

**SUR L'IMPEDANCE
DE DIFFUSION POUR UNE ELECTRODE
A DISQUE TOURNANT DANS LE DOMAINE
DES TRES BASSES FREQUENCES***

E.LEVART et D.SCHUHMAN

*Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
92 Bellevue, France*

Manuscrit reçu le 22 juin 1970

La connaissance de l'impédance est indispensable pour prévoir le comportement d'une électrode soumise à une perturbation de forme quelconque, pourvu qu'elle soit de faible amplitude. Cet article a pour but d'effectuer la synthèse des résultats obtenus lors des précédentes études et de montrer leur utilisation possible dans les études de cinétique électrochimique.

L'expression donnant les variations avec la fréquence de l'impédance de diffusion $Z_d = k_1(j\omega)^{-1/2}$ a été donnée dès le début du siècle par Warburg¹. Les études ultérieures classiques relatives à ce type d'impédance^{2,3} avaient trait à l'expression de k_1 en fonction des paramètres de la réaction d'électrode. La formule de Warburg qui prévoit une valeur infinie à fréquence nulle a été vérifiée dans le domaine acoustique auquel se limitaient les mesures; on admettait sa validité à toute autre fréquence⁴ y compris à fréquence nulle, bien que les mesures en courant continu fournissent en général une valeur finie pour la dérivée de la courbe courant-tension. En fait, l'un de nous⁵ a montré que la formule de Warburg ne s'applique que pour des fréquences $\omega/2\pi$ de la perturbation périodique suffisamment élevées pour que la région de la solution perturbée par le courant alternatif reste beaucoup plus mince que la couche de diffusion. Quand la fréquence diminue, les deux couches tendent à se confondre et la distribution de la composante transitoire de la concentration, tout comme celle de la concentration stationnaire, devient influencée par la convection.

Afin de pouvoir utiliser les méthodes de relaxation en présence d'une surtension de concentration aux fréquences plus basses que celles du domaine acoustique, il est nécessaire de disposer d'un modèle plus élaboré que celui de Warburg mais qui puisse se ramener à ce dernier dans le domaine des plus hautes fréquences. Le seul moyen connu actuellement pour obtenir une expression analytique valable à toute fréquence consiste à utiliser le modèle très approximatif de Nernst dans lequel on suppose l'existence d'une couche de diffusion bien délimitée d'épaisseur δ où la convection n'influence pas la distribution de concentration mais seulement la valeur de δ . On obtient⁵:

$$Z_d/Z_d(\omega = 0) = \text{th}(\sqrt{j\omega}/\sqrt{j\omega}) \quad (1)$$

* Communication présentée à la XXI^e réunion du C.I.T.C.E., Prague, Septembre 1970.

avec $w = \omega \delta^2 / D$, D représentant le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive transportée. On peut remarquer que cette expression est identique à celle qui donne l'impédance de diffusion pour une électrode poreuse^{6,7} et pour une cellule à couche mince⁸ ou à celle qui donne l'impédance d'une ligne de transmission finie, court-circuitée à son extrémité, dont les densités linéaires de résistance et de capacité sont constantes⁹. Cette identité résulte évidemment de l'existence commune d'une condition aux limites à distance finie.

L'avantage de la formule (1) est de permettre de visualiser facilement les écarts par rapport à la formule de Warburg en très basse fréquence. Ceci est montré sur la figure 1 représentant la fonction (1) dans le plan complexe. Toutefois, si l'on désire connaître avec précision le spectre complet, il faut envisager un modèle moins approximatif. Seule la comparaison des résultats obtenus à l'aide de celui-ci avec ceux issus de l'emploi de l'approximation de Nernst permet d'avoir des renseignements quantitatifs sur l'erreur due à cette dernière. Nous nous sommes donc attachés à la détermination précise du spectre de l'impédance de diffusion^{10,11} pour une électrode à disque tournant, qui permet d'effectuer le calcul sans erreur importante en ne considérant qu'une variable: la distance y à l'électrode.

Définition du modèle

Nous avons basé notre modèle sur l'équation fondamentale proposée par Levich¹² pour décrire la distribution de concentration c d'une substance transportée par diffusion convective soit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - V_y \frac{\partial c}{\partial y}, \quad (2)$$

où la composante normale de la vitesse V_y est donnée sous forme de développements en série¹³⁻¹⁶. La solution est déterminée par les conditions aux limites:

$$y = 0, \quad \partial c / \partial y = -J / nFD; \quad y \rightarrow \infty, \quad c \rightarrow c_\infty, \quad (3)$$

où c_∞ est la concentration d'équilibre qui reste établie au sein de la solution, J la densité du courant dû à la réaction électrochimique et n le nombre d'électrons échangés dans cette réaction. Pour une réaction en une seule étape, irréversible ou en présence d'une surtension élevée par exemple, J est donné par l'expression:

$$J = k_2(c)_{y=0} \exp b\eta, \quad (4)$$

où η est la surtension, k_2 et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction, indépendants de η et de c . Ces expressions sont obtenues en négligeant les interactions entre le courant de charge de la double couche et le courant faradique¹⁷, simplification permise dans ce travail consacré au domaine des très basses fréquences où ces

interactions sont absolument négligeables. Notons également que l'équation (2), dans laquelle la distance radiale n'intervient pas, n'est valable qu'en l'absence d'interactions entre la distribution de concentration et la distribution primaire du champ électrique, ce qui exige une faible résistance de l'électrolyte¹⁸.

Compte tenu de cette restriction, le système d'équations précédent peut être utilisé pour déterminer les valeurs de J , η et $c(y)$ en régime stationnaire comme en régime transitoire. La solution en régime stationnaire a déjà été donnée par Levich¹². En revanche, en régime transitoire, par suite de la forme non linéaire de l'équation (4), la solution est beaucoup plus difficile à trouver pour des conditions quelconques. L'approche ne peut guère être envisagée que si la surtension d'activation est négligeable, l'équation de Nernst se substituant alors à l'équation (4).

Très généralement, les paramètres caractéristiques d'une réaction étudiée sont difficilement déductibles des résultats d'étude en régime transitoire de grande amplitude. Ces derniers intègrent en effet, les réponses à des conditions correspondant à des états très différents traversés successivement par l'électrode. On obtient des informations mieux séparées et plus nombreuses lorsque l'on impose des perturbations de faible amplitude autour d'une série de points correspondant à des conditions stationnaires^{3,19}. C'est pourquoi nous avons limité notre étude de la diffusion convective en régime transitoire au cas où les perturbations sont de faible amplitude.

Les résultats obtenus en régime permanent, avec une perturbation de forme sinusoïdale, sont habituellement présentés en termes d'impédance *complexe*. En régime transitoire, avec une perturbation de forme quelconque, le signal et la réponse peuvent être traités à l'aide de la transformation de Laplace et fournissent l'impédance *opérationnelle*²⁰. L'expression de celle-ci peut encore s'obtenir par substitution du paramètre s à $j\omega$ dans l'expression de l'impédance complexe et les deux types d'impédance sont équivalents²¹.

Quel que soit le modèle étudié, il suffit donc d'effectuer l'analyse mathématique aboutissant à l'expression soit de l'impédance opérationnelle, soit de l'impédance complexe; le choix entre les deux ne peut tenir qu'à la plus grande aptitude du chercheur à manier soit les grandeurs complexes soit la transformation de Laplace.

Le traitement présenté ici a été effectué en supposant une perturbation de forme sinusoïdale, ce qui d'ailleurs est en accord avec la tradition en matière d'impédance faradique. Le calcul s'effectue en transposant dans les équations fondamentales (par exemple ici les équations (2) à (4)) à toute grandeur X , la somme de la composante stationnaire \bar{X} et de sa composante variable ΔX , sachant que la surtension imposée η est de forme:

$$\eta = \bar{\eta} + \Delta\eta = \bar{\eta} + |\Delta\eta| \exp(j\omega t). \quad (5)$$

On obtient:

$$j\omega \Delta c = D(\partial^2 \Delta c / \partial x^2) - V_y(\partial \Delta c / \partial y), \quad (6)$$

$$y = 0, \quad \partial \Delta c / \partial y = -\Delta J / nFD; \quad y \rightarrow \infty, \quad \Delta c \rightarrow 0, \quad (7)$$

$$\Delta J = k_2 b(\bar{c})_{y=0} \exp(b\bar{\eta}) \Delta \eta + k_2 \exp(b\bar{\eta}) (\Delta c)_{y=0} \quad (8)$$

et d'après (8):

$$Z_f = \Delta \eta / \Delta J = [k_2 b(\bar{c})_{y=0} \exp(b\bar{\eta})]^{-1} - [1/b(\bar{c})_{y=0}] (\Delta c / \Delta J)_{y=0}. \quad (9)$$

Z_f représente l'impédance faradique par unité d'aire et le deuxième terme de (9) sa composante appelée *impédance de diffusion* qui nous intéresse seule ici.

Comme on peut le montrer facilement, quel que soit le modèle réactionnel, toute substance de concentration c_i participant à la réaction d'électrode de densité de courant J donne lieu à une impédance de diffusion proportionnelle à $\Delta c_i / \Delta J$. Le coefficient de proportionnalité dépend de J et $(\Delta c_i / \Delta J)_{y=0}$ est défini à partir de la solution de systèmes analogues au système (6), (7). Tout problème de diffusion convective sur disque tournant en présence d'une perturbation de faible amplitude, dans les limites d'applicabilité de la formule (2), revient donc à la détermination de $(\Delta c / \Delta J)_{y=0}$ à partir du système (6), (7).

Calcul de la concentration transitoire et de l'impédance complexe

Dans ces conditions, il est intéressant de transformer ce système en n'utilisant que des grandeurs sans dimension, d'autant plus que le système hydrodynamique aboutissant à la donnée de V_y a été déjà résolu aussi en utilisant ce procédé de réduction¹³⁻¹⁶.

Nous poserons donc, comme il l'a été fait:

$$x = (\Omega/\nu)y; \quad Sc = \nu/D; \quad V_y = H(x) \cdot (\nu\Omega)^{1/2} \quad (10)$$

où Ω représente la vitesse angulaire de rotation du disque et ν la viscosité cinématique de la solution électrolytique; Sc est le nombre de Schmidt.

Le calcul de $\Delta c / \Delta J$ peut se ramener à celui de la fonction sans dimension M telle que:

$$M = -(\Delta c / \Delta J) nFD (\Omega/\nu)^{1/2}. \quad (11)$$

Il reste à substituer à ω une grandeur réduite. Celle qui simplifie le plus l'expression de l'équation différentielle à résoudre est la fréquence réduite ν telle que:

$$\nu = \omega \nu / \Omega D. \quad (12)$$

En utilisant ces grandeurs, le système (6), (7) donne:

$$(d^2M/dx^2) - Sc H(x) (dM/dx) - j\nu M = 0, \quad (13)$$

$$x = 0, \quad dM/dx = 1; \quad x \rightarrow \infty, \quad M \rightarrow 0 \quad (14)$$

avec :

$$H(x) = -ax^2 + 1/3x^3 + \dots, \quad a = 0,51023, \quad (15)$$

$$H(x) = \alpha[-1 + b_1 e^{-\alpha x} - 1/8(b_1^2 + 4a_1^2) e^{-2\alpha x} + \dots] \quad (16)$$

où¹⁶:

$$\alpha = 0,88447; \quad b_1 = 2,36449; \quad a_1 = 1,53678.$$

Le problème revient donc à déterminer la fonction $M(x, Sc, v)$. La solution pour $v = 0$ peut s'obtenir à partir des résultats de calculs précis sur la base de la théorie de Levich en régime permanent²²:

$$M(0, Sc, 0) = (1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3})/0,62048 Sc^{1/3}. \quad (17)$$

On pourrait essayer de résoudre le problème pour v quelconque en exprimant $M(x, Sc, v)$ sous forme de séries infinies multipliées par des fonctions d'Airy²³. Mais la constante arbitraire déterminée par la condition limite à l'infini ne peut s'obtenir que par essais successifs. On ne peut donc pas imaginer trouver un gros avantage à disposer de la solution sous forme analytique. Nous nous sommes donc attachés à résoudre le problème sous cette forme numérique, les résultats pouvant être groupés dans des tables en fonction de v pour plusieurs valeurs de $Sc^{10,11}$. Le calcul a été effectué à l'ordinateur par la méthode des différences finies. Le calcul de la distribution en fonction de x a été effectué pour $Sc = 1000$ et pour plusieurs valeurs de v entre $v = 1$ et $v = 700$ et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus sur la base de l'approximation de Nernst¹⁰. On a trouvé des écarts de l'ordre de 10% pour la partie réelle et 20% pour la partie imaginaire dans les deux premiers tiers de la couche de diffusion. Au delà, l'approximation de Nernst conduit à des résultats

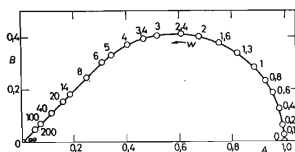


FIG. 1

Représentation dans le Plan Complexe de l'Impédance de Diffusion Réduite $A - jB$ (approximation de Nernst)

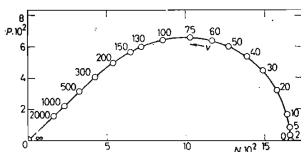


FIG. 2

Représentation dans le Plan Complexe de l'Impédance de Diffusion Réduite $M = N - jP$ (calcul rigoureux pour $Sc = 10^3$)

tout à fait erronés puisque les deux composantes ne s'annulent au $1/1000$ près de leur valeur maximum qu'à une distance de l'électrode égale environ à 2δ .

L'impression des valeurs $M(x)$ exigeant une grosse consommation du temps à l'ordinateur, nous nous sommes limités pour les autres calculs à l'impression de $M(0, Sc, v)$. Ces calculs ont consisté à déterminer M pour un grand nombre de valeurs de v pour trois valeurs de Sc , 10^4 , 10^3 et 10^2 , couvrant le domaine des solutions aqueuses. Nous ne donnons ici sur la figure 2 que les résultats correspondant à la valeur centrale $Sc = 10^3$. Ils sont présentés sous forme d'un diagramme tracé dans le plan complexe, gradué suivant les valeurs de v , la partie imaginaire de M , $P(Sc, v)$, étant représentée en fonction de la partie réelle $N(Sc, v)$.

En comparant les valeurs représentées sur le diagramme avec celles obtenues en utilisant la formule (1) et l'expression classique de δ , on trouve des écarts qui peuvent atteindre 10%, soit nettement plus que les erreurs expérimentales courantes. Bien que ces écarts soient inférieurs à ceux trouvés pour la distribution $M(x)$, on voit que l'approximation de Nernst ne convient pas pour la détermination précise de l'impédance, bien que celle-ci ne dépende que de la valeur à l'électrode de M .

Si l'on trace des diagramme semblables à ceux de la figure 2 pour $Sc = 10^4$ et 10^2 , on voit que les valeurs caractéristiques de v dépendent nettement de Sc . Considérons par exemple le point où la partie réelle atteint les $2/3$ de sa valeur à fréquence nulle, point voisin du maximum de la partie imaginaire et facile à déterminer avec précision. Ce point correspond à $v = 320, 66$ et 13 pour $Sc = 10^4, 10^3$ et 10^2 respectivement. Les valeurs de $M(0, Sc, v)$ correspondantes se prêtent donc difficilement à l'interpolation pour déterminer M à d'autres valeurs de Sc . Les paramètres x et v , bien que semblant correspondre au choix le plus naturel mathématiquement de grandeurs sans dimension, ne se prêtent pas à la connaissance générale de M à l'aide d'un nombre limité de calculs.

Détermination de l'impédance complexe pour un nombre de Schmidt quelconque

Nous allons montrer qu'un autre choix de grandeurs sans dimension permet au contraire de déterminer avec précision l'impédance de diffusion pour toute valeur de Sc à l'aide de calculs effectués pour un nombre réduit de valeurs de ce paramètre.

Si on limite $H(x)$ au premier terme du développement (15), il existe en effet un système de grandeurs sans dimension qui éliminent explicitement Sc de l'équation différentielle et des conditions aux limites. En posant:

$$z = (0,51023 Sc)^{1/3} x; \quad u = (0,51023 Sc)^{-2/3} v, \quad (18)$$

on aboutit au système particulièrement simple:

$$(d^2M/dz^2) + z^2(dM/dz) - juM = 0, \quad (19)$$

$$z = 0, \quad dM/dz = 1; \quad z \rightarrow \infty, \quad M \rightarrow 0. \quad (20)$$

L'équation (19) correspond d'ailleurs à la transformée de Laplace d'une équation proposée pour décrire la diffusion transitoire sur disque tournant sur la base de la même approximation²⁴, à condition de remplacer ju par une fréquence opérationnelle réduite réelle σ .

La valeur rigoureuse de M s'obtient en substituant à (19) l'équation suivante:

$$(d^2M/dz^2) + (dM/dz) z^2(1 + b Sc^{-1/3} z + c Sc^{-2/3} z^2 + \dots) - juM = 0, \quad (21)$$

dans lequel b et c sont des coefficients numériques issus du développement de $H(x)$.

On voit que l'influence de Sc apparaît comme une perturbation par rapport à la solution approchée qui correspond à la limite de la solution rigoureuse à Sc infini.

On peut donc écrire:

$$M(z, Sc, u) = M(z, \infty, u) + \varepsilon(z, Sc, u), \quad (22)$$

où $M(z, \infty, u)$ est la solution du système (19), (20). On peut chercher une solution approchée de la perturbation ε du type:

$$\varepsilon = \mu Sc^{-1/3}. \quad (23)$$

On trouve en transposant (23) dans (22), puis dans (21) et en négligeant les termes d'ordre ε^2 ou d'ordre supérieur:

$$d^2\mu/dz^2 + z^2(d\mu/dz) - ju\mu = -bz^3(dM/dz), \quad (24)$$

$$z = 0, \quad d\mu/dz = 0; \quad z \rightarrow \infty, \quad \mu \rightarrow 0. \quad (25)$$

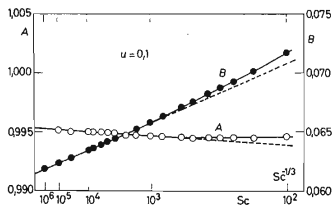


FIG. 3
Variations de la Partie Réelle A et de la Partie Imaginaire B de l'Impédance Réduite en Fonction de $Sc^{-1/3}$ pour $u = 0,1$

La solution approchée de μ est bien indépendante de Sc . En raisonnant sur des approximations d'ordre supérieur, on montre que:

$$M(z, Sc, u) = M(z, \infty, u) + \mu_1(z, u) Sc^{-1/3} + \mu_2(z, u) Sc^{-2/3} + \dots \quad (26)$$

Les expressions précédentes ne conduisent à aucune simplification dans le calcul numérique de M mais elles permettent de montrer que, pour une variation de Sc suffisamment faible, M peut se calculer pour une valeur de Sc quelconque par interpolation en $Sc^{-1/3}$.

Le calcul de M en fonction de Sc pour plusieurs valeurs de u permet de déterminer l'importance des écarts admissibles pour Sc sans faire d'erreur notable sur l'interpolation. Le calcul a été effectué pour $u = 0,1, 1$ et 10 . Ces valeurs sont proches respectivement de la limite à fréquence nulle, de la fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire et de la fréquence centrale du domaine où l'expression de Warburg est valable. Les figures 3 à 5 représentent

$A = N(Sc, u)/M(0, Sc, 0)$ et $B = P(Sc, u)/M(0, Sc, 0)$ en fonction de $Sc^{-1/3}$.

On constate que la première approximation conduit à une erreur inférieure à 10^{-3} pour $Sc > 500$ et à 10^{-2} vers $Sc = 100$. Si l'on compare l'extrapolation à Sc infini

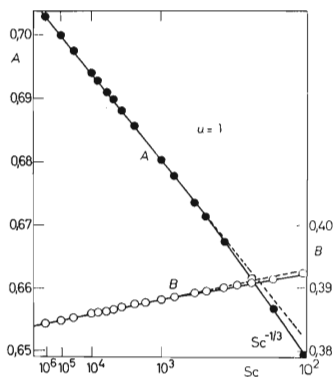


Fig. 4

Variations de la Partie Réelle A et de la Partie Imaginaire B de l'Impédance Réduite en Fonction de $Sc^{-1/3}$ pour $u = 1$

avec la valeur centrale pour $Sc = 1000$, on trouve des écarts de l'ordre de 7%. Ainsi, l'approximation Sc infini ne conduit pas à des résultats beaucoup plus rigoureux que ceux obtenus sur la base de l'approximation de Nernst qui a au moins le mérite de donner l'impédance sous une forme analytique simple.

Les figures 3 à 5 montrent que les termes non linéaires en $Sc^{-1/3}$ dans le développement (26) sont peu importants. Le choix des variables sans dimension (18) est donc bien adapté au problème et il suffit de connaître M pour un nombre très limité de valeurs de Sc pour en déduire M avec précision pour toute valeur intermédiaire de Sc . Connaissant M pour $Sc = \infty$, 10^3 et 10^2 par exemple, on peut calculer M avec une erreur relative de l'ordre de 10^{-3} . La figure 6 représente les variations de A et B en fonction de $\log u$ pour les trois valeurs de Sc .

Détermination de l'impédance opérationnelle

L'impédance complexe ayant été obtenue sous forme numérique, les résultats précédents ne pourraient être utilisés pour trouver l'impédance opérationnelle qu'en cherchant à représenter le spectre dans le champ complexe sous forme d'une expression analytique empirique^{2,5}, l'impédance opérationnelle se déduisant de cette expression en substituant le paramètre σ à ju . Ce procédé conduisant à cumuler les erreurs de calcul, nous avons préféré déterminer $M(\sigma)$ par calcul direct, sur la base de l'équation (21) après substitution de σ à ju . Les résultats pour les mêmes valeurs de Sc que précédemment sont donnés sur la figure 7 représentant $A = M(0, Sc, \sigma)/M(0, Sc, 0)$ en fonction

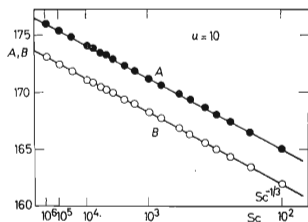


Fig. 5

Variations de la Partie Réelle A et de la Partie Imaginaire B de l'Impédance Réduite en Fonction de $Sc^{-1/3}$ pour $u = 10$

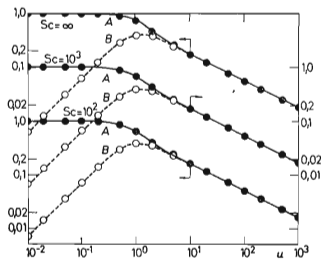


FIG. 6

Variations de la Partie Réelle A et de la Partie Imaginaire B de l'Impédance Réduite en Fonction de la Fréquence Réduite u pour $Sc = 10^2$, 10^3 et ∞ (échelles logarithmiques)

de $\log \sigma$. Ces graphiques permettent de déterminer A pour des valeurs intermédiaires de σ et de Sc sachant que l'interpolation doit être linéaire en $Sc^{-1/3}$. L'écart horizontal entre les courbes varie avec σ , le rapport entre le plus grand écart et le plus faible est de l'ordre de 3. Tout autre choix de paramètre sans dimension ne pourrait au mieux réduire l'écart entre les courbes que d'environ un tiers et ne présenterait donc guère d'intérêt.

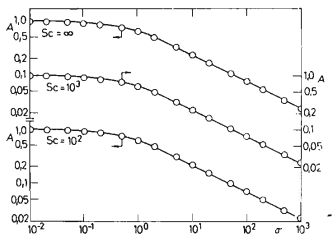


FIG. 7

Variations de l'Impédance Opérationnelle Réduite A en Fonction de la Fréquence Opérationnelle σ pour $Sc = 10^2$, 10^3 et ∞ (échelles logarithmiques)

Applications

La formule (11) d'une part et les formules (12) ou (18-20) d'autre part explicitent des paramètres représentant une impédance de diffusion réduite et une fréquence réduite respectivement. D'après ces expressions, on comprend que la dimension du diagramme tracé dans le plan complexe dépend à la fois de l'aire réactionnelle et du coefficient de diffusion, tandis que la graduation en fréquence de ce diagramme dépend du second paramètre mais non du premier. Dans la mesure où le modèle proposé est applicable à un système concret donné, la mesure de l'impédance de diffusion sur une électrode à disque tournant dans le domaine des très basses fréquences permettrait donc de déterminer indépendamment les deux paramètres cités. Ceci constitue un avantage important par rapport aux méthodes électrochimiques usuelles, telles que la mesure du courant limite ou de l'impédance dans le domaine de Warburg.

Le procédé permettant de déterminer le coefficient de diffusion à partir des résultats décrits ici serait le suivant. On corrige l'impédance mesurée (complexe ou opérationnelle) des éléments autres que l'impédance de diffusion grâce à l'extrapolation à fréquence infinie du domaine de Warburg. On divise l'impédance par sa limite

à fréquence nulle, on représente le rapport en fonction du logarithme de la fréquence et on détermine la translation horizontale qui permet d'obtenir approximativement la coïncidence avec la ou les courbes donnant $M/M(0)$ en fonction de u ou de σ pour $Sc = 10^3$. La valeur de la translation donne une valeur approximative de Sc . On trace alors la courbe analogue à la précédente pour cette valeur de Sc . Une nouvelle translation de la courbe expérimentale doit permettre d'assurer une meilleure coïncidence et conduit à une valeur plus précise de Sc d'où l'on déduit D connaissant v . La précision avec laquelle la dernière coïncidence est effectuée renseigne en même temps sur l'applicabilité du modèle susceptible éventuellement de limiter la précision du résultat. Un contrôle supplémentaire peut être envisagé en répétant les mesures à différentes tensions d'électrode ou à différentes vitesses de rotation.

BIBLIOGRAPHIE

1. Warburg E.: *Ann. Physik* 67, 493 (1899); 6, 125 (1901).
2. Randles J. E. B.: *Discussion Faraday Soc. I*, 11 (1947).
3. Gerischer H.: *Z. Physik. Chem. (Frankfurt) I*, 278 (1954).
4. Grahame D. C.: *J. Electrochem. Soc.* 99, 370 C (1952).
5. Schuhmann D.: *Compt. Rend.* 262C, 624 (1966).
6. Drossbach P.: *Electrochim. Acta* 11, 667 (1966).
7. Dupré la Tour O., Bonnemay M., Bronöel G., Levart E., Pilla A. A.: *Compt. Rend.* 264C, 1569 (1967).
8. Dupré la Tour O.: *Comm. 20ème CITCE, Strasbourg 1969, résumés détaillés p. 174.*
9. Bonnemay M., Bronöel G., Levart E., Pilla A. A.: *J. Electroanal. Chem.* 13, 44 (1967).
10. Coueignoux J. M., Schuhmann D.: *J. Electroanal. Chem.* 17, 245 (1968).
11. Levart E., Schuhmann D.: *J. Electroanal. Chem.* 28, 45 (1970).
12. Levich V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice Hall Inc., New Jersey 1962.
13. Von Karman I.: *Z. Angew. Math. Mech.* 1, 244 (1921).
14. Cochran W. G.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 30, 365 (1934).
15. Sparrow E. M., Gregg J. L.: *J. Heat Transfer* 81C, 249 (1959).
16. Benton E. R.: *J. Fluid Mech.* 24, 781 (1966).
17. Delahay P.: *J. Phys. Chem.* 70, 2067, 2373 (1966).
18. Newman J.: *J. Electrochem. Soc.* 113, 1235 (1966).
19. Schuhmann D.: *Publ. Sci. Tech. Ministère Air (France), Note Tech. No 145, 1965.*
20. Levart E., Poirier d'Angé d'Orsay E.: *J. Electroanal. Chem.* 19, 335 (1968).
21. Levart E., Schuhmann D.: *J. Electroanal. Chem.*, en cours d'impression.
22. Newman J.: *J. Phys. Chem.* 70, 1327 (1966).
23. Abramowitz M., Stegun I. A.: *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publ. Inc., New York 1964.
24. Krylov V. S.: *Comm. 20ème CITCE, Strasbourg 1969, résumés détaillés p. 135.*
25. Epeboin I., Keddani M., Lestrade J. C.: *Réf.* 24, p. 43.