

# ANALYSE DU TRANSPORT TRANSITOIRE SUR UN DISQUE TOURNANT EN REGIME HYDRODYNAMIQUE LAMINAIRE ET PERMANENT

E. LEVART et D. SCHUHMANN

Laboratoire d'Électrolyse du CNRS, 92190 Bellevue, France

(Reçu le 20 Juillet 1973)

**Résumé**—On définit une fonction de transfert très générale, reliant le flux transitoire de matière ou de chaleur à la concentration ou à la température à la surface d'un disque tournant. On expose les bases permettant le calcul précis de la fonction sans dimension correspondante, exprimée sous forme de développements en série de puissances du nombre de Schmidt (ou de Prandtl). Chaque terme de la série est représenté à son tour par des formules ou tables en fonction de la pulsation opérationnelle. Cette fonction de transfert peut être utilisée pour l'analyse des résultats expérimentaux, préalablement transformés par l'intégrale de Laplace.

## NOTATIONS

$a_i, b_i, c_i,$	coefficients des développements $F(\xi)$ , $G(\xi)$ et $H(\xi)$ ;
$c,$	concentration;
$D,$	coefficient de diffusion;
$f,$	fréquence;
$F,$	constante de Faraday;
$F, G, H,$	vitesse réduite: radiale, tangentielle et axiale;
$J,$	courant électrique (rapporté à l'unité de surface);
$M,$	fonction de transfert (p. ex. impédance réduite de concentration), équation (28);
$n,$	nombre de charges impliquées dans une réaction;
$n_+, n_-,$	nombre de charges portées par les ions du même signe;
$Pr,$	nombre de Prandtl;
$r,$	distance radiale;
$s,$	pulsation opérationnelle (paramètre de Laplace);
$Sc,$	nombre de Schmidt;
$t,$	temps;
$t_-, t_+,$	nombre de transport d'une espèce ionique;
$u,$	fréquence réduite, équation (36);
$v_r, v_\phi, v_y,$	composantes de la vitesse en coordonnées cylindriques;
$x,$	distance réduite, équation (48);
$x_j,$	coefficient stoechiométrique de l'espèce $j$ ;
$y,$	distance normale au disque;
$z,$	distance réduite, équation (35);
$Z,$	impédance (ramenée à l'unité de surface);

$Z_c, Z_d,$	impédance de concentration,—de diffusion convective;
$\alpha_i,$	coefficients du développement $H(z)$ ;
$\eta,$	surtension électrochimique;
$\kappa_{m,n},$	coefficients du développement de $M$ en $\tau^m u^n$ ;
$\lambda_m,$	coefficients du développement de $M$ en $\tau^m$ ;
$\mu_n,$	coefficients du développement de $M$ en $\rho^n$ ;
$\nu,$	viscosité cinématique;
$\xi,$	distance réduite, équation (1);
$\rho,$	fonction réduite, équation (48);
$\tau,$	$Sc^{-1/3}$ (ou $Pr^{-1/3}$ );
$v,$	fréquence réduite, équation (34);
$\psi_n,$	coefficients du développement de $M$ en $u^n$ ;
$\Omega,$	vitesse angulaire de rotation.

## 1. INTRODUCTION

LES DISPOSITIFS expérimentaux à disque tournant sont souvent utilisés pour effectuer des mesures précises, relatives au transport de matière ou de chaleur. En particulier, depuis les travaux de Levitch [1, 2], l'électrode à disque tournant est devenue un outil de choix permettant d'étudier avec précision certains problèmes de cinétique électrochimique.

Ces dispositifs sont particulièrement intéressants quand la surface du disque est uniformément accessible, c'est-à-dire quand le flux considéré ne dépend pas de la distance à l'axe. En toute rigueur, le diamètre du disque étant fini, il existe un effet de bord, mais l'erreur qui en résulte est le plus souvent négligeable, compte tenu de la minceur relative de la couche limite. Pour les mesures électrochimiques, l'accessibilité uniforme de la surface ne peut, de plus, être assurée

qu'en présence d'un grand excès d'électrolyte support [3]. La précision de ces mesures peut, d'autre part, être amoindrie par les variations de la concentration de la substance transportée ou par l'ignorance des effets de la rugosité [4].

La théorie de l'électrode à disque tournant, établie d'abord pour le régime stationnaire, a fait par la suite l'objet de diverses extensions, en particulier aux cas où des perturbations électriques transitoires sont apportées au processus hétérogène responsable de l'apparition d'un transfert de matière par diffusion [5-13]. En effet, les études en régime transitoire sont courantes en cinétique électrochimique et l'exploitation des données expérimentales nécessite la connaissance du comportement transitoire du phénomène de transport de matière. De plus, le rapport de la grandeur transitoire à la grandeur stationnaire correspondante est indépendant de la concentration et de l'aire réactionnelle [8]; grâce à l'élimination des incertitudes sur ces grandeurs, on peut espérer vérifier de façon plus précise ce rapport que la valeur de la grandeur originale.

Les perturbations électriques utilisées habituellement pour les mesures électrochimiques ont, soit la forme de sinusoïdes, soit celle d'échelons. Dans le premier cas, la réponse de la cellule peut être formulée en termes d'impédance complexe. Dans le second cas, il était traditionnel d'effectuer le traitement théorique à l'aide de la transformation de Laplace, puis d'analyser la réponse transitoire du système étudié à l'aide des formules obtenues par la transformation inverse, généralement compliquées.

Un mode de traitement de l'information, dit méthode de l'impédance opérationnelle, a été proposé par Levart et Poirier d'Angé d'Orsay [14] dans le cadre de la cinétique électrochimique, mais il s'applique à l'étude de tous les systèmes linéaires. Ce traitement consiste à effectuer la transformation de Laplace pour les valeurs significatives du paramètre  $s$  (appelé aussi pulsation opérationnelle). L'extraction des paramètres caractéristiques du système étudié s'opère alors en comparant la fonction de transfert théorique et la fonction expérimentale transformée, comme il est d'usage en électricité avec l'impédance complexe. Depuis que des systèmes d'acquisition rapide de données numériques sont devenus facilement disponibles, ce procédé présente un intérêt indéniable sur le plan expérimental [15].

Les méthodes d'impédance complexe ou opérationnelle ne sont utilisables que si les perturbations transitoires, appliquées autour d'un état stationnaire, sont d'amplitude suffisamment faible pour que le système étudié puisse être considéré comme linéaire. Mais, il a été montré récemment, dans le cas où les phénomènes homogènes sont les seuls à influencer la réponse transitoire de l'électrode, que les données obtenues à l'aide de signaux de grande amplitude peuvent aussi

être traitées par la transformation de Laplace [16]. Sous certaines conditions précisées, on peut définir la même fonction de transfert que celle obtenue plus simplement pour les signaux de faible amplitude. Ceci accroît considérablement l'intérêt de la connaissance précise de cette fonction de transfert.

Nous avons déjà présenté des résultats relatifs à l'impédance de diffusion convective pour une électrode à disque tournant. Ces résultats ont été obtenus sous forme numérique permettant une interpolation linéaire en fonction de la puissance  $-\frac{1}{2}$  du nombre de Schmidt [10, 11]. Nous avons repris le problème de façon à exprimer l'impédance sous forme de développements en série permettant l'analyse des mesures sur disque tournant, même en présence de complications chimiques.

L'analogie formelle entre les transports de matière et de chaleur a été souvent utilisée en ce qui concerne le régime stationnaire. Cet article s'adressait initialement aux spécialistes de la cinétique électrochimique. Compte tenu de cette analogie, notre travail nous a paru susceptible d'intéresser d'autres lecteurs, en particulier les thermiciens car nos résultats pourraient être transposés à des problèmes ayant trait au transport transitoire de chaleur. C'est pourquoi, avant de traiter le comportement transitoire de l'électrode à disque tournant, nous rappellerons brièvement à leur attention comment la problématique du disque tournant en régime stationnaire s'applique à la cinétique électrochimique. D'autre part, il nous a semblé utile pour un lecteur électrochimiste de commencer cet article par un rappel des bases hydrodynamiques de la théorie du disque tournant. Les deux parties de cet article qui suivent constituent ainsi une mise au point. Nous y avons cité plusieurs travaux intéressants parus depuis 1966, date de la dernière mise au point publiée sur ce sujet à notre connaissance, tout en y apportant quelques contributions originales mineures.

## 2. RAPPEL DES DONNÉES HYDRODYNAMIQUES

Le problème du disque tournant a été analysé pour la première fois par Von Karman [17] en 1921. Il s'agissait de déterminer la distribution stationnaire du flux et de la pression au voisinage d'un disque rigide, de diamètre infini, tournant au contact d'un liquide visqueux, incompressible, remplissant complètement l'espace semi-infini délimité par le plan du disque. La rotation du disque a pour effet de donner aux couches liquides situées près de sa surface un mouvement radial centrifuge qui provoque, à son tour, une aspiration axiale du liquide vers le disque.

Ce problème est particulièrement intéressant, car les équations de continuité et de Navier-Stokes, qui gouvernent le comportement de tout système hydrodynamique, peuvent dans ce cas être ramenées dans

certaines conditions à des équations différentielles, non-linéaires, dans lesquelles il ne subsiste qu'une seule variable: la distance au disque.

Von Karman a défini un ensemble de grandeurs réduites, sans dimension, représentant les trois composantes de la vitesse, la pression et la distance au disque.

En 1934, Cochran [18], ayant remarqué des inexactitudes dans le travail de Von Karman, a proposé d'exprimer les trois composantes de la vitesse, non seulement, comme son prédécesseur, par des séries de puissances de la distance, satisfaisant aux conditions limites à la surface du disque, mais encore par des développements asymptotiques (satisfaisant aux conditions limites à l'infini) présentés sous la forme d'une série de puissances d'une fonction exponentielle de la distance. Bien que ne disposant pas d'un calculateur rapide, Cochran a obtenu d'excellents résultats: son erreur maximale ne dépassait que de peu 1 pour cent.

Jusqu'à ce jour, la solution la plus exacte du problème de Von Karman a été trouvée par Benton [19] qui a utilisé une méthode ne différant que sur quelques points de détail de celle proposée dix ans auparavant par Fettes [20]. L'originalité de cette méthode réside dans la constatation que le développement exponentiel de Cochran est non seulement utilisable au voisinage de l'infini, mais qu'il décrit en fait correctement la totalité du champ de flux,  $y$  compris à la surface même du disque.

Dans ces travaux, en raison de la symétrie axiale du système considéré, on utilise les coordonnées cylindriques polaires ( $r, \phi, y$ ). Le disque est situé dans le plan  $y = 0$ , sa vitesse angulaire de rotation est  $\Omega$ . Un liquide de viscosité cinématique  $\nu$  remplit l'espace semi-infini des valeurs positives de  $y$ . On désigne par  $v_r, v_\phi$  et  $v_y$  les trois composantes, radiale, tangentielle et axiale, de la vitesse du fluide. On considère, à la place de la distance normale  $y$ , une grandeur sans dimension  $\xi$ , liée à cette dernière par:

$$\xi = y(\Omega/\nu)^{1/2} \quad (1)$$

et l'on substitue de même aux trois composantes de la vitesse des grandeurs réduites, définies comme suit:

$$F(\xi) = v_r(r, y)/r\Omega \quad (2)$$

$$G(\xi) = v_\phi(r, y)/r\Omega \quad (3)$$

$$H(\xi) = v_y(y)/(\nu\Omega)^{1/2}. \quad (4)$$

Grâce à ces définitions, l'équation de continuité et deux des équations de Navier-Stokes prennent la forme suivante:

$$2F + H' = 0 \quad (5)$$

$$F'' - HF' - F^2 + G^2 = 0 \quad (6)$$

$$G'' - HG' - 2FG = 0 \quad (7)$$

où les dérivées sont prises par rapport à la distance réduite  $\xi$ .

L'élimination de la variable  $r$  résulte de l'approximation suivant laquelle le plan du disque est considéré comme indéfini. Cette hypothèse est d'autant mieux vérifiée que le rayon du disque est grand devant l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique.

Les conditions limites suivantes peuvent être formulées, d'une part, pour la surface du disque ( $\xi = 0$ ) et, d'autre part, à l'infini:

$$\left. \begin{aligned} F(0) = 0, \quad G(0) = 1, \quad H(0) = 0 \\ F(\infty) = 0, \quad G(\infty) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Selon Von Karman, il est possible, du moins en ce qui concerne une région liquide proche du disque, de remplacer les fonctions  $F, G$  et  $H$  par des développements limités de puissances entières de  $\xi$ :

$$F = a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + \dots \quad (9)$$

$$G = 1 + b_1\xi + b_2\xi^2 + b_3\xi^3 + \dots \quad (10)$$

$$H = c_2\xi^2 + c_3\xi^3 + \dots \quad (11)$$

dans lesquels l'absence des termes  $a_0, c_0$  et  $c_1$  résulte des conditions limites (8) pour  $\xi = 0$ .

En introduisant ces expressions et celles des fonctions dérivées correspondantes dans les équations (5)–(7) et en égalant à zéro l'ensemble des termes du même degré, on peut calculer un à un tous les coefficients  $a_i, b_i$  et  $c_i$ , si l'on connaît  $a_1$  et  $b_1$ . Nous avons pu exprimer l'ensemble de ces coefficients par les relations de récurrence suivantes:

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{i(i-1)} \sum_{k=0}^{i-2} \left( \frac{i-3k-1}{i-k-1} a_k a_{i-k-2} - b_k b_{i-k-2} \right), \\ &\quad \text{pour } i = 2, 3, 4, \dots \\ b_i &= \frac{1}{i(i-1)} \sum_{k=0}^{i-2} \left( a_k b_{i-k-2} - \frac{k}{i-k-1} a_{i-k-2} b_k \right), \\ &\quad \text{pour } i = 3, 4, 5, \dots \\ c_i &= -\frac{2}{i} a_{i-1}, \text{ pour } i = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Le problème se ramène donc à calculer  $a_1$  et  $b_1$ . Les valeurs les plus précises publiées à ce jour étaient celles de Rogers et Lance [6]:  $a_1 = 0,510233$  et  $b_1 = -0,615922$ . La détermination précise du profil et de l'impédance de concentration pour une électrode à disque tournant nécessitant une grande précision des calculs intermédiaires pour éviter l'accumulation des erreurs d'arrondi, il nous a paru utile de recalculer les valeurs de ces deux coefficients. Pour cela, nous avons utilisé le même procédé de calcul que Benton, ce qui nous a conduit aux valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,510232618867 \text{ et } b_1 = -0,615922014399$$

et nous a procuré cette fois une précision largement surabondante. Partant de ces dernières valeurs, nous avons calculé à l'aide de relations de récurrence (12) les coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  et  $c_i$  jusqu'à  $i = 100$ . Une partie de ces résultats est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Coefficients hydrodynamiques

$i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$z_i$
0	0,0	1,0	0,0	1,0
1	0,5102326	-0,6159220	0,0	-0,8175628
2	-0,5	0,0	-0,5102326	0,3150848
3	0,2053073	0,1700775	0,3333333	-0,0485729
4	-0,0316133	-0,1095220	-0,1026537	-0,0136260
5	-0,0085039	0,0410615	0,0126453	0,0107760
6	0,0062696	-0,0113229	0,0028346	-0,0033909
7	-0,0018017	0,0029979	-0,0017913	0,0005423
8	0,0002590	-0,0010827	0,0004504	0,0000945
9	0,0000401	0,0004994	-0,0000576	-0,0001549

### 3. COMPORTEMENT STATIONNAIRE D'UN SYSTÈME À DISQUE TOURNANT

Le passage du courant électrique à travers une cellule électrolytique s'accompagne de la consommation d'une ou de plusieurs espèces chimiques et de la production d'autres. Ainsi apparaissent au voisinage de chaque électrode des gradients de concentration et de potentiel, responsables de mouvements moléculaires de diffusion et de migration, mouvements qui se superposent à la convection, naturelle ou forcée. Les réactions électrochimiques apparaissent donc comme un type de processus d'interface, créateur de gradients de concentration, offrant un outil commode pour l'étude des phénomènes de transport.

En admettant que la concentration stationnaire  $c$  d'un électrolyte binaire ne dépend ni de  $r$  ni de  $\phi$  mais seulement de la distance normale au disque  $y$ , Levitch [1, 2] a formulé l'équation du transport de matière de façon très simple:

$$v_y \frac{dc}{dy} = D \frac{d^2c}{dy^2}, \quad (13)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion moléculaire de l'électrolyte, et dont la solution peut être exprimée, selon Newman [21] comme suit:

$$c = c^0 + (c^\infty - c^0) \frac{\int_0^y \exp\left(\int_0^y \frac{v_y}{D} dy\right) dy}{\int_0^\infty \exp\left(\int_0^y \frac{v_y}{D} dy\right) dy}. \quad (14)$$

Le gradient de concentration à l'interface s'écrit:

$$\left(\frac{dc}{dy}\right)_{y=0} = \frac{c^\infty - c^0}{\int_0^\infty \exp\left(\int_0^y \frac{v_y}{D} dy\right) dy}. \quad (15)$$

Par ailleurs, le bilan des charges (pour le cas où seuls les ions positifs se déchargent à l'électrode) donne:

$$\frac{J}{n_+ F} = - \frac{D}{t_+} \left(\frac{dc}{dy}\right)_{y=0} \quad (16)$$

avec  $n_+$  représentant le nombre de charges portées par les ions du même signe, formés par la dissociation d'une molécule d'électrolyte et  $t_+$  le nombre de transport de l'espèce ionique antagoniste à celle qui se décharge (ici anion). En éliminant le gradient de concentration entre (15) et (16), on obtient finalement, après avoir introduit les variables réduites  $\xi$  et  $H(\xi)$  définies en (1) et (11), la relation suivante entre le courant et la concentration à l'interface:

$$J = - \frac{n_+ F (c^\infty - c^0) (\Omega v)^{1/2}}{M Sc t_+} \quad (17)$$

où  $M$  est donné par:

$$M = \int_0^\infty \exp\left[Sc \int_0^\infty H(\xi) d\xi\right] d\xi \quad (18)$$

tandis que  $Sc = v/D$  représente le nombre de Schmidt.

Le cas de l'absence d'effets de migration se traite de façon similaire. En partant de l'équation de la diffusion convective:

$$v_y \frac{dc_j}{dy} = D_j \frac{d^2c_j}{dy^2}, \quad (19)$$

dans laquelle  $c_j$  représente la concentration de l'espèce  $j$ , chargée ou non, impliquée dans la réaction d'électrode, et  $D_j$  son coefficient de diffusion individuel, on arrive à l'expression suivante du courant faradique:

$$J = \frac{nF(c_j^\infty - c_j^0)(\Omega v)^{1/2}}{M_j Sc_j x_j} \quad (20)$$

avec

$$M_j = \int_0^\infty \exp\left[Sc_j \int_0^\infty H(\xi) d\xi\right] d\xi \quad (21)$$

où  $Sc_j = v/D_j$ ,  $n$  est le nombre de charges figurant dans l'équation de la réaction d'électrode et  $x_j$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce  $j$ .

L'expression (21) est applicable aussi au transport de chaleur, à condition de remplacer dans l'expression (20)  $Jx_j/nF$  par le flux thermique, les concentrations  $c_j$  par les températures aux points considérés et  $Sc_j$  par le nombre de Prandtl  $Pr$ .

Le modèle considéré ici élimine la contribution de la diffusion radiale. Celle-ci est effectivement négligeable sur la plus grande partie du disque mais sur les bords, elle est du même ordre de grandeur que la diffusion axiale [22]. Toutefois, Smyrl et Newman [23] ont montré récemment pour une électrode à disque placée dans un plan isolant indéfini que l'erreur relative sur le flux stationnaire, due à l'effet de bord, est de l'ordre de  $1,9 Re^{-3/4} Sc^{-1/2}$  où  $Re$  est le nombre de

Reynolds. Pour une électrode de diamètre 1 cm tournant à 10 tours/s, cette erreur est environ  $5 \cdot 10^{-4}$  et à 100 tours/s  $10^{-4}$ . Il apparaît donc raisonnable d'utiliser le modèle du disque uniformément accessible même pour les études de très haute précision.

La valeur de l'intégrale  $M$  a été calculée à l'aide de développements plus ou moins limités de la fonction  $H(\xi)$  et de l'exponentielle figurant dans (21). Levitch [2] s'est contenté du premier terme de  $H(\xi)$  et a trouvé  $M = 1,61166\tau$  (où  $\tau$  désigne  $Sc^{-1/3}$ ). Gregory et Riddiford [24, 25] ont tenu compte de deux termes supplémentaires et ont proposé l'expression  $M = 1,805\tau(0,8934 + 0,316Sc^{-0,36})$  qui est exacte à 1 pour cent près pour toute valeur de  $Sc > 250$ . Newman [21, 26] préfère la formule  $M = \tau(1 + 0,2980\tau + 0,14514\tau^2)/0,62048$  qui ne s'écarte de la courbe théorique que de 0,1 pour cent au maximum pour  $Sc > 100$ .

Certaines études du transport de matière à haute température, par exemple dans les sels fondus, peuvent nécessiter la connaissance de la fonction  $M$  pour de plus faibles valeurs de  $Sc$ , et les nombres de Prandtl intervenant dans les études thermiques peuvent même être inférieurs à l'unité. Le calcul de cette fonction a donc été repris récemment par Liu et Stewart [27] qui ont obtenu une série de cinq termes en  $\tau$ , à laquelle ils préfèrent d'ailleurs la formule suivante, trouvée en appliquant le procédé d'extrapolation d'Aitken:

$$M = 1,61173\tau + 0,4803\tau^2/(1 - 0,4870\tau).$$

Le calcul de l'impédance, qui était l'objet essentiel du présent travail et qui sera exposé ci-après, nous a permis incidemment d'obtenir un nombre de termes encore plus élevé avec une précision supérieure. Nous donnons ici une expression limitée à six termes avec six décimales, dont la précision est déjà largement surabondante pour les études du transport de matière:

$$M = 1,611731\tau + 0,480306\tau^2 + 0,233931\tau^3 + 0,113151\tau^4 + 0,056657\tau^5 + 0,025537\tau^6 + \dots \quad (22)$$

En effet, cette formule permet de calculer  $M$  avec cinq décimales exactes jusqu'à  $Sc \approx 30$  et avec quatre décimales exactes jusqu'à  $Sc \approx 10$ . A l'intention des thermiciens, nous signalons qu'elle est encore utilisable, avec une erreur relative de  $10^{-3}$ , pour les nombres de Prandtl allant jusqu'à l'unité.

Nous avons poursuivi le calcul des coefficients jusqu'au trentième et nous avons comparé les sommes partielles  $S_i$  avec la valeur  $M = 2,5237$  donnée par Sparrow et Gregg [28] pour  $Pr = 1$ . Nous avons constaté qu'au delà du sixième terme, la série oscille autour de sa limite théorique. Les points les plus proches de cette limite correspondent à  $S_6$ ,  $S_{11}$  et  $S_{17}$  avec des précisions relatives respectives de  $10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-4}$ . Au delà du vingtième terme, la suite diverge.

La complication du calcul due à l'emploi des séries  $S_{11}$  et  $S_{17}$  rend peu intéressant le gain de précision qu'elles apportent par rapport à  $S_6$ ; nous n'avons donc pas jugé utile de reproduire ici les valeurs des coefficients correspondants. En revanche, l'adjonction du sixième terme à l'expression donnée par Liu et Stewart améliore la précision pour  $Pr = 1$  d'un ordre de grandeur et permet ainsi d'élargir le domaine d'application du développement.

#### 4. DÉTERMINATION DU SPECTRE THÉORIQUE DE LA FONCTION DE TRANSFERT CARACTÉRISTIQUE DE LA DIFFUSION CONVECTIVE POUR UN SYSTÈME À DISQUE TOURNANT

Lorsque plusieurs phénomènes interviennent sur l'état d'un système, l'étude de son comportement stationnaire sous l'effet d'une perturbation ne permet en général pas de mettre en évidence séparément l'influence de chacun d'eux. L'étude du comportement transitoire apporte des informations supplémentaires, surtout si les constantes de vitesse sont très différentes les unes des autres, et on arrive alors à découpler les phénomènes indécernables à l'état stationnaire.

Si le système étudié peut être considéré comme linéaire dans le domaine des perturbations utilisées, on peut exprimer les résultats des mesures électriques en termes d'impédance. La manière la plus courante de relever le spectre de l'impédance d'un système électrique consiste à mesurer sa réponse permanente à une perturbation sinusoïdale et à exprimer les résultats en fonction de la pulsation du signal perturbateur,  $\omega = 2\pi f$ .

Une autre manière consiste à utiliser une perturbation de forme quelconque (de préférence impulsionnelle) et à enregistrer la réponse du système en fonction du temps. En effectuant le rapport des transformées de Laplace de la surtension et du courant transitoires (qui peuvent indifféremment jouer le rôle du signal perturbateur et de la réponse),

$$Z(s) = \int_0^\infty \eta(t)\exp(-st)dt / \int_0^\infty J(t)\exp(-st)dt, \quad (23)$$

on obtient, en faisant varier le paramètre  $s$ , un spectre d'impédance opérationnelle [14] qui présente une analogie formelle totale avec celui de l'impédance complexe classique [29]. En raison de cette analogie,  $s \sim j\omega$ , il est possible d'appeler  $s$  pulsation opérationnelle [15].

Les résultats des calculs conduisant aux spectres théoriques de l'impédance de concentration pour une électrode à disque tournant ont été publiés pour la première fois en 1968 par Coueignoux et Schuhmann [8]. Dans ce travail, le problème est traité en séparant toute grandeur  $X$  variable dans le temps, c'est-à-dire

le courant  $J$ , la surtension  $\eta$  et la concentration locale  $c$ , en deux parties: une stationnaire  $\bar{X}$  et une transitoire  $\Delta X$ . L'équation du transport de matière, relative au comportement transitoire du système, s'écrit alors dans le domaine transformé:

$$s\Delta c = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial \Delta c}{\partial y} \quad (24)$$

et les conditions aux limites sont:

$$y \rightarrow \infty : c \rightarrow c^\infty ; \quad y = 0 : J = -nFD \frac{\partial c}{\partial y} \quad (25)$$

Si l'on néglige l'effet des phénomènes interfaciaux, on peut exprimer l'impédance faradique (qui se réduit alors à l'impédance de concentration) comme suit:

$$Z_c = \Delta\eta/\Delta J = f(\bar{\eta})(\Delta c/\Delta J)_{y=0} \quad (26)$$

où  $f(\bar{\eta})$  dépend du modèle réactionnel.

En définissant les variables sans dimension suivantes:

$$v = sSc/\Omega \quad (27)$$

et

$$M(\xi, Sc, v) = -\frac{\Delta c}{\Delta J} nFD(\Omega/v)^{1/2}, \quad (28)$$

on aboutit finalement à l'équation différentielle

$$\frac{d^2 M}{d\xi^2} - vM - ScH(\xi) \frac{dM}{d\xi} = 0 \quad (29)$$

où  $\xi$  et  $H(\xi)$  représentent la distance et la vitesse normale, réduites, définies respectivement en (1) et (11). Les conditions aux limites s'écrivent alors:

$$\xi = 0 : \frac{dM}{d\xi} = -1 ; \quad \xi \rightarrow \infty : M \rightarrow 0. \quad (30)$$

La fonction  $M(\xi, Sc, v)$  décrit donc le profil de la concentration transitoire dans la solution électrolytique au voisinage de l'électrode. En posant  $\xi = 0$  dans sa formule de définition (28) et en éliminant  $(\Delta c/\Delta J)_{\xi=0}$  entre (26) et (28), on constate que la valeur prise par  $M$  à l'interface est proportionnelle à l'impédance de concentration

$$Z_c = \frac{f(\bar{\eta})}{nFD} \left( \frac{v}{\Omega} \right)^{1/2} M(0, Sc, v), \quad (31)$$

ce qui justifie que l'on considère  $M(0, Sc, v)$  comme une impédance réduite de concentration. Précisons que la fonction  $M$ , introduite en (17) et (18) pour le régime stationnaire, n'est qu'une valeur particulière de  $M(0, Sc, v)$  pour  $v = 0$ .

L'analogie classique, que nous avons rappelée pour le régime stationnaire, entre le transport de matière et celui de chaleur, peut se transposer dans certaines conditions au cas du régime transitoire. Dans un problème de transport de chaleur,  $M(0, Pr, s)$  désignerait une fonction de transfert obtenue en effectuant

le rapport entre les transformées de Laplace de la variation de température sur le disque et du flux de chaleur transitoire.

D'autres extensions du domaine d'application de la fonction  $M$ , utilisant l'analogie mathématique des formules fondamentales, peuvent aussi être envisagées. Une première extension consisterait à relier la fonction  $M$  au rapport

$$\mathcal{L}[X(y, t)]_{y=0} / \mathcal{L}\left[\frac{\partial X}{\partial y}(y, t)\right]_{y=0},$$

où  $\mathcal{L}$  désigne l'opérateur transformation de Laplace, pour toute fonction  $X$  qui s'annule à l'infini et obéit à une équation aux dérivées partielles du type:

$$D \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial X}{\partial t} \quad (32)$$

D'autre part, la fonction  $M$  pourrait être reliée à la valeur du rapport  $Y(0)/Y'(0)$  pour toute fonction  $Y$  qui obéit, avec la même condition aux limites, à une équation différentielle du type:

$$D \frac{d^2 Y}{dy^2} - v_y \frac{dY}{dy} - kY = 0. \quad (33)$$

Dans ces équations,  $D$  et  $k$  désignent des constantes caractéristiques du modèle considéré et  $v_y$ , comme précédemment, la vitesse axiale du fluide entraîné par un disque tournant dont toute la surface est uniformément accessible. On voit que la fonction  $M$  peut être utilisée telle quelle également en régime stationnaire pour des modèles où la diffusion convective est perturbée par d'autres phénomènes, par exemple par des réactions chimiques homogènes.

La définition de la fréquence réduite  $v$  donnée en (27) convient pour le traitement par la transformation de Laplace et conduit à l'impédance opérationnelle. Dans le cas de l'utilisation de signaux sinusoïdaux, elle devient

$$v = j\omega Sc/\Omega \quad (34)$$

et permet d'exprimer les résultats en termes d'impédance complexe classique. C'est ce dernier cas qui a été considéré dans le travail cité [8].

Le système d'équations (29), (30) n'ayant pas de solution analytique rigoureuse, le calcul de  $M(0, Sc, v)$  a été effectué numériquement, par la méthode des différences finies, pour un certain nombre de fréquences réduites et pour trois valeurs du nombre de Schmidt. La détermination de l'impédance pour des valeurs de  $Sc$  et  $v$  quelconques nécessitait donc une double interpolation qui était peu précise à cause d'une forte variation de  $M$  avec  $Sc$  pour certaines valeurs de  $v$ .

Afin de remédier à cet inconvénient, nous avons défini de nouvelles variables indépendantes sans dimension [10]:

$$z = a_1^{1/3} \xi / \tau \quad (35)$$

et

$$u = a_1^{-2/3} \tau^2 v \quad (36)$$

$\tau$  représentant, comme précédemment, l'inverse de la racine cubique du nombre de Schmidt et  $a_1$  la première constante de Von Karman, que nous avons calculée avec une très grande précision (voir plus haut). De plus, nous avons introduit à ce stade du travail de nouveaux coefficients hydrodynamiques  $\alpha_i$  correspondant au développement suivant de la fonction  $H(z)$ :

$$-H(z) = z^2 + \alpha_1 z^3 + \alpha_2 z^4 + \dots \quad (37)$$

et reliés aux coefficients  $c_i$  du développement  $H(\xi)$  par:

$$\alpha_i = -c_{i+2} / a_1^{(i+3)/3}. \quad (38)$$

Dans ces conditions, l'équation (29) se transforme en:

$$\frac{d^2 M}{dz^2} - uM + \frac{dM}{dz} \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \tau^i z^{i+2} = 0 \quad (39)$$

et les nouvelles conditions aux limites sont:

$$z = 0: dM/dz = -a_1^{-1/3} \tau; \quad z \rightarrow \infty: M \rightarrow 0. \quad (40)$$

Les valeurs des coefficients  $\alpha_i$ , calculées par la formule (38), sont indiquées dans le Tableau 1 à la suite de celles des coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  et  $c_i$  de Von Karman. En fait, seulement quelques premières valeurs de  $\alpha_i$  nous ont servi dans le travail [10] et dans la suite du présent travail.

Comme dans le travail précédent [8], les calculs de  $M(0, \tau, u)$  ont été effectués numériquement. Les spectres obtenus par la résolution de l'équation (39) ne représentaient plus qu'une faible distorsion en fonction de  $\tau$  et se prêtaient donc bien à l'interpolation linéaire qui pouvait être effectuée par exemple graphiquement [10, 11]. Bien entendu, une seconde interpolation était toujours nécessaire pour connaître l'impédance pour une valeur intermédiaire de  $u$ .

Dans ce deuxième travail [10], nous avons traité, parallèlement au cas de l'impédance complexe classique, également celui de l'impédance opérationnelle, fonction du paramètre de Laplace  $s$ . Bien que  $s$  puisse en principe être un nombre complexe (à condition toutefois que la convergence des intégrales (23) soit assurée), les seules valeurs de  $s$  et de  $Z(s)$ , intéressantes dans la pratique sont celles appartenant au domaine réel. Dans la suite du présent exposé, nous nous limiterons donc à ne considérer que le cas de l'impédance opérationnelle réelle, le plus simple à traiter.

## 5. SOLUTIONS ANALYTIQUES DE L'EQUATION DE L'IMPEDANCE DE CONCENTRATION

La distribution de concentration à une électrode n'est pas toujours déterminée uniquement par le transport de matière. Des phénomènes interfaciaux, d'une part, et des réactions chimiques homogènes, d'autre part, interviennent souvent aussi dans la cinétique du processus global. Ils perturbent alors la distribution de concentration et introduisent des termes nouveaux, parfois couplés, dans l'expression de l'impédance faradique. En raison du grand nombre de paramètres mis simultanément en jeu lorsque le mécanisme de la réaction d'électrode n'est pas simple, il est impensable d'envisager des solutions numériques semblables à celle qui a pu être trouvée dans le cas de l'impédance faradique se réduisant à la seule impédance de concentration.

En revanche, si l'impédance de diffusion convective  $Z_d$  pouvait être connue sous forme analytique, son expression resterait utilisable même en présence d'une réaction chimique homogène. En effet, il a été montré [30] que, p.ex. pour une réaction du premier ordre dont les constantes de vitesse sont  $\bar{k}$  et  $\bar{k}'$ , et en admettant l'égalité des coefficients de diffusion des espèces participant à cette réaction, l'impédance de concentration peut s'écrire:

$$Z_c(s) = Z_d(s) + Z_d(s + \bar{k} + \bar{k}') \bar{k} / \bar{k} \quad (41)$$

où le second terme de droite représente la perturbation apportée par la réaction chimique. Des expressions semblables, plus compliquées mais tout aussi utilisables, ont également été obtenues pour une réaction du second ordre et pour le cas où les coefficients de diffusion sont inégaux [30].

On voit qu'en confrontant le spectre expérimental de l'impédance avec une de ces expressions, il devient possible, d'une part, de vérifier le mécanisme réactionnel supposé et, d'autre part, de déterminer les constantes de vitesse de la réaction chimique. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à rechercher une solution sous forme analytique de l'équation (39). Dans l'impossibilité de trouver une solution rigoureuse, celle-ci ne pouvait bien entendu être qu'approchée, ceci étant d'ailleurs sans inconvénient, dans la mesure où l'approximation résultante pourrait être aussi bonne que celle obtenue dans la résolution du problème spécifiquement hydrodynamique du disque tournant.

Dans une première phase, nous avons essayé d'exprimer l'impédance réduite sous la forme d'une série double,

$$M(0, \tau, u) = \sum_{m=1}^p \sum_{n=0}^q \kappa_{m,n}^0 \tau^m u^n \quad (42)$$

qui, avec un nombre raisonnable de termes ( $p$  et  $q$  étant p.ex. inférieurs à 10), permettrait de calculer  $M$  pour toute valeur de  $\tau$  et de  $u$ . Notre procédé de

résolution consiste à introduire la série (42) dans les équations (39) et (40). Grâce à un changement de variable approprié, on obtient finalement le système de relations de récurrence suivant:

$$\begin{aligned} A_{m,n}(z) &= \int_z^{\infty} B_{m,n}(z) \exp\left(-\frac{z^3}{3}\right) dz \\ B_{m,n}(z) &= \int_0^z \left( A_{m,n-1} \exp\left(-\frac{z^3}{3}\right) - \sum_{i=1}^{m-1} x_i z^{i+2} B_{m-i,n} \right) dz \end{aligned} \quad (43)$$

avec

$$A_{m,n} = 0 \quad (m \neq 1, n < 0) \quad \text{et} \quad B_{1,0} = 1$$

qui permet de calculer, à l'aide de la formule

$$\kappa_{m,n}^0 = -A_{m,n}(0) a_1^{-1/3}, \quad (44)$$

un tableau de  $\kappa_{m,n}^0$  aussi grand que l'on désire, puisque les coefficients  $x_i$  et  $a_1$  sont connus avec une très grande précision. Les calculs ont été effectués en double précision jusqu'à  $m = 20$  et  $n = 25$ . Une partie des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 2.

Tableau 2. Coefficients  $\kappa_{m,n}^0$  dans le développement de  $M$  en  $\tau^m$  et  $u^n$

$m \backslash n$	1	2	3	4	5	6
0	1,61173	0,48031	0,23393	0,11315	0,05666	0,02554
1	-0,99986	-0,95941	-0,81300	-0,62755	-0,46372	-0,32662
2	0,78279	1,29444	1,56634	1,62279	1,54029	1,37272
3	-0,62779	-1,47992	-2,32502	-2,99751	-3,43708	-3,63646
4	0,50550	1,54882	2,98926	4,59244	6,13999	7,46188
5	-0,40735	-1,53623	-3,51408	-6,25426	-9,52577	-13,02525
6	0,32831	1,47043	3,88766	7,85705	13,40889	20,33327
7	-0,26461	-1,37239	-4,11665	-9,30723	-17,57650	-29,23927
8	0,21327	1,25705	4,21728	10,54237	21,81480	39,47270
9	-0,17190	-1,13480	-4,20999	-11,52735	-25,92797	-50,67607

Sur la première ligne de ce tableau, on trouve les coefficients  $\kappa_{m,0}^0$  du terme fondamental de l'impédance, indépendant de la fréquence. Pour ce terme, correspondant aux conditions stationnaires du courant continu, la série en  $\tau^m$  converge rapidement. Quant aux autres termes, ils convergent de plus en plus lentement au fur et à mesure que  $n$  augmente, leur convergence étant assurée essentiellement par le fait que  $\tau$  est un nombre petit (inférieur à 0,2 pour les électrolytes usuels). Ainsi, pour une valeur de  $\tau$  donnée, on peut calculer une suite de coefficients  $\psi$

$$\psi_n(0, \tau) = \sum_{m=1}^p \kappa_{m,n}^0 \tau^m \quad (45)$$

correspondant à des puissances croissantes de la fréquence.

Mais, en effectuant la seconde sommation:

$$M(0, \tau, u) = \sum_{n=0}^q \psi_n(0, \tau) u^n, \quad (46)$$

on s'aperçoit que la série en  $u^n$  ne peut converger que si  $u$  reste suffisamment petit. Déjà, pour  $u = 0,6$ , il faut prendre  $q = 16$  pour assurer cinq décimales exactes dans le résultat. Le nombre de termes augmente rapidement lorsque  $u$  s'approche de 1, puis la série diverge.

Néanmoins, ayant constaté que le rapport  $\psi_n/\psi_{n-1}$  approche rapidement une limite bien définie (tendant vers  $-0,806$  pour  $Sc \rightarrow \infty$ ), nous avons profité de cette propriété de la série pour n'en calculer que quelques premiers termes, en remplaçant tous les autres par un terme correctif, égal à la limite pour  $n \rightarrow \infty$  d'une série géométrique commençant par  $\psi_{q-1}$ . Ceci donne

$$M(0, \tau, u) = \sum_{n=0}^q \psi_n u^n + \psi_{q+1} u^{q+1} \left/ \left( 1 - \frac{\psi_{q+1}}{\psi_q} u \right) \right., \quad \text{avec } q \approx 7. \quad (47)$$

Cette formule assure une précision meilleure que  $10^{-5}$  jusqu'à  $u = 2$  ou jusqu'à  $u = 3$  si l'on se contente de quatre décimales dans le résultat.

Notre seconde tentative d'exprimer l'impédance par une série de puissances de la fréquence avait pour but de couvrir le domaine des fréquences élevées où les développements précédents ne peuvent être utilisés. La méthode de résolution que nous avons employée consistait à donner à l'équation (39) une forme telle que seul le terme comportant la dérivée première de  $M$  dépende de la fréquence. Ceci a pu être obtenu grâce au changement de variables suivant:

$$\rho = u^{-1/2}; \quad x = z/\rho. \quad (48)$$

On arrive alors à l'équation

$$\frac{d^2 M}{dx^2} - M + \frac{dM}{dx} \rho^3 x^2 \sum_{i=0}^x \alpha_i \tau^i \rho^i x^i = 0 \quad (49)$$

avec les conditions aux limites

$$x = 0: dM/dx = -a_1^{-1/3} \tau \rho; \quad x \rightarrow \infty: M \rightarrow 0 \quad (50)$$

où

$$M(x, \tau, \rho) = a_1^{-1/3} \tau \sum_{n=1}^q \mu_n(x, \tau) \rho^n. \quad (51)$$



Ce système peut être résolu, terme après terme, par une voie entièrement analytique. Les expressions obtenues pour les sept premières fonctions  $\mu(0, \tau)$  sont extrêmement simples:

$$\begin{aligned} \mu_1^0 &= 1; \mu_2^0 = 0; \mu_3^0 = 0; \mu_4^0 = -\frac{1}{4}; \mu_5^0 = -\frac{3}{8}\alpha_1\tau; \\ \mu_6^0 &= -\frac{3}{4}\alpha_2\tau^2; \mu_7^0 = \frac{1}{32} - \frac{1}{32}\alpha_3\tau^3. \end{aligned} \quad (52)$$

Les termes suivants ne présentent pas d'intérêt car la série (49) a un rayon de convergence voisin de  $\rho = 0,3$  ( $u \approx 9$ ). Le nombre de termes nécessaires pour assurer une précision de  $10^{-5}$  ne dépasse d'ailleurs jamais quatre (les termes en  $\rho^2$  et  $\rho^3$  étant nuls et le terme en  $\rho^6$  négligeable). On voit qu'il n'est pas possible de recouvrir à l'aide de ce procédé toute la région ne pouvant pas être traitée par le développement précédant, valable en basse fréquence.

Pour combler l'intervalle restant de fréquences, nous avons exploité le fait, signalé plus haut, que l'impédance exprimée sous la forme d'une série de puissances de  $\tau$ ,

$$M(0) = \sum_{m=0}^p \lambda_m(u) \tau^m, \quad (53)$$

converge très vite pour les valeurs usuelles de  $\tau$  ( $Sc > 100$ ) et peut être calculée à l'aide de quelques termes seulement.

Nous avons construit une solution  $P$  de l'équation différentielle (39) sous forme d'un développement en série. Cette solution ne répond pas aux conditions aux limites mais se calcule simplement à partir des conditions  $M(0) = 1$  et  $\partial M / \partial z(0) = 0$ . On dispose ainsi des fonctions auxiliaires  $P_m(z)$  telles que

$$P(z) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(z) \tau^m \quad (54)$$

Introduisant

$$M(z) = P(z)X(z) \quad (55)$$

dans l'équation (39) et utilisant le fait que  $P$  est une solution, on trouve:

$$P \frac{d^2 X}{dz^2} + 2 \frac{dP}{dz} \frac{dX}{dz} + z^2 P \frac{dX}{dz} \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \tau^m z^m = 0. \quad (56)$$

La fonction  $X(z)$  se calcule facilement à l'aide de deux quadratures et l'on obtient:

$$M(0) = \int_0^{\infty} P_1^{-2} \exp\left(-\frac{z^3}{3} - \alpha_1 \tau \frac{z^4}{4} - \alpha_2 \tau^2 \frac{z^5}{5} - \dots\right) dz \quad (57)$$

Développant en série les exponentielles suivant les puissances de  $\tau$  et effectuant la division des polynômes

ainsi obtenus, on est conduit à calculer des intégrales du type:

$$\lambda_m(u) = a_1^{-1/3} \int_0^{\infty} S_m(z) P_1^{-2}(z) \exp\left(-\frac{z^3}{3}\right) dz, \quad (58)$$

où  $S$  et  $P$  sont des fonctions analytiques de  $z$  et des coefficients hydrodynamiques  $\alpha$ . Les expressions des trois premiers termes  $S_m$  sont relativement simples:

$$\begin{aligned} S_1 &= 1; \quad S_2 = -\frac{2P_2}{P_1} - \frac{\alpha_1 z^4}{4}; \\ S_3 &= -\frac{2P_3}{P_1} + \frac{3P_2}{P_1^2} + \frac{\alpha_1 z^4}{2P_1} - \frac{\alpha_2 z^5}{5} + \frac{\alpha_1^2 z^8}{32}, \end{aligned} \quad (59)$$

mais leur complexité s'accroît très rapidement au fur et à mesure que  $m$  augmente. Les fonctions  $P_m(z)$  dépendent à leur tour des coefficients  $\alpha$ . En effet, elles s'expriment par

$$P_m \approx \sum_{k=0}^r p_{m,k}, \quad (60)$$

les coefficients  $p_{m,k}$  se déduisant les uns des autres à l'aide de la relation de récurrence suivante:

$$p_{m,k} = \left[ uz^2 p_{m,k-2} - \sum_{i=0}^{k-2} \alpha_i (k-i-3) z^{i+3} p_{m-i,k-i-3} \right] / k(k-1) \quad (61)$$

avec

$$p_{1,0} = 1; \quad p_{m,0} = 0 (m \neq 1); \quad p_{m,1} = 0. \quad (62)$$

La série (60) converge très lentement, le nombre de termes  $r$ , nécessaire pour assurer une précision suffisante sur  $P_m$  étant de l'ordre de 100 à 250 en fonction de  $u$  et  $z$ .

Bien que conçue pour combler le domaine de fréquence inexploitable par les développements précédents, cette méthode permet de calculer les coefficients  $\lambda$  pour toutes les valeurs de fréquence, de zéro à l'infini. Dans le Tableau 3, nous avons fait figurer les trois premiers coefficients  $\lambda$  dont la connaissance est suffisante pour calculer par la formule (53) l'impédance  $M$  pour des valeurs de  $u$  comprises entre 3 et 9.

Les valeurs intermédiaires, ne figurant pas explicitement dans ce tableau, peuvent être facilement trouvées avec quatre décimales exactes par une simple interpolation linéaire. Enfin, pour les valeurs de  $u$  situées en dehors du domaine couvert par ce tableau, l'impédance est calculable directement par les formules (42), (45) et (47) ou par les formules (51) et (52) selon le cas.

Tableau 3. Coefficients  $\lambda_m$  dans le développement de  $M$  en  $\tau^m$ 

$u$	$10^4 \lambda_1$	$10^4 \lambda_2$	$10^4 \lambda_3$	$u$	$10^4 \lambda_1$	$10^4 \lambda_2$	$10^4 \lambda_3$
3.0	6904	181	-33	5.0	5475	61	-14
3.1	6805	170	-32	5.2	5375	56	-13
3.2	6711	159	-31	5.4	5281	51	-12
3.3	6620	149	-29	5.6	5191	47	-11
3.4	6532	141	-28	5.8	5105	43	-10
3.5	6448	132	-27	6.0	5024	40	-10
3.6	6367	125	-26	6.2	4946	37	-9
3.7	6289	118	-25	6.4	4872	35	-8
3.8	6213	111	-24	6.6	4801	32	-8
3.9	6141	105	-23	6.8	4732	30	-7
4.0	6070	100	-22	7.0	4667	28	-7
4.1	6002	95	-21	7.2	4604	26	-6
4.2	5936	90	-20	7.4	4544	24	-6
4.3	5872	85	-19	7.6	4486	23	-5
4.4	5810	81	-18	7.8	4430	22	-5
4.5	5750	77	-18	8.0	4376	20	-5
4.6	5692	73	-17	8.2	4324	19	-4
4.7	5635	70	-16	8.4	4274	18	-4
4.8	5580	67	-16	8.6	4225	17	-4
4.9	5527	64	-15	8.8	4179	16	-4
5.0	5475	61	-14	9.0	4133	15	-4

## 6. DISCUSSION

Ce travail nous a permis d'exprimer la fonction de transfert qui relie le flux et la concentration transitoires d'une substance électroactive à la surface d'une électrode à disque tournant. Cette fonction de transfert est proportionnelle à l'impédance de concentration si la surface du disque est le siège d'une réaction électrochimique mais, de façon beaucoup plus générale, elle peut servir aussi à traiter d'autres problèmes de transport de matière ou de chaleur.

Elle est donnée sous forme d'un développement en série en  $Sc^{-1/3}$  (ou  $Pr^{-1/3}$ ) dont chaque coefficient est à son tour fonction d'une autre variable sans dimension (pulsation opérationnelle  $s$  dans notre traitement). Cette fonction est applicable dans les limites de validité de l'hypothèse fondamentale suivant laquelle la surface du disque est uniformément accessible. A cette seule condition, d'ailleurs peu restrictive [23], les formules et les tables que nous présentons ici permettent de traiter les problèmes variés définis plus haut. Ces résultats fournissent une précision bien supérieure à celle qui résulte des traitements précédents relatifs à ce type de problèmes, du moins pour les nombres de Schmidt ou de Prandtl supérieurs à 10 environ. En particulier, nous voulons insister sur le fait que l'applicabilité de nos travaux n'est pas limitée par l'approximation souvent utilisée, qui consiste à ne retenir que le premier terme du développement en  $\tau$ .

Remarquons enfin que, pour utiliser pratiquement la fonction de transfert définie plus haut, on est astreint à effectuer la transformation de Laplace des résultats expérimentaux eux-mêmes. Ce procédé est

d'ailleurs le seul qui permette d'analyser les résultats obtenus à l'aide de signaux perturbateurs de forme quelconque et, en particulier, lorsque les signaux utilisés sont distordus par rapport à la forme mathématique désirée. Il suffit alors d'enregistrer, puis de transformer à la fois le signal et la réponse [14]. Des enregistreurs numériques à mémoires de haute performance étant actuellement disponibles sur le marché, l'emploi de ce procédé devrait se généraliser dans les études relatives au transport de matière ou de chaleur, en particulier en cinétique électrochimique.

*Remerciements* - Les auteurs remercient Mme H. Pankowska ainsi que MM. R. Rudelle et G. Warion pour la collaboration technique qu'ils ont apportée dans la programmation et l'exécution des calculs.

## BIBLIOGRAPHIE

1. V. G. Levich, Theory of concentration polarisation, *Acta Phys. Chim. USSR* **17**, 257-307 (1942); **19**, 117-132 (1944); **19**, 133-138 (1944).
2. V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
3. J. Newman, Current distribution on a rotating disk below the limiting current, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1235-1241 (1966).
4. I. Cornet, W. N. Lewis and R. Kapesser, The effect of surface roughness on mass transfer to a rotating disk, *Trans. Inst. Chem. Engrs* **47**, T222-T226 (1969).
5. J. M. Hale, Transients in convective systems, *J. Electroanal. Chem.* **6**, 187-197 (1963); **8**, 332-349 (1964).
6. M. H. Rogers and G. N. Lance, The rotationally symmetric flow of a viscous fluid in the presence of an infinite rotating disk, *J. Fluid Mech.* **7**, 617-631 (1960).

7. V. Yu. Filinovskii and V. A. Kir'yanov, Contribution to the theory of nonstationary convective diffusion near a rotating disc electrode, *Dokl. Phys. Chem.* **156**, 650-653 (1964).
8. J. M. Coueignoux et D. Schuhmann, Sur la validité de l'approximation de Nernst en régime transitoire linéaire pour une électrode à disque tournant, *J. Electroanal. Chem.* **17**, 245-252 (1968).
9. V. S. Krylov, Unsteady state diffusion to the rotating disk surface, 20<sup>e</sup> CITCE, Strasbourg, Sept. 1969, Résumé N° 35.
10. E. Levart et D. Schuhmann, Sur la détermination générale du comportement transitoire d'une électrode à disque tournant soumise à une perturbation électrique de faible amplitude, *J. Electroanal. Chem.* **28**, 45-56 (1970).
11. E. Levart et D. Schuhmann, Sur l'impédance de diffusion pour une électrode à disque tournant dans le domaine des très basses fréquences, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **36**, 866-876 (1971).
12. V. S. Krylov et V. N. Babak, Diffusion nonstationnaire vers la surface d'un disque tournant (en russe), *Elektrokhimiya* **7**, 649-654 (1971).
13. L. Nanis and I. Klein, Transient mass transfer at the rotating disk electrode, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1683-1687 (1972).
14. E. Levart et E. Poirier d'Angé d'Orsay, Etude théorique de l'utilisation de l'impédance opérationnelle dans les méthodes transitoires, *J. Electroanal. Chem.* **19**, 335-350 (1968).
15. O. Dupré la Tour, J. Farcy-Bravaços, E. Levart, P. Malaterre et D. Schuhmann, Etude des conditions d'utilisation d'une technique d'acquisition rapide de données numériques pour la détermination des spectres d'impédance opérationnelle, *J. Electroanal. Chem.* **39**, 241-256 (1972).
16. D. Schuhmann, Vers une généralisation de la méthode d'impédance opérationnelle pour le traitement des données expérimentales transitoires obtenues à l'aide de signaux de grande amplitude, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **277**, 627-629 (1973).
17. Th. Von Karman, Laminare und turbulente Reibung, *Z. Angew. Math. Mech.* **1**, 233-252 (1921).
18. W. G. Cochran, The flow due to a rotating disk, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **30**, 365-375 (1934).
19. E. R. Benton, On the flow due to a rotating disk, *J. Fluid Mech.* **24**, 781-800 (1966).
20. H. E. Fettis, On the integration of a class of differential equations occurring in boundary layer and other hydrodynamics problems, Proc. 4th Midwestern Conf. on Fluid Mech., Purdue, 1955.
21. J. Newman, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, edited by P. Delahay and C. W. Tobias, Vol. 5, pp. 88-135. Interscience, New York (1967).
22. D. T. Chin, Concentration recovery in the downstream of a rotating disk electrode, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 628-631 (1973).
23. W. H. Smyrl and J. Newman, Limiting current on a rotating disk with radial diffusion, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1079-1081 (1971).
24. A. C. Riddiford, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, edited by P. Delahay and C. W. Tobias, Vol. 4, pp. 47-116. Interscience, New York (1966).
25. D. P. Gregory and A. C. Riddiford, Transport to the surface of a rotating disc, *J. Chem. Soc.* 3756-3764 (1956).
26. J. Newman, Schmidt number correction for the rotating disk, *J. Phys. Chem.* **70**, 1327-1328 (1966).
27. K. T. Liu and W. E. Stewart, Asymptotic solutions for forced convection from a rotating disk, *Int. J. Heat Mass Transfer* **15**, 187-189 (1972).
28. E. M. Sparrow and J. L. Gregg, Heat transfer from a rotating disk to fluids of any Prandtl number, *J. Heat Transfer* **81**, 249-251 (1959).
29. E. Levart et D. Schuhmann, Impédance opérationnelle et impédance classique dans l'analyse des mesures électrochimiques en régime transitoire, *J. Electroanal. Chem.* **31**, 129-136 (1971).
30. O. Dupré la Tour, Etude des phénomènes homogènes associés à une réaction d'oxydoréduction par la mesure de l'impédance d'une cellule à couche mince d'électrolyte, Thèse, Paris (1973).

#### AN ANALYSIS OF TRANSIENT TRANSPORT ON A ROTATING DISK FOR CONSTANT LAMINAR HYDRODYNAMIC FLOW

**Abstract**—A very general transfer function is defined, relating the transient flow of matter to the concentration, or of heat to the temperature, at the surface of a rotating disk. The bases for the precise calculation of the corresponding dimensionless function are described. This function is given as a power series of the Schmidt (or Prandtl) number. Each term of the series is individually available from formulae or tables, as functions of the operational pulsance. This transfer function may be used to analyse experimental results previously transformed by the Laplace integral.

#### EINE ANALYSE DES ZEITLICHEN TRANSPORTES AN EINER ROTIERENDEN SCHEIBE FÜR EINEN HYDRODYNAMISCH LAMINAREN UND STATIONÄREN ZUSTAND

**Zusammenfassung**—Es wird eine sehr allgemeine Überföhrungsfunktion definiert, die die zeitliche Stoff- oder Wärmeströpfung mit der Konzentration oder der Temperatur an der Oberfläche einer rotierenden Scheibe verbindet. Die Grundlagen der genauen Berechnung der entsprechenden dimensionslosen Funktion werden beschreiben. Diese Funktion wird durch eine Potenzreihe der Schmidt- oder Prandtl-Zahl ausgedrückt. Jedes Glied der Reihe wird mit Hilfe von Formeln oder tabellarisch als Funktion des Laplaceschen Parameters gegeben. Diese Überföhrungsfunktion kann für die Analyse der experimentellen Ergebnisse benützt werden, sofern diese einer Laplace-Transformation unterworfen wurden.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ОКОЛО  
ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКА ПРИ ЛАМИНАРНОМ СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ  
ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ

**Аннотация** — Дается определение самой общей функции переноса, связывающей нестационарный поток массы или тепла с концентрацией или температурой на поверхности вращающегося диска. Излагаются основы точного вычисления соответствующей безразмерной функции, выраженной в виде разложения в степенной ряд по числу Шмидта или Прандтля. Каждый член ряда представляется формулами или таблицами в зависимости от параметра Лапласа. Эта функция переноса может быть использована для анализа экспериментальных результатов, предварительно преобразованных в виде лапласовых интегралов.