218°$ K $p_1 = 0{,}1$ atm $M_1 = 4{,}987$.

Ainsi cherchons-nous à séparer les processus intérieurs admissibles afin de contribuer à l'analyse et l'interprétation des effets globaux de choc accumulés dans les images Schlieren prises dans les tubes à choc. En troisième lieu nous tâchons de séparer l'influence des paramètres physiques de viscosité (K, μ, ν) sur la structure des profils de vitesse et de température.

Les résultats des intégrations communiqués ci-après ont trait à l'azote moléculaire. En première étape, il n'est pas tenu compte de viscosité

Table A

Onde de Choc dans N_2. Conditions Asympottiques aux Limites.

No.	T_2 °K	$\tau = \frac{T_2}{T_1}$	$i_0 = \frac{H-E_0}{RT_0}$	$v = \frac{u_2}{u_1}$	u_1 m sec^{-1}	u_2 m sec^{-1}	$M_1 = \frac{u_1}{g_1}$	$M_2 = \frac{u_2}{g_2}$	$\frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$
I	400	1.8349	5.1250	0.3423	654.94	224.18	2.1762	0.55035	5.3606	2.9215
III	800	3.6697	10.4431	0.2194	1141.65	250.49	3.7934	0.44076	16.7253	4.5577
V	1200	5,5046	16.1970	0.1881	1501.0	282.33	4.9874	0.41042	29.2642	5.3163

Table B

Epaisseurs des Profils de Choc pour Vitesse ($d_{(u)}$) et Température ($d_{(T)}$) dans l'Azote moléculaire

		$K = 0{,}8\,\mu$	$K = 0$		$K = 0{,}8\,\mu$	$K = 0$	
Cas	M_1	$d_{(u,K)}$	$d_{(u,o)}$	$\frac{d_{(u,K)}}{d_{(u,o)}}$	$d_{(T,K)}$	$d_{(T,o)}$	$\frac{d_{(T,K)}}{d_{(T,O)}}$
I	2.1762	1.682	1.180	1.422	1.569	1.2053	1.307
III	3.7934	1.123	0.7797	1.442	1.012	0.8244	1.237
V	4.9874	1.003	0.6901	1.446	0.9255	0.7548	1.225

nonlinéaire, mais diverses valeurs sont données au rapport K/μ entre le module de viscosité de volume et le coefficient de viscosité ordinaire. Les calculs sont terminés pour deux de ces valeurs à savoir:

1° $K/\mu = 0{,}8$ Valeur tirée des expériences ultrasoniques de ZMUDA[12].
2° $K/\mu = 0$ Valeur basée sur l'hypothèse MAXWELL-STOKES.

L'intégration numérique de nos équations de base s'effectue à l'aide d'un Bendix Digital Differential Analyzer de grande vitesse grâce à l'obligeante autorisation dont nous sommes redevables à ARDC, Data Processing Section. Ce service très précieux pour nos recherches a été confié aux bons soins de leur physicien M. GERHART E. MIX et son groupe du Computation Research Branch à Wright-Field, Dayton, Ohio.

Les résultats donnent en forme tabulaire les fonctions $u(x)$ et $T(x)$. Il est tenu compte de la variation avec la température de tous les paramètres physiques par les nouvelles Tables du NBS[18]).

Une façon d'utiliser les fonctions désormais tabulées est de déterminer les positions et valeurs de leurs extrêmes. Ceux-ci permettent de déterminer les épaisseurs des profils de vitesse et de température à travers les chocs au moyen des formules de Prandtl, à savoir:

épaisseur du profil de vitesse:

$$d_{(u)} = \frac{u_1 - u_2}{|u_x|_{\text{extr.}}}$$

épaisseur du profil de température:

$$d_{(T)} = \frac{T_2 - T_1}{|T_x|_{\text{extr.}}}$$

Nous avons réunis dans Table B les éléments comparatifs de structure des profils à travers les chocs dans l'azote moléculaire.

Il est intéressant de poursuivre dans cette table l'élargissement des profils à cause de la viscosité de volume. Ainsi, aux intensités de chocs considérés, les profils Stokes sont dilatés entre 42,2 à 44,6% pour le profil de vitesse, entre 30,7 à 22,5% pour celui de température.

Les épaisseurs de profils obtenus paraissent être d'un ordre de grandeur comparable à celui des épaisseurs découlant d'expériences récentes en tube de choc.

Il n'est pas facile de comparer directement nos résultats sur l'azote avec les chiffres classiques de BECKER[1]) se rapportant à l'air. Néanmoins, pour un de ses résultats pour lequel les conditions se rapprochent des nôtres, la comparaison indique un rapport de 10:1 entre la nouvelle épaisseur dans l'azote et celle de BECKER dans l'air. Ce rapport est basé sur le maintien de l'hypothèse de STOKES qui était de rigueur du temps de BECKER. Donc l'élargissement du profil dérive des influences de tempé-

rature sur les paramètres physiques en contraste avec le nombre de PRANDTL constant utilisé par BECKER. Et dire que notre épaisseur de profil croît encore de 42% en raison d'une viscosité de volume dont le module $K = 0{,}8\,\mu$ étant tiré de minutieuses expériences ultrasoniques semble être de toute confiance.

Les suivantes étapes de ce plan de recherches se porteront à élucider les effets d'une part de la viscosité non-linéaire et d'autre part de la bosse de relaxation $(T_{(f)})$ dans les cas de plus forte intensité de choc.

V. Conclusions sur la Structure des Profils de Choc pour Vitesse et Température dans l'Azote moléculaire

1° Pour la vitesse et la température, l'épaisseur des profils décroît quand l'intensité du choc augmente. Cette variation est du même ordre de grandeur pour ces deux profils.

2° L'épaisseur de profil est diminuée par l'hypothèse: $K = 0$ (MAXWELL-STOKES).

3° Au profil de vitesse l'écart d'épaisseur dû à $K = 0$ augmente légèrement avec l'intensité du choc. Un surcroît de 130% pour M_1 a augmenté l'écart d'environ 4%.

4° Au profil de température, l'écart d'épaisseur dû à $K = 0$ diminue quand l'intensité de choc monte. Un surcroît de 130% pour M_1 a diminué l'écart d'environ 20,5%.

5° Il y a décalage de position entre $(u_x)_{\text{extr.}}$ et $(T_x)_{\text{extr.}}$ L'extremum du gradient de température est en amont de l'extremum du gradient de vitesse.

6° L'hypothèse de STOKES $K = 0$ semble déplacer en général l'abscisse des gradients maxima en amont de la position qui correspond à $K = 0{,}8\mu$.

Références

1) BECKER, R., *Stosswelle und Detonation*, Z. Phys. *8*, 321–362 (1922).

2) ACKERET, J., *Gasdynamik*, dans: *Handbuch der Physik*, Bd. 8, Kap. 5 (1927), S. 289—342.

3) TAYLOR, G. I. et MACOLL, J. W., *The mechanics of compressible fluids*, dans: *Aerodynamic Theory, Durand, W. F.*, editor, vol. III (1935).

4) BURNETT, D., *The distribution of molecular velocity and the mean motion in a non-uniform gas*, Proc. London math. Soc. *40*, 382–435 (1935).

5) LANDAU, L. et TELLER, E., *Zur Theorie der Schalldispersion*, Physik, Z. Sowjetunion *10*, 34–43 (1936).

6) TISZA, L., *Supersonic absorption and Stokes' viscosity relation*, Phys. Rev. *61*, 531–536 (1942).

7) BETHE, H. A. et TELLER, E., *Deviation from thermal equilibrium in shock waves*, Ball. Res. Lab. Aberdeen, Rep. No. X–117 (1945).

[8]) GUNN, J. C., *Relaxation time effects in gas dynamics*, R. et M. 2338 (1946).

[9]) KNESER, H. O., *Molekulare Schallabsorption und -dispersion*, Erg. exakt. Naturwiss. *22*, 121–185 (1949).

[10]) MARKHAM, J. I., BEYER, R. T. et LINDSAY, R. B., *Absorption of sound in fluids*, Rev. Mod. Phys *23* N⁰ 4, 353–411 (1951).

[11]) GILBARG, D., *The existence and limit behavior of the onedimensional shock layer*, Amer. J. Math. *73*, 256–274 (1951).

[12]) ZMUDA, A. J., *Dispersion of velocity and anomalous absorption of ultrasonics in nitrogen*, J. acoust. Soc. Amer. *23*, 472–477 (1951).

[13]) MEIXNER, J., *Allgemeine Theorie der Schallabsorption in Gasen und Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der Transporterscheinungen*, Acustica *2*, N⁰ 3, 101–109 (1952).

[14]) GERMAIN, P. et BADER, R., *Unicité des écoulements avec chocs dans la mécanique de Burgers*, W. et L. Jb. *1953*, 144–148.

[15]) GILBARG, D. et PAOLUCCI, D., *The structure of shock waves in the continuum theory of fluids*, J. ration. Mech. Anal. *2*, 617–642 (1953).

[16]) ROSENHEAD, L. (leader) *et al.*, *A discussion on the first and second viscosities of fluids*, Proc. roy. Soc. London [A], *226*, 16–69 (1954).

[17]) F. D. ROSSINI, editor, *High speed aerodynamics and jet propulsion*, vol. I; *Thermodynamics and physics of matter* (Princeton 1955).

[18]) HILSENRATH, J. *et al.*, *Tables of thermal properties of gases*, Nat. Bureau of Standards, Nov. 1 (1955).

[19]) THEODORIDES, PH. J., *Mehrparametrge Zähigkeit als Grundlage einer Quasi-Kontinuumtheorie der Kompressionsfront für mehratomige Gase*, Z. angew. Math. Mech. Sonderheft, 38–46 (1956).

[20]) THEODORIDES, PH. J., *A new governing equation of shock analysis with heat transfer in polyatomic gases*, Bull. Amer. Phys. Soc. [II] *1*, N⁰ 7, 361 (1956).

[21]) BLACKMAN, V., *Vibrational relaxation in oxygen and nitrogen*, J. Fluid Mech. *1*, Part 1, 61–85 (1956).

[22]) GRIFFITH, W., BRICKEL, D., et BLACKMAN, V., *Structure of shock waves in polyatomic gases*, Phys. Rev. *102*, N⁰ 5, 1209–1216 (1956).

[23]) BURGERS, J. M., *Selected topics from the theory of gas flow at high temperatures*, (I) and (II), Inst. Fluid Dyn. & Appl. Math. Univ. of Maryland, Techn. Notes: BN 83, 63 pages (Sept. 1956), and BN 84, 51 pages (Oct. 1956).

[24]) CHAPMAN, D. R., *Some possibilities of using gas mixtures other than air in aerodynamic research*, NACA Rep. 1259, 22 pages (1956).

[25]) RUBIN, R. J., et SHULER, K. E., *Relaxation of vibrational non-equilibrium distributions*; I: *Collisional relaxation of a system of harmonic oscillators*; II: *The collisional transition probabilities on the relaxation behavior*, J. Chem. Phys. *25*, 59–74 (1956).

[26]) THEODORIDES, PH. J., *A basic approach to shock front analysis*, Techn. Note BN 93, AD-115-099, Inst. for Fluid Dyn. & Appl. Math. Univ. of Maryland, 31 pages (1957).

[27]) MONTROLL, E. W., et *Shuler*, K. E., *Studies in nonequilibrium rate processes*; I. *The relaxation of a system of harmonic oscillators*, J. Chem. Phys. *26*, N⁰ 3, 454–464 (1957).