

U N I V E R S I T A T D E B A R C E L O N A

DEPARTAMENT DE QUÍMICA-FÍSICA

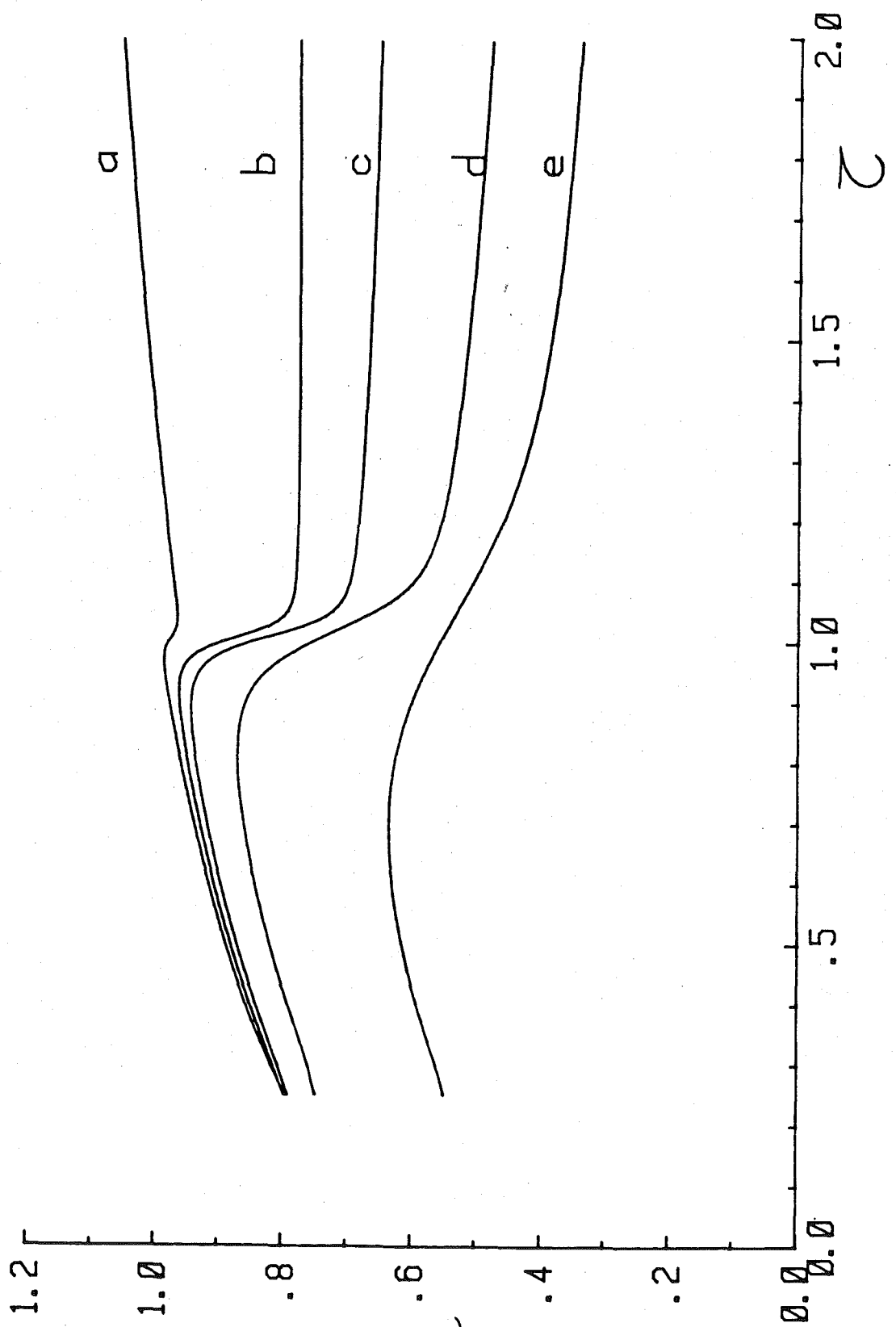
EL MÈTODE DE LES TRANSFORMADES INTEGRALS
EN L'OBTENCIÓ DE FUNCIONS RESPOSTA
EN PROCESSOS ELECTRODICS.

Memòria presentada per a
optar al Grau de Doctor
en Química pel llicenciat
en Francesc MAS i PUJADAS

Francesc Mas i Pujadas



BARCELONA, març del 1985



(2) 2

En aquest cas, la intensitat mitja depèn de $\Theta_V(\tau_d)$ a través de l'expressió general (8). Per tant, l'exactitud del mètode per a trobar $\bar{y}(\delta; \tau_d)$ dependrà de com es calculin els valors per a $\Theta_V(\tau_d)$.

Quan fem l'aproximació de Koryta-Laviron, solament haurem de considerar una $\Theta_V(\tau_d)$, ja que

$$\Theta_R(\tau) + \Theta_E(\tau) = \Theta_T(\tau) = \begin{cases} \sqrt{\tau} & \tau < 1 \\ 1 & \tau > 1 \end{cases} \quad (85)$$

Així, agafant una de les dues funcions $\Theta_V(\tau_d)$ com a paràmetre, a partir de les expressions (8) per a $\bar{y}(\delta; \tau_d)$ i (70) que ens lliga ambdues funcions $\Theta_V(\tau)$ a través de la relació de reversibilitat electroquímica, podem obtenir una expressió paramètrica per a la corba polarogràfica

$$\delta = \frac{1}{\beta \exp\{2\delta b_R \Theta_T(\tau_d)\}} \cdot \frac{\Theta_E(\tau_d)}{\Theta_T(\tau_d) - \Theta_E(\tau_d)} \exp\{-2\delta g \Theta_E(\tau_d)\} \quad (86)$$

$$\bar{y}(\delta; \tau_d) = \frac{6}{7} \frac{1}{(1+\delta)} \left\{ \delta \tau_d^{4/6} + [(1+\delta)\Theta_E(\tau_d) - \delta\Theta_T(\tau_d)] \tau_d^{-1/3} \right\} \quad (87)$$

on hem definit

$$b_V \equiv a_{RE} - a_V \quad (88)$$

i

$$g \equiv -(b_R + b_E) = a_R + a_E - 2a_{RE} \quad (89)$$

on només considerem el cas simètric ($n_R = n_P = \nu$).

Per al cas $\tau_d \leq 1$, l'equació (87) esdevindrà inde-

pendent del potencial (δ).

$$\bar{\gamma}(\delta; \tau_d) = \frac{6}{7} \tau_d^{-4/3} \Theta_R(\tau_d) \quad \tau_d \leq 1 \quad (90)$$

la qual fa possible trobar una relació explícita per a la corba polarogràfica en la forma de $\delta = \phi\{\bar{\gamma}(\tau_d)\}$ substituint les equacions (90) i (85) dins de (86). Aquesta equació és equivalent a l'obtinguda per Laviron (1975) (amb el convenient canvi de notació) i només és vàlida pel cas en què $\tau_d \leq 1$, és a dir, $t_d < t_m$.

L'aproximació de Levich-Guidelli (18), en aquest cas, no pot trobar una expressió ni explícita ni paramètrica, per a la corba polarogràfica. Per tant, tindrem un sistema d'equacions funcionals (70) i (18) en forma implícita, el qual s'haurà de resoldre amb un mètode iteratiu (com el de l'apartat 7.5.2.), per a així poder trobar la corba polarogràfica.

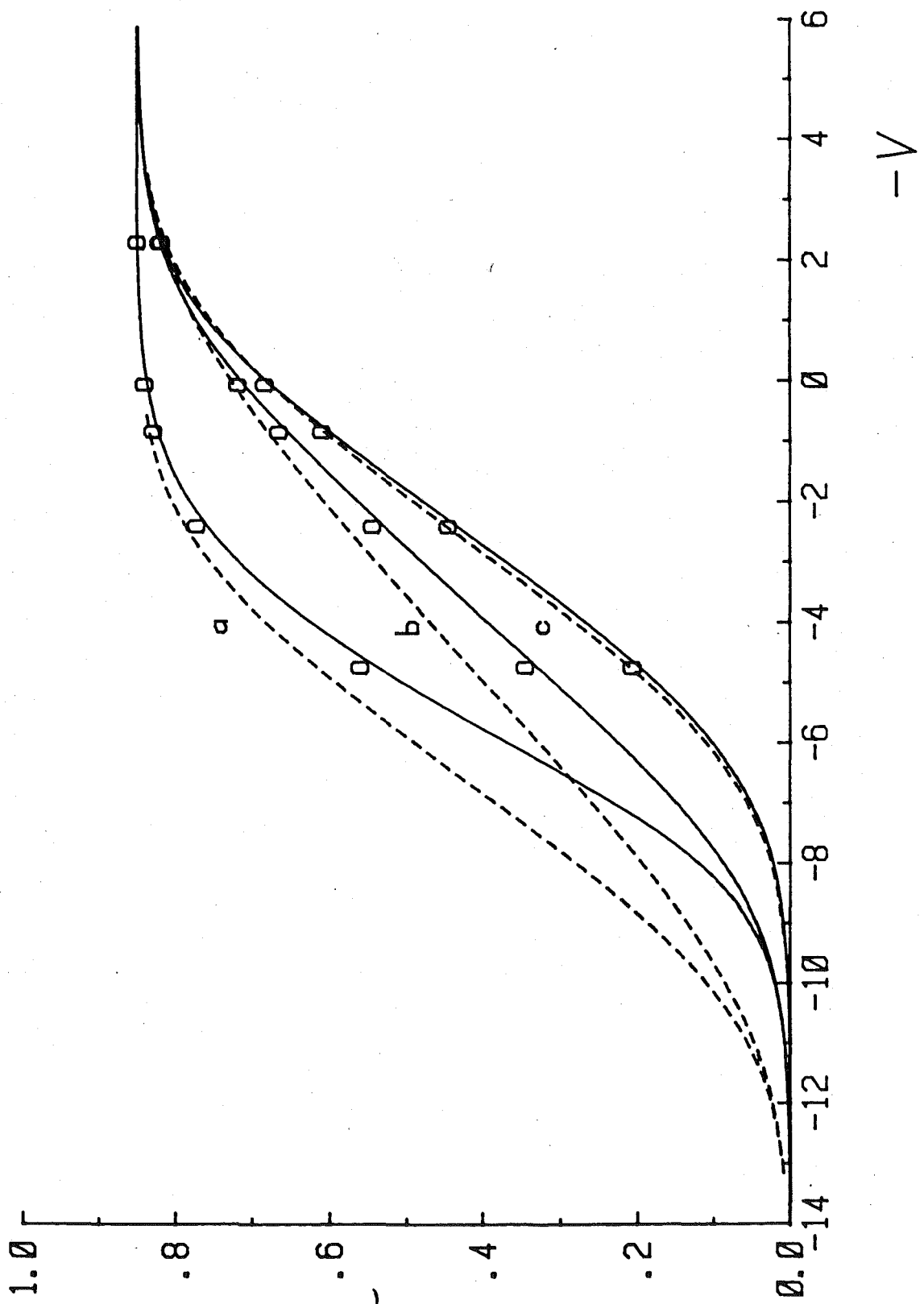
A les figures 13 i 14, s'ha representat la corba polarogràfica tant l'exacta com les aproximades, en els mateixos casos que en la figura 9. Es veu que hi ha una gran concordància entre els resultats exactes i els trobats dins de l'aproximació de Levich-Guidelli, i també algunes discrepàncies amb els resultats obtinguts dins de l'aproximació de Koryta-Laviron. Aquestes discrepàncies depenen dels valors dels paràmetres d'interacció, encara que estiguem en el límit d'adsorció forta (com indiquen els valors elevats dels coeficients d'adsorció).

Generlament, aquestes discrepàncies apareixen quan $(E - E_0) > 0$, augmentant quan $a_R < 0$ i $a_P > 0$ (cas a) i disminuint quan $a_R > 0$ i $a_P < 0$ (cas c). Això és anàleg al que s'observa a la figura 9 respecte a com afecten aquests paràmetres a la corba $\Theta_q(\tau)$, ja que per a aquests potencials, és quan donen la contribució més

FIGURA 13.-

Corbes de $\bar{\eta}(\tau_d)$ versus V amb $\beta = 100$,
 $K_R = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\nu = 1$, $\tau_d = 0.9914$ i $a_R = -1$,
 $a_P = 1$, $a_{RP} = 1$ (a); $a_R = a_P = -1$, $a_{RP} = 1$ (b);
 $a_R = 1$, $a_P = -1$, $a_{RP} = 1$ (c).

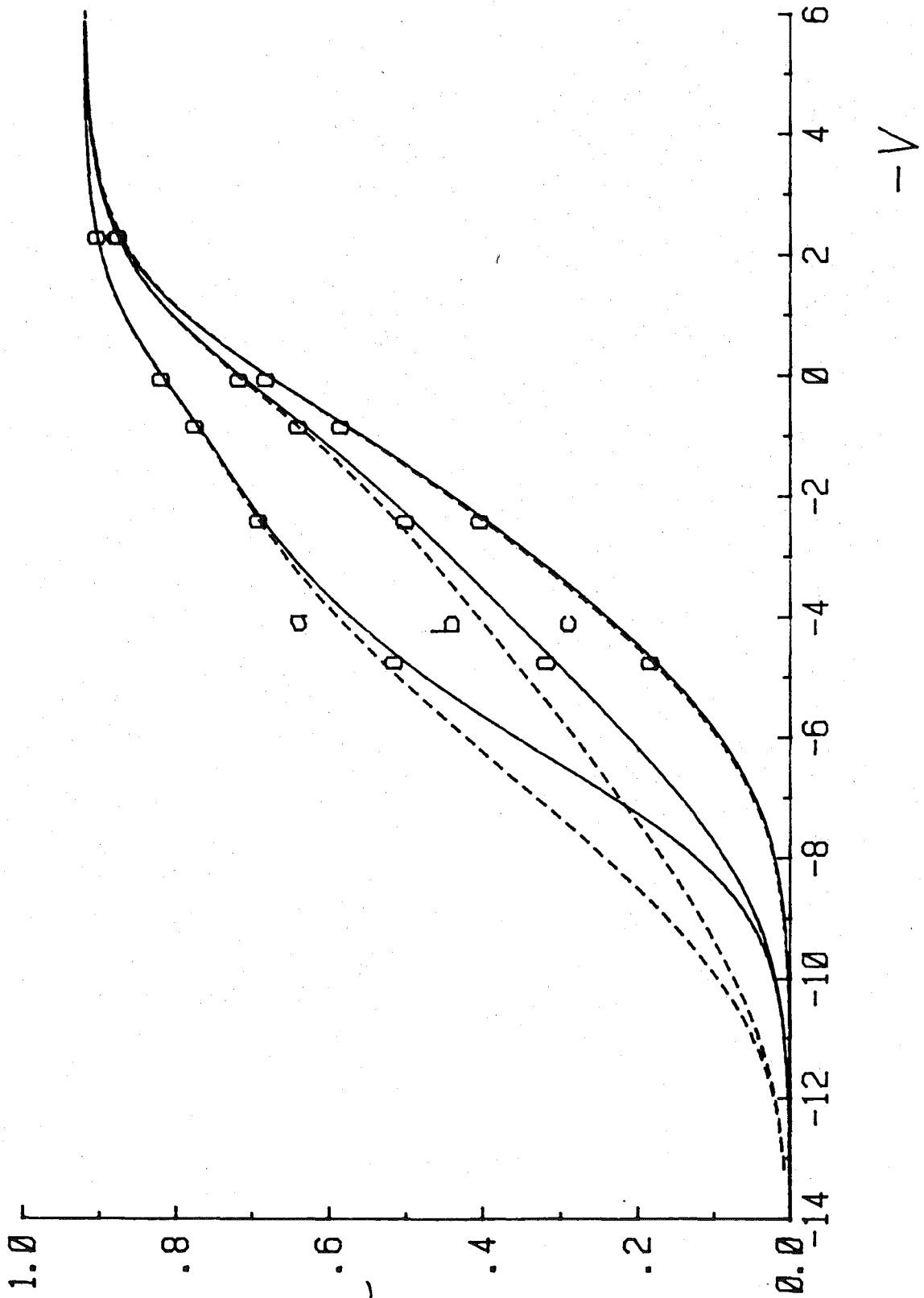
La corba contínua representa els polarogrames obtinguts dins de l'aproximació de Levich-Guidelli, la ratllada dins de l'aproximació de Koryta-Laviron i els punts representen els valors numèrics exactes.



(^p2) 6

FIGURA 14.-

Com a la figura 13, però amb $z_d = 1.6013$



(^p2) 4

forta al terme adsorcionat de la corba polarogràfica.

Per un altre cantó, les interaccions entre les molècules de les substàncies adsorbides causen un desplaçament de la preona. Per tant, si estem en el cas (a), la preona ocorreix a potencials més baixos, ja que la formació del producte es veu afavorida. Quan estem en el cas (c), succeeix el contrari. A més a més, s'observa un canvi en el pendent de l'ona d'adsorció, depenent del signe dels paràmetres d'interacció, i inclús poden aparèixer pendents negatius. L'aproximació de Koryta-Laviron dóna una expressió quantitativa per a aquest desplaçament de la preona, quan $\alpha_d < 1$.

$$E_{1/2} = E_0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \left\{ \ln \left(\frac{\kappa_P}{\kappa_R} \right) + 5 \alpha_d^{1/2} (a_P - a_R) \right\} \quad (91)$$

La discrepància considerable entre els valors exactes per a $E_{1/2}$ i els calculats per Laviron (segons l'expressió (91)) es poden veure de forma clara en aquestes figures.

VIII.- CONCLUSIONS.

- 1.- S'ha estudiat els processos electròdics des del punt de vista de la dinàmica de sistemes, agafant com a sistema dues fases homogènies polaritzables on la regió interfacial de separació juga un paper primordial.

El fet de tractar-se d'un sistema macroscòpic i voler estudiar la resposta temporal del sistema deguda a un senyal d'entrada, generalment l'aplicació d'una diferència de potencial elèctric a la regió interfacial, fa que necessitem una descripció termodinàmica del sistema. Malhauradament, una teoria termodinàmica de processos irreversibles per a descriure processos que tenen lloc en regions interfacials no existeix, essent el principal motiu la inaplicabilitat de la hipòtesi d'equilibri local en tals regions. Aleshores, s'ha de descriure el sistema, o bé fenomenològicament, la qual cosa s'aconsegueix amb models termodinàmics simplificats (Gibbs, Verschaffelt-Guggenheim), o bé amb la realització de models microscòpics, els quals porten a una descripció macroscòpica mitjançant l'ús de la mecànica estadística. Tots aquests intents són per a fer una descripció estàtica del sistema (de l'estat estacionari compatible amb els lligams a què està sotmés el sistema), encara que els segons estan en una fase molt poc desenvolupada. Un desenvolupament d'aquests models és un dels reptes que té avui en dia plantejats la química-física teòrica.

S'ha agafat la concentració de les espècies químiques diferents de què es compon el sistema com a variables d'estat, les quals satisfan un conjunt d'equacions diferencials donades per la termodinàmica lineal de processos irreversibles vàlida per a medis homogenis (teoria del transport) i per la cinètica química. La presència de la interfase es té en compte com una fase superficial (model de Gibbs o de Verschaffelt-Guggenheim), la qual com

plica les condicions de contorn, apareixent unes noves variables d'estat, les concentracions superficials d'excés o recubriments de la interfície.

- 2.- L'equació bàsica per a trobar les $c_k(\vec{r}, t)$ és l'equació de difusió-convecció (IV-4), la qual prové de l'equació de Nernst-Planck on s'ha eliminat el terme degut a la migració. Per a resoldre aquesta equació s'han proposat a la literatura molts mètodes matemàtics.

En el present treball s'ha intentat fer un estudi comparatiu dels principals mètodes, però degut al fet de què per a trobar les funcions resposta no cal tenir l'expressió explícita per a les concentracions $c_k(\vec{r}, t)$, sinó que amb llur valor a la interfície electròdica o el valor de llur gradient a la interfície electròdica n'hi ha prou, fa que d'entre tots destaquí el mètode de les transformades integrals com el més potent i més versàtil a l'hora de trobar resultats numèrics o analítics aproximats.

- 3.- Un cop establerta la geometria i el règim hidrodinàmic del sistema així com el mecanisme de les possibles reaccions químiques que hi poden haver en fase homogènia acoblades al procés electròdic considerat, podrem plantejar el sistema d'equacions diferencials que ens permeten calcular les concentracions.

Una de les conclusions més importants d'aquest treball és que el gradient de concentració a la interfície electròdica i el valor de la concentració en aquesta superfície verifiquen la següent equació general, vàlida en el cas de considerar només una variable espacial relevant, z .

$$\int_0^y \frac{\partial c_r(t, \lambda)}{\partial t} \Big|_{t=t_2} d\lambda = \int_0^y [c_r(t, 0) - c_r(t_2, \lambda)] h_r(y - \lambda) d\lambda \quad (\text{IV-74})$$

on y és una variable temporal generalitzada i $h_k(y)$ és una funció que depèn del tipus de procés considerat, peça clau per a l'establiment d'un formalisme unificat de processos electròdics.

Les limitacions més grans a aquest formalisme són de moment la no consideració de termes no lineals en l'equació diferencial i l'existència d'un canvi de variables $(r, t) \rightarrow (z, y)$ que faci que no hi hagi termes que depenguin de les dues variables a la vegada.

Es veu factible l'extensió d'aquest formalisme al cas de què hi hagi més variables espacials relevants com demostren els estudis realitzats amb microelèctrodes de disc.

Es important donar-se compte de què aquest formalisme no depèn de les condicions de contorn (adsorció, reaccions químiques i electroquímiques a la interfície electròdica i variables de control del sistema a estudi, les quals vindran donades pel tipus de tècnica experimental emprada), i aquestes ens donaran les equacions que ens fan falta per a poder obtenir les variables d'estat que ens descriuen el sistema.

- 4.- S'ha trobat la funció $h_k(y)$ per a uns casos particulars, però prou importants a la pràctica, quan no es consideren cinètiques en fase homogènia acoblades al procés considerat.

A la taula I es resumeix aquests resultats essent les funcions $h_k(y)$ per al model d'esfera en expansió pel dme i per al model de Levich per al rde, trobades d'una forma aproximada.

TAULA I.-

EQUACIÓ GENERAL $h_k(y)$

1.- SPE

$$h_{\kappa}(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_{\kappa} t}}$$

2.- SSE

$$h_{\kappa}(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_{\kappa} t}} + \frac{1}{\Gamma_0}$$

3.- DME

3a.- Model de pla en expansió d'Ilkovič

$$h_{\kappa}(y) = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_{\kappa} y}}$$

3b.- Model d'esfera en expansió

3b1.- Model de Koutecký

$$h_{\kappa}(y) = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_{\kappa} y}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\frac{\sqrt{D_{\kappa}}}{a} y^{1/4} \right]^i \right\}$$

3b2.- Primera correcció a l'esfericitat

$$h_{\kappa}(y) = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_{\kappa} y}} + \frac{16}{41} \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(15/4)}{\Gamma(4/7)} y^{-3/7}$$

4.- RDE

$$h_{\kappa}(\lambda_{\kappa}) = \frac{1}{\delta_d} \frac{A(\lambda_{\kappa})}{\sqrt{\lambda_{\kappa}}}$$

$$A(\lambda) \equiv \frac{e^{-3.10\lambda}}{\sqrt{\pi}} + 0.94\sqrt{\lambda} \operatorname{erf} \left\{ \sqrt{3.10\lambda} \right\}$$

5.- Per a obtenir la funció $h_k(y)$ s'han fer servir les condicions inicials i de contorn per a la variable d'estat, excepte l'equació de balanç de matèria a la interfície electròdica que en forma integral i junt amb les equacions generals (IV-74) constitueixen un sistema d'equacions integrals acoblades, per a determinar les variables d'estat, les quals hem escollit com les $c_k(z, y)$ o les $\Gamma_k(y)$, i que estan relacionades per les isoterms d'adsorció en el cas de considerar una condició de quasi-equilibri o pel mecanisme del procés d'adsorció-desorció en el cas de suposar l'adsorció com una reacció entre components de dues fases (dins del model de Gibbs o Verschaffelt-Guggenheim).

6.- Considerant el cas més senzill de reacció electroquímica, en què es satisfà una relació de tipus Nernst entre les concentracions a la interfície electròdica, anomenada relació de reversibilitat electroquímica, i considerant el potencial com a variable de control, és a dir com a senyal d'entrada, el sistema d'equacions integrals queda desacoblat i obtenim per a cada cas una equació integral que ens relaciona les variables d'estat $\varphi(\tau)$ (relacionada amb les concentracions a la interfície electròdica) i les $\Theta_k(\tau)$, i per a resoldre-les necessitarem de l'expressió explícita per a les isoterms d'adsorció, les quals suposarem congruents amb el potencial.

A la taula II es troben les equacions integrals obtingudes per als casos considerats en aquest treball, on les analogies entre elles són degudes a l'expressió obtinguda per a $h_k(y)$, en especial s'observa que l'esfericitat porta sempre a un terme de correcció al cas pla, tant l'estacionari com el cas d'un elèctrode en expansió.

TAULA II.-

EQUACIÓ INTEGRAL

1.- SPE

$$\theta_t(z) - \theta_t(0) = (1+\varepsilon) \sqrt{z} - \frac{1}{2} \int_0^z \frac{\varphi(u)}{\sqrt{z-u}} du$$

2.- SSE

$$\theta_t(z) - \theta_t(0) = (1+\varepsilon) \sqrt{z} - \frac{1}{2} \int_0^z \frac{\varphi(u)}{\sqrt{z-u}} du + \frac{1}{\rho_0} \left\{ (1+\gamma\varepsilon) z - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta} \right) \int_0^z \varphi(u) du \right\}$$

3.- DME

3a.- Model de pla en expansió d'Ilkovič

$$\theta_t(\lambda) = (1+\varepsilon) \lambda^{3/24} - \frac{1}{2} \lambda^{-2/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi(u)}{\sqrt{\lambda-u}} du$$

3b.- Model d'esfera en expansió

3bl.- Model de Koutecký

$$\theta_t(\lambda) = \frac{1}{2} \lambda^{-2/7} \sum_{\kappa=R, I} \int_0^\lambda \frac{\left\{ \frac{\varepsilon^{(1-\delta_{\kappa,R})} - \delta^{(1-\delta_{\kappa,R})} \varphi(u)}{\sqrt{\lambda-u}} \right\}}{\left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\gamma^{(1-\delta_{\kappa,R})} (\lambda-u)^{2/24} \right]^i \right\}} du$$

3b2.- Primera correcció d'esfericitat

$$\begin{aligned} \Theta_t(\lambda) = & (1+\varepsilon) \lambda^{3/24} - \frac{4}{\varepsilon} \lambda^{-2/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi(u)}{\sqrt{\lambda-u}} du \\ & + \frac{4}{\rho_m} \sqrt{\frac{3}{7\pi}} \alpha_1 \left\{ \frac{7}{4} (1+\gamma\varepsilon) \lambda^{2/7} - \right. \\ & \left. - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta} \right) \lambda^{-2/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi(u)}{[\lambda-u]^{3/7}} du \right\} \end{aligned}$$

4.- RDE

$$\Theta_t(\lambda) - \Theta_t(0) = B \int_0^\lambda \left\{ (1+\varepsilon) - \varphi(u) \right\} \frac{A(\lambda-u)}{\sqrt{\lambda-u}} du$$

$$B = \frac{c_R^* \delta_d}{\Gamma_m} \propto \psi^{-1/2}$$

- 7.- En general aquestes equacions integrals no tenen solució analítica senzilla, però pel cas sense adsorció i considerant el cas de coeficients de difusió iguals ($\gamma = 1$), en els casos esfèrics, l'equació integral té una solució trivial que no depèn de la variable temporal

$$\varphi(\tau) = 1 + \varepsilon$$

on en termes de variables més usuals, però no adimensionals, és

$$c_n(r_z, t) + c_p(r_z, t) = c_n^* + c_p^*$$

equacions molt emprades com a condicions de contorn en la resolució de les equacions que descriuen processos electròdics quan no es considera l'efecte de la interfase.

- 8.- Quan es considera el cas particular d'isoterma d'adsorció (V-5) el qual permet trobar una relació tipus Nernst per a les $\theta_v(\tau)$, podem tenir una relació explícita entre les dues variables d'estat $\theta_v(\tau)$ i $\varphi(\tau)$, la qual cosa permet obtenir una equació integral inhomogènia de tipus Volterra, solsament per a una d'ambdues variables d'estat.

Pels casos en què $\theta_v(\tau)$ es pugui aïllar en funció de $\varphi(\tau)$, l'equació integral quedarà en funció de $\varphi(\tau)$ i els termes integrals serà quan prenguin la seva expressió més senzilla i per tant més fàcil de resoldre.

En el cas general ens quedarà un sistema d'equacions en forma implícita, essent una d'elles una equació integral, el qual s'haurà de resoldre mitjançant mètodes numèrics.

9.- La formulació de les equacions que ens descriuen el comportament de les variables d'estat en termes d'equacions integrals, encara que no tinguin fàcil solució analítica i pel fet d'haver agafat $\varphi(\tau)$ com a variable d'estat fonamental, fa que poguem aplicar mètodes aproximats per a resoldre-les, en especial per a convertir l'equació integral en una equació funcional molt més fàcil de resoldre.

En aquest treball s'ha emprat molt el mètode de les aproximacions successives, el qual ens ha proporcionat un marc general d'on es poden deduir la majoria de les expressions aproximades que es troben a la literatura, en particular la hipòtesi de flux màxim introduïda a la literatura per J. Koryta en polarografia i el mètode aproximat emprat per primer cop per V. G. Levich que és de caire matemàtic. Aquests dos procediments són bastant intel·ligents, ja que en un sol pas d'iteració arriben a solucions aproximades bastant d'acord amb els resultats numèrics, exactes dins de les hipòtesis de caire físic fetes.

Ademés, les expressions analítiques trobades en aplicar aquests mètodes aproximats ens donen els comportaments asimptòtics de la solució de l'equació integral, a curts temps, l'aproximació de flux màxim de Koryta, i a llargs temps, l'aproximació de Levich.

10.- Un cop trobades les variables d'estat com a solució d'una equació integral, la qual no depenia del tipus de senyal de potencial considerat com a input del sistema, per a trobar funcions resposta cal assignar una dependència funcional determinada al senyal de potencial que ens pertorbarà el sistema. Per a màxima senzillesa s'ha considerat un senyal de potencial constant.

Les funcions resposta en què s'està més interessat són la in-

tensitat del corrent elèctric que el procés redox comporta o la càrrega total bescanviada a la interfície electròdica. Com que aquestes funcions depenen del flux de substància a la interfície electròdica, en particular del gradient de concentracions a la interfície, no podem fer servir directament l'expressió general (IV-74), sinó que haurem de trobar el flux mitjançant l'aplicació de la regla de Leibnitz de derivació sota el signe d'integració. Aquest procés ens portarà a una equació integrodiferencial per a les variables d'estat, la qual s'obté fàcilment en el cas de considerar un input de potencial constant. Els resultats obtinguts es resumeixen a la taula III.

- 11.- Les taules IV i V resumeixen les expressions trobades per a les funcions resposta, $i(t)$ i $Q(t)$, que naturalment dependran de les variables d'estat, $\psi(\tau)$ i $\Theta_k(\tau)$.

En aquestes expressions es veuen dos termes clarament diferenciats, un que l'hem anomenat "difusional" i és la contribució del transport de matèria vers l'elèctrode i l'altre anomenat "adsorcionnal" que és degut primordialment a l'haver considerat l'adsorció dins de les condicions de contorn.

Naturalment el terme "adsorcionnal" desapareix quan hom no considera l'adsorció quedant les expressions purament "difusionals" que en el límit de difusió ($\delta \rightarrow \infty$, és a dir, es considera un potencial d'elèctrode extrem en què tot el que arriba a l'elèctrode reacciona) esdevenen les típiques equacions ja trobades a la literatura per a cada cas, quan hom considera $c_k(\vec{r}_Z, t) = 0$.

En el cas particular de considerar l'aproximació de flux màxim de Koryta i pel tipus particular d'isotermes d'adsorció

TAULA III.-

EQUACIÓ INTEGRODIFERENCIAL

1.- SPE

$$z \theta'_t(z) = \frac{1}{\sqrt{z}} \left[(1+\epsilon) - \varphi(0^+) \right] - \int_{0^+}^z \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{z-\mu}} d\mu$$

2.- SSE

$$z \theta'_t(z) = \frac{1}{\sqrt{z}} \left[(1+\epsilon) - \varphi(0^+) \right] - \int_{0^+}^z \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{z-\mu}} d\mu \\ + \frac{z}{\rho_0} \left\{ (1+\gamma\epsilon) - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta} \right) \varphi(z) \right\}$$

3.- DME

3a.- Model de pla en expansió d'Ilkovič

$$\frac{z}{7} \left\{ 7 \lambda \theta'_t(\lambda) + z \theta_t(\lambda) \right\} = (1+\epsilon) \lambda^{3/24} - \lambda^{5/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu$$

3b.- Model d'esfera en expansió

3bl.- Model de Koutecký

$$\frac{z}{7} \left\{ 7 \lambda \theta'_t(\lambda) + z \theta_t(\lambda) \right\} = \\ = \sum_{\kappa=R,P} \left\{ \epsilon^{(1-\delta_{\kappa,n})} \lambda^{3/24} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left\{ \gamma^{(1-\delta_{\kappa,n})} \right\} \lambda^{1/24} \left\{ i \right\} \right] - \right. \\ \left. - \delta^{(1-\delta_{\kappa,n})} \lambda^{5/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left\{ \gamma^{(1-\delta_{\kappa,n})} \right\} (\lambda-\mu)^{1/24} \left\{ i \right\} \right] d\mu \right\}$$

3b2.- Primera correcció de l'esfericitat

$$\frac{2}{7} \left\{ 7\lambda \theta_t'(\lambda) + 2\theta_t(\lambda) \right\} =$$

$$= (1+\epsilon) \lambda^{3/24} - \lambda^{5/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu$$

$$+ \frac{2}{\rho_m} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \alpha_1 \left\{ (1+\gamma\epsilon) \lambda^{2/7} - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta} \right) \lambda^{5/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi'(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}} d\mu \right\}$$

4.- RDE

$$\theta_t'(\lambda) = B \left\{ [(1+\epsilon) - \varphi(0^+)] \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} - \right.$$

$$\left. - \int_{0^+}^\lambda \varphi'(\mu) \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu \right\}$$

TAULA IV.-

EQUACIÓ PER A LA INTENSITAT

1.- SPE

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\delta - \varepsilon) + 2 \left[\theta_P'(\tau) - \delta \theta_R'(\tau) \right] \right\}$$

2.- SSE

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\delta - \varepsilon) + 2 \left[\theta_P'(\tau) - \delta \theta_R'(\tau) \right] \right\} + \frac{2}{\rho_0} \left[(\delta - \gamma \varepsilon) + \frac{\delta(\gamma - 1)}{(1+\delta)} \gamma(\tau) \right]$$

3.- DME

3a.- Model de pla en expansió d'Ilkovič

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta - \varepsilon) \tau^{1/6} + \frac{2}{7} \tau^{-2/3} \right\}$$

$$\left[\left\{ 3\tau \theta_P'(\tau) + 2\theta_P(\tau) \right\} - \delta \left\{ 3\tau \theta_R'(\tau) + 2\theta_R(\tau) \right\} \right]$$

3b.- Model d'esfera en expansió

3b1.- Model de Koutecký (cas $\gamma = 1$)

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta - \varepsilon) \tau^{1/6} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\tau^{1/6} \right)^i \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{2}{\rho_0} \tau^{-2/3} \left[\left\{ 3\tau \theta_P'(\tau) + 2\theta_P(\tau) \right\} - \delta \left\{ 3\tau \theta_R'(\tau) + 2\theta_R(\tau) \right\} \right] \right\}$$

3b2.- Primera correcció de l'esfericitat

$$y(\lambda) = \frac{1}{4+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon) \lambda^{2/24} + \frac{2}{7} \lambda^{-2/7} \right\}$$

$$\left[\left\{ 7\lambda \theta_P'(\lambda) + 2\theta_P(\lambda) \right\} - \delta \left\{ 7\lambda \theta_R'(\lambda) + 2\theta_R(\lambda) \right\} \right]$$

$$+ \frac{2}{\rho_m} \sqrt{\frac{3}{7\pi}} \alpha_1 \left[(\delta-\gamma\varepsilon) \lambda^{2/7} + \frac{\delta(\gamma-1)}{(4+\delta)} \lambda^{4/7} \int_0^\lambda \frac{\varphi'(\mu)}{(\lambda-\mu)^{2/7}} d\mu \right] \left. \right\}$$

4.- RDE

$$y(\lambda) = \frac{1}{4+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon) \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} + \frac{1}{B} [\theta_P'(\lambda) - \delta \theta_R'(\lambda)] \right\}$$

TAULA V.-

EQUACIÓ PER A LA CÀRREGA TOTAL

1.- SPE

$$\Sigma(z) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \sqrt{z} (\delta - \varepsilon) + \right. \\ \left. + [\theta_I(z) - \theta_I(0^+)] - \delta [\theta_R(z) - \theta_R(0^+)] \right\}$$

2.- SSE

$$\Sigma(z) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \sqrt{z} (\delta - \varepsilon) + \right. \\ \left. + [\theta_I(z) - \theta_I(0^+)] - \delta [\theta_R(z) - \theta_R(0^+)] \right\} \\ + \frac{1}{\rho_0} \left[(\delta - \gamma \varepsilon) z + \frac{\delta (\gamma - 1)}{1+\delta} \int_0^z \psi(\mu) d\mu \right]$$

3.- DME

3a.- Model de pla en expansió d'Ilković

$$\Sigma(z) = \frac{z}{1+\delta} \left\{ (\delta - \varepsilon) z^{1/6} + z^{-1/3} [\theta_I(z) - \delta \theta_R(z)] \right\}$$

3b.- Model d'esfera en expansió

3b1.- Model de Koutecký (cas $\gamma = 1$)

$$\Sigma(z) = \frac{z}{1+\delta} \left\{ (\delta - \varepsilon) z^{1/6} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{7}{7+i} \right) \alpha_i \right] z^{1/6} \left[i \right] + \right. \\ \left. + z^{-1/3} [\theta_I(z) - \delta \theta_R(z)] \right\}$$

3b2.- Primera correcció a l'esfericitat

$$\begin{aligned} \Sigma(\lambda) = & \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\epsilon) \lambda^{1/2} + \right. \\ & + \lambda^{2/7} [\theta_2(\lambda) - \delta \theta_R(\lambda)] + \\ & + \frac{1}{\rho_m} \sqrt{\frac{3}{7\pi}} \nu_1 \left[\frac{7}{4} (\delta-\gamma\epsilon) \lambda^{4/7} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\delta(\gamma-1)}{(1+\delta)} \int_0^\lambda \frac{\varphi(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}} d\mu \right] \right\} \end{aligned}$$

4.- RDE

$$\begin{aligned} \Sigma(\lambda) - \Sigma(0) = & \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\epsilon) R(\lambda) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{B} \left[\left\{ \theta_2(\lambda) - \theta_2(0^+) \right\} - \delta \left\{ \theta_R(\lambda) - \theta_R(0^+) \right\} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$R(\lambda) \equiv \int_0^\lambda \frac{A(\mu)}{\sqrt{\mu}} d\mu$$

(V-5), aquestes expressions es fan independents del tipus d'isoterma considerat, depenent només del paràmetre adimensional β (relació dels coeficients d'adsorció).

12.- Es interessant analitzar les equacions que surten en el cas del rde dins del model de Levich, ja que quan es considera que hi ha adsorció, no és tant clar la suposició de considerar el ràpid assoliment de l'estat estacionari (variables d'estat constants) en un període curt de temps i així potenciar aquesta tècnica en front del dme on sí que és important l'evolució de les variables d'estat que ens descriuen el sistema.

L'assoliment de l'estat estacionari depèn molt dels coeficients d'adsorció i de la velocitat angular de rotació del disc, en particular de la combinació d'aquests paràmetres que porten a la definició del paràmetre adimensional B.

13.- S'ha fet l'aplicació d'aquest formalisme matemàtic a un procés potencioestàtic redox electroquímicament reversible quan hi ha control per transport, sobre el dme, considerant el model de pla en expansió d'Ilkovic.

Això ha permès comprovar l'eficàcia del formalisme, especialment en l'obtenció de solucions numèriques per a les funcions resposta i llur comparació amb les expressions analítiques aproximades, les quals han estat bastament emprades en treballs de caire experimental, podent així veure fins a quin punt són o no són aproximades. En particular s'ha deduït el mètode aproximat de Laviron dins de l'aproximació de flux màxim de Koryta (d'aquí el nom d'aproximació de Koryta-Laviron) i el mètode de Guidelli et al. dins de l'aproximació de Levich (d'aquí el nom d'aproximació de Levich-Guidelli).

14.- En el cas de considerar una isoterma d'adsorció de Langmuir, i en el cas considerar en l'apartat darrer, es poden glosar les següents conclusions:

i) L'equació integral per a la varibale d'estat $\varphi(\tau)$ depèn només d'un paràmetre, ω , mentre que l'equació integral per a la variable d'estat $f(\tau)$ en depèn de dos, α i $\bar{\theta}$.

ii) S'ha observat una estrèta relació entre l'existència d'un punt d'inflexió en la funció que ens descriu la concentració al voltant de la superfície de l'elèctrode en funció del temps, $\varphi(t)$ o $f(t)$, i la forma de les corbes per a la intensitat $\varphi(\tau)$. Un estudi quantitatiu del valor dels paràmetres que causen o no l'aparició d'aquest punt d'inflexió ens ha permès separar l'espai paramètric de les solucions de l'equació integral per a la variable d'estat considerada en dos regions, depenent de si l'adsorció es feble o forta. El valor de t_m s'identifica amb el punt d'inflexió sols en el cas límit d'adsorció forta ($\beta_R \rightarrow \infty$ o $\omega \rightarrow \infty$), essent l'únic cas en què s'assoleix un recubriment total de la superfície electròdica.

iii) Les corbes per a la varibale d'estat, $f(\tau)$ han estat representades junt a les obtingudes dins de l'aproximació de Levich-Guidelli, i es veu que pels casos d'adsorció feble o concentracions baixes ($\beta_R \rightarrow 0$) la concordància és excel.lent, disminuint al augmentar el valor del coeficient d'adsorció, β_R .

iv) En el cas límit de concentracions elevades o adsorció forta ($\beta_R \rightarrow \infty$, $\omega \rightarrow \infty$), es veu que l'aproximació de Koryta-Laviron esdevé més exacte, ja que $f(\tau)$ es manté pràcticament nul.la fins a $t = t_m$, on comença a créixer fins a assolir el valor límit associat amb l'estat estacionari compatible amb els lligams del sistema.

v) Les corbes per a la intensitat, $\gamma(\tau)$, mostren que l'aproximació de Levich-Guidelli és la més acurada, per a qualsevol valor dels coeficients d'adsorció. Pel cas d'adsorció forta, l'aproximació de Koryta-Laviron també dona bons resultats en concordància amb els treballs d'una forma numèricament exacte, però dona uns formes més brusques al voltant de $t = t_m$ que les trobades de forma exacte, mentre que les corbes trobades dins de l'aproximació de Levich-Guidelli donen unes formes molt més suaus i arrodonides al voltant d'aquest punt. Això constitueix una de les principals diferències entre ambdues aproximacions.

vi) La corba polarogràfica depèn bàsicament de $\theta_{\pm}(\tau_d)$. Així, l'exactitud dels resultats dependrà de la manera en què s'avalua aquesta funció.

vii) Un nou mètode aproximat basat en la substitució de la variable d'estat $\theta_{\pm}(\tau_d)$ pel seu comportament límit $\theta_{\pm}(\tau \rightarrow \infty)$, ha estat proposat. Això condueix a una expressió analítica molt més simple que les trobades a partir de les demés aproximacions.

viii) S'ha efectuat un estudi comparatiu de les diferents aproximacions emprades. Així, es pot tornar a dir que l'aproximació de Koryta-Laviron només dona bons resultats en el cas límit d'adsorció forta. La millor aproximació és la de Levich-Guidelli, la qual ens dona un error màxim d'un 2%.

15.- El cas de considerar una isoterma d'adsorció de Frumkin, es poden glosar les següents conclusions:

i) El sistema d'equacions integrals que ens donen les variables d'estat no es pot simplificar com en el cas de Langmuir, i ens queda un sistema d'equacions integrals en forma implícita, el qual ens dependrà de més paràmetres que en el cas de

Langmuir.

ii) Ja no existeix una relació tant clara com en el cas de Langmuir entre la forma de les corbes per a $f(\tau)$ i per a $\gamma(\tau)$ ja que ara la intensitat ens dependrà d'ambdues variables d'estat $\theta_V(\tau)$ a la vegada, i no hi ha una relació entre la concentració $f(\tau)$ i una de les funcions $\theta_V(\tau)$ sola.

iii) Les interaccions entre les substàncies adsorbides produeix un desplaçament de l'equilibri de la reacció. Aquestes interaccions canvien els recubriments de l'elèctrode i les funcions resposta, $\gamma(\tau)$, fent-les aproximar als casos d'adsorció forta o feble, depenent del signe dels paràmetres d'interacció.

iv) S'observa un desplaçament de les preones i postones en les corbes polarogràfiques, depenent del signe dels paràmetres d'interacció. Laviron ha donat una expressió explícita en forma quantitativa per a explicar aquest fenomen, però el qual només és vàlid quan $t < t_m$, i la seva exactitud depèn molt del valor dels paràmetres d'interacció, encara que estem en el límit d'adsorció forta.

v) Com en el cas de Langmuir, la millor aproximació per a la corba polarogràfica és la de Levich-Guidelli, essent la de Koryta-Laviron fortament dependent del valor dels paràmetres d'interacció.

Francisco Cas

IX.- BIBLIOGRAFIA.