

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

Francisc Mas i Pujadas



BARCELONA, març del 1985

des espacials relevantants i la solució analítica és de difícil obtenció (Aoki i Osteryoung - 1981,1984 i Shoup i Szabo - 1982).

Recentment, K. Aoki et al. (1984) plantegen el problema del transport de càrrega a través de polímers lligats sobre la superfície de l'elèctrode com si es tractés d'una difusió aparent amb un model de dues dimensions, però han de recórrer a mètodes de diferències finites per a trobar les cobres cronoamperomètriques.

4.2.4.- DESENVOLUPAMENT EN SÈRIES.

Aquest mètode de resolució de sistemes d'equacions diferencials en derivades parcials engloba tots els procediments en què se suposa la solució com una sèrie (generalment infinita) de funcions de les coordenades espacio-temporals. Aquest mètode és molt emprat en la resolució d'equacions diferencials de difícil solució analítica, però quan es tracta d'equacions diferencials en derivades parcials, el mètode és ja de més difícil aplicació.

Normalment, i pel que respecta a les equacions diferencials en derivades parcials que ens interessin, el que se sol fer es suposar que la solució és producte de funcions que només depenen d'una variable (mètode de separacions de variables) i és per a cada funció que s'estableix un desenvolupament en sèrie funcional que se suposa, que podem englobar els diversos tractaments que es troben normalment a la literatura, especialment de cinètica electroquímica, i són bàsicament dos:

i) desenvolupament en sèrie de potències.

ii) desenvolupament en sèrie de polinomis ortogonals.

de fet, el segon mètode és un cas particular del primer, però és degut a la seva recent importància i a uns aspectes diferents, que

després ja es comentaran, que s'ha considerat apart.

4.2.4.1.- DESENVOLUPAMENT EN SÈRIE DE POTÈNCIES.

No farem un tractat general, sinó que ens centrarem en un cas particular, prou important i pel que fou aplicat per primer cop aquest mètode. Ens referim al cas de la polarografia en què el sistema d'equacions de difusió-convecció (4), que com ja veurem més endavant (capítol V), suposant el model de pla en expansió (model d'Ilkovič) i aplicant el procediment aproximat introduït per J. Koutecký (Koutecký i Koryta - 1961, Brdička, Hanuš i Koutecký - 1962), en què es pot desacoblar el sistema d'equacions (4) a unes equacions on el terme de font $\sigma_r(\{y\})$ no hi apareix, es converteixen en

$$\frac{\partial c_K(x,t)}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 c_K(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{5t} \frac{\partial c_K(x,t)}{\partial x} \quad (16)$$

on x és una coordenada espacial que té que veure amb la distància a la superfície de l'elèctrode (Σ).

Per a resoldre l'equació (16), J. Koutecký (1953a, b i c) va introduir un mètode, al qual se'l coneix com "mètode dels paràmetres adimensionals", però que no és més que un mètode de desenvolupament en sèrie de potències, i al que R. Guidelli en el seu review (1971) s'hi refereix com a mètode d'integració en sèries, el qual és molt apropiat.

Aquest mètode consisteix en fer adimensionals les variables espacio-temporals (x,t) , mitjançant el següent canvi de coordenades

$$\left. \begin{aligned} z &\equiv \kappa_1 x t^n \\ y &\equiv \kappa_2 t^m \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

on K_1 , K_2 , n i m són paràmetres a determinar.

Amb el canvi (17), l'equació (16) esdevé, pel cas en què $n = -1/2$

$$D_x K_1^2 \frac{\partial^2 c_K(z, y)}{\partial z^2} + \frac{7}{b} z \frac{\partial c_K(z, y)}{\partial z} - m y \frac{\partial c_K(z, y)}{\partial y} = 0 \quad (18)$$

K_2 encara que no entri a (18) s'escull de manera que y sigui adimensional, i amb la següent definició per a K_1

$$z = \frac{K_1 x}{t^{1/2}} = \sqrt{\frac{7}{120 \tau t}} x \quad (19)$$

z esdevé clarament adimensional.

Ara se suposa que la concentració $c_K(z, y)$ es pot expressar com una sèrie de potències en y

$$c_K(z, y) = \sum_{i=0}^{\infty} f_i(z) y^{li} \quad (20)$$

on $f_i(z)$ són funcions desconegudes de z (els coeficients del desenvolupament) i l és un paràmetre que s'escolleix segons les circumstàncies, per a què la sèrie (20) sigui convergent.

Aquí es veu que la solució no serà de variables separades i l'únic que imposen al canvi de variables (17) és que m'elimini coeficients mixtes (de x i t) i que el coeficient de cada terme derivada només depengui de la variable respecte de la qual es deriva.

Per a calcular els coeficients $f_i(z)$, substituïm (20) a l'equació diferencial (18) i per a què es verifiqui l'equació cada coeficient de la mateixa potència de y ha de ser idènticament nul. Això ens dóna la següent equació diferencial pels coeficients $f_i(z)$

$$f_i''(z) + 2z f_i'(z) - 2li f_i(z) = 0 \quad (21)$$

$i = 0, 1, \dots$

on $\nu \equiv (6/7) m 1$.

Per a resoldre (21) hem de tornar a suposar que $f_i(z)$ es pot desenvolupar en sèrie de potències de z

$$f_i(z) \equiv \sum_{\lambda=0}^{\infty} a_{i,\lambda} z^{\beta+\lambda} \quad (22)$$

on β és un paràmetre arbitrari.

Procedint de forma anàloga, al substituir (22) a l'equació diferencial (21), els coeficients de la mateixa potència de z han de ser idènticament nuls, la qual cosa ens porta a les següents relacions de recurrència

$$a_{i,j+2} = \frac{z(\nu_i - \beta - j)}{(\beta + j + 1)(\beta + j + 2)} a_{i,j} \quad (23)$$

amb la condició inicial

$$a_{i,0} \beta(\beta - 1) = 0 \quad (24)$$

la qual ens dóna dos valors possibles per a β , $\beta = 0$ i $\beta = 1$, i això ens porta a dos tipus de solucions

$$(\beta = 0) ; \quad K_i(z) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} a_{i,\lambda} z^{\lambda} \quad (25)$$

amb

$$\frac{a_{i,\lambda+2}}{a_{i,\lambda}} = \frac{z(\nu_i - \lambda)}{(\lambda+1)(\lambda+2)}$$

$$(\beta = 1) ; \quad L_i(z) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} c_{i,\lambda} z^{\lambda+1} \quad (26)$$

amb

$$\frac{c_{i,\lambda+2}}{c_{i,\lambda}} = \frac{z(\nu_i - \lambda - 1)}{(\lambda+2)(\lambda+3)}$$

on $a_{i,0}$ i $c_{i,0}$ vindran determinades per les condicions de contorn.

Aleshores la solució general serà de la forma

$$c_{\nu}(z, \gamma) = \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ h_i K_i(z) + l_i L_i(z) \right\} \gamma^{l_i} \quad (27)$$

Aquest mètode es pot aplicar a qualsevol forma explícita que pugui prendre l'equació de difusió-convecció, però, naturalment, la complicació estarà en la forma explícita de les equacions diferencials que surtin, així com en les condicions de contorn (que serà a on hi haurà la major dificultat).

L'escola de Múrcia (J. Gálvez, A. Serna, A. Molina i col.laboradors) és la que ha emprat més aquest mètode en diferents tècniques. Aquesta escola s'ha centrat en l'estudi de la resposta $i(t)$ del dme dins del model d'esfera en expansió (sèries de potències respecte al paràmetre de correcció de l'esfericitat, ξ_K , introduït per J. Koutecký (1953a) al model de pla en expansió d'Ilkovič), en les tècniques polarogràfiques NPP i de polarografia (com a límit de la NPP quan el temps de puls tendeix a zero) (Gálvez i Serna - 1976a, b i c) en que segueixen i milloren els treballs de A.A.A.M. Brinkman i J.M. Los (1964-67a,b), sense considerar efectes de doble capa (adsorció, termes capacitius) i a diferents mecanismes de reacció quan hi ha reaccions químiques en fase volúmica acoblades a la reacció o reaccions electroquímiques (Gálvez, Serna i Fuente - 1979, Gálvez, Serna, Molina i Marín - 1979, Gálvez i Molina - 1980a,b i 1981, Gálvez, Molina i Fuente - 1980, Gálvez, Serna, Molina i Serna - 1981, Gálvez, Molina i Serna - 1981). Culminant l'estudi dels diferents mecanismes CE, catalític, EC, ECE i mecanismes de regeneració en uns criteris per a poder discriminar entre els diferents mecanismes a partir de les respostes experimentals (Gálvez, Molina i Serna - 1981b).

Més recenment, aquesta escola, emprant la mateixa tècnica de desenvolupament en sèries, ha estudiat l'efecte de funcions de pertorbació no lineals sobre el dme, especialment en cronopotenciometria, introduint funcions de pertorbació del tipus $i = i_0 t^q$ amb $q \in \mathbb{Q}$ (Gálvez - 1982), que a l'igual que els estudis en polaro-

grafia impulsional anteriors, no tenen en compte els efectes de la doble capa, la qual cosa suposa treballar amb unes condicions de contorn molt més senzilles.

No coneixem cap treball en què s'hagi aplicat aquest mètode quan les condicions de contorn incloguin efectes d'adsorció. Pensem que seria factible, però que complicaria enormement els càlculs.

4.2.4.2.- DESENVOLUPAMENT EN SÈRIE DE POLINOMIS ORTOGONALS.

Aquest mètode és similar al darrer, però fa us de polinomis ortogonals segons una mètrica definida, la qual cosa millora molt la convergència.

Foren L.F. Whiting i P.W. Carr (1977) qui introduïren dins del camp de l'electroquímica (especialment dins del món de la química electroanalítica), l'anomenat mètode dels residus ponderats que s'havia anat aplicant en el camp de l'enginyeria química, especialment en la versió desenvolupada per J.V. Villadsen i W.E. Stewart (1967), els quals usaren desenvolupaments en sèries de polinomis ortogonals (com una classe de residus ponderats) i tècniques de col·locació (discretització espacial). Degut a això, a la literatura, a aquest mètode se'l coneix com mètode de la col·locació ortogonal (orthogonal collocation method).

Una comparació del temps de càlcul necessaris per a resoldre aplicacions representatives dins del món de l'enginyeria química (transport de matèria, calor, problemes de valors propis i problemes amb condicions de contorn rígides) feta per B.A. Finlayson (1972) va indicar que el mètode de la col·locació ortogonal era molt més ràpid que els mètodes usuals en diferències finites (explícits o implícits).

4.2.4.2.1.- COL.LOCACIÓ ORTOGONAL EN MEDIS FINITS.

El mètode de la col.locació ortogonal consisteix en suposar una funció de prova, normalment un conjunt de polinomis ponderats, substituir aquesta funció de prova dins de l'equació diferencial i llavors seleccionar els coeficients dels diferents termes polinòmics imposant que el residu sigui zero, al promitjar sobre certs punts. Si s'avalua l'equació diferencial en els zeros d'un polinomi ortogonal, els residus hauran de ser necessàriament zero en aquests punts de col.locació (Villadsen - 1970).

Això té l'advantatge d'efectuar una enorme simplificació matemàtica. De totes maneres, a l'augmentar en nombre de punts de col.locació, la solució de prova haurà de satisfer l'equació diferencial a més i més punts.

Un dels tipus de polinomis seleccionats són els polinomis de Jacobi "desplaçats" (Finlayson - 1972, pàg. 9), definits pel producte escalar

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha P_n^{(\alpha, \beta)}(x) P_m^{(\alpha, \beta)}(x) dx = \delta_{n,m} \quad (23)$$

on $\delta_{n,m}$ és l'anomenada delta de Kronecker.

Les propietats d'aquests polinomis es troben en molts tractats matemàtics, cal citar els de J. Villadsen (1970) i J. Villadsen i M. Michelsen (1978), entre els més importants.

4.2.4.2.1.1.- APLICACIÓ A UN EXEMPLE SENZILL.

Veiem com s'aplica aquest mètode en un cas senzill de fenòmens de transport (Whiting i Carr - 1977), per exemple, volem trobar la solució de la funció $y(x,t)$ que satisfà la següent equació

de difusió generalitzada

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} + f\{y(x,t)\} \quad (29)$$

amb les següents condicions inicials i de contorn

$$\left. \begin{array}{l} x \in [0, 1] ; \quad y(0, t) = g(t) \\ \quad \quad \quad \quad y(1, t) = h(t) \\ \\ t < 0 ; \quad y(x, 0) = p(x) \end{array} \right\} \quad (30)$$

Per a aquest cas concret (difusió en una regió finita), consideracions geomètriques indiquen que $\alpha = \beta = 0$, i consideracions matemàtiques indiquen que una bona, però no única, solució de prova és

$$\begin{aligned} y(x, t) = & (1-x)y(0, t) + xy(1, t) + \\ & + x(1-x) \sum_{j=1}^N a_j(t) P_{j-1}(x) \end{aligned} \quad (31)$$

on $P_{j-1}(x)$ és refereix a un membre del conjunt complet de polinomis ortogonals que satisfan (28) amb $\alpha = \beta = 0$ (anomenats polinomis de Legendre). S'ha de notar que un polinomi de Legendre d'ordre N , té N arrels reals diferents dins de l'interval $[0, 1]$.

Explicitant els N polinomis de Legendre, un cop es collit el valor de N , podem reescriure (31) en una forma més compacta

$$y(x, t) = \sum_{j=1}^{N+2} x^{j-1} b_j(t) \quad (32)$$

on es veu clarament que aquest mètode és similar al mètode Koutecký, però té dues grans diferències:

1.- La sèrie és finita (depèn del valor de N)

2.- Només busquem la solució de $y(x,t)$ en els $N + 2$ punts de col.locació que són les arrels dels polinomis de Legendre i els dos valors de x en les condicions de contorn.

Aquestes dues diferències fan que el mètode sigui molt més fàcil d'aplicar ja que redueix considerablement el temps de càlcul.

Per a obtenir els coeficients $b_j(t)$, hem de substituir la solució de prova (32) dins de l'equació diferencial (29), la solució de la qual es busca. Tanmateix, el programa de càlcul és enormement simplificat quan només considerem la solució de l'equació diferencial en els punts de col.locació, $y(x_i, t)$ on $i = 1, 2, \dots, N + 2$, i cada x_i és una de les N arrels del polinomi o un dels dos valors de les condicions de contorn. Per tant, en termes d'aquests $N + 2$ punts de col.locació, podem escriure (32) com

$$y(x_i, t) = \sum_{j=1}^{N+2} x_i^{j-1} b_j(t) \quad (33)$$

Ara, hem d'imposar que la solució de prova (33) satisfaci l'equació diferencial (29) en els $N + 2$ punts de col.locació, la qual cosa implica unes condicions per a trobar els coeficients $b_j(t)$. Per a realitzar això, necessitarem les primeres i segones derivades parcials respecte de x de (33), cosa que farem imposant després el valor dels punts de col.locació, x_i

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=x_i} &= \sum_{j=1}^{N+2} \left(\frac{\partial (x^{j-1})}{\partial x} \right)_{x=x_i} b_j(t) \\ \left(\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} \right)_{x=x_i} &= \sum_{j=1}^{N+2} \left(\frac{\partial^2 (x^{j-1})}{\partial x^2} \right)_{x=x_i} b_j(t) \end{aligned} \right\} (34)$$

Per a alleugerir la notació, emprarem notació matricial. L'equació (33) serà

$$\vec{y}(t) \equiv \mathcal{Q} \vec{b}(t) \quad (35)$$

on

$$\vec{y}(t) \equiv (y(x_1, t), \dots, y(x_{N+1}, t))$$

$$(\mathcal{Q})_{ij} \equiv x_i^{j-1}$$

$$\vec{b}(t) \equiv (b_1(t), \dots, b_{N+1}(t))$$

i les equacions (34) les podem posar com

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial y(x, t)}{\partial x} \right) &= \mathcal{C} \cdot \vec{b}(t) \\ \left(\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} \right) &= \mathcal{D} \cdot \vec{b}(t) \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

on

$$(\mathcal{C})_{ij} \equiv \left(\frac{\partial (x^{j-1})}{\partial x} \right)_{x=x_i}$$

$$(\mathcal{D})_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 (x^{j-1})}{\partial x^2} \right)_{x=x_i}$$

Aleshores, emprant aquesta notació matricial i amb les regles usuals de l'àlgebra matricial, obtindrem de (35) (sempre que es verifiqui que la matriu \mathcal{Q} és no singular)

$$\vec{b}(t) = \mathcal{Q}^{-1} \vec{y}(t) \quad (37)$$

i substituint l'equació (37) dins de (36), tindrem

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \vec{y}(x,t)}{\partial x} \right) &= \mathbb{C} \mathbb{Q}^{-1} \vec{y}(t) \equiv \mathbb{A} \vec{y}(t) \\ \left(\frac{\partial^2 \vec{y}(x,t)}{\partial x^2} \right) &= \mathbb{D} \mathbb{Q}^{-1} \vec{y}(t) \equiv \mathbb{B} \vec{y}(t) \end{aligned} \right\} (38)$$

on

$$\mathbb{A} \equiv \mathbb{C} \mathbb{Q}^{-1} \quad \text{i} \quad \mathbb{B} \equiv \mathbb{D} \mathbb{Q}^{-1}$$

S'ha de notar, que donat N , les matrius \mathbb{A} i \mathbb{B} es poden calcular fàcilment i són invariants, independents del mecanisme de reaccions químiques acoblades i de les condicions de contorn. Això és una gran avantatge del mètode.

A més, per a obtenir el flux de matèria a l'interfície electròdica \sum , només cal substituir a la primera de les equacions (38) una vegada el perfil de concentracions s'obtingui, $\vec{y}(t)$.

Per a obtenir el perfil de concentracions només en els punts de col·locació, hem de substituir (38) a l'equació diferencial (29)

$$\left(\frac{\partial \vec{y}(t)}{\partial t} \right) = \mathbb{D} \mathbb{B} \vec{y}(t) + \left\{ \vec{y}(t) \right\} \quad (39)$$

L'equació (39), per a un valor de N donat, ens ha reduït el problema de solucionar una equació diferencial en derivades parcials a un sistema d'equacions diferencials de primer ordre respecte de només una variable, la temporal, sense cap dependència explícita a l'altra, l'espacial.

Ara s'ha d'imposar les condicions de contorn (30), i explicitant el sistema (39) tindrem

$$\left(\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} \right)_{x=x_i} = D \left\{ \mathbb{B}_{i-1} y(t) + \mathbb{B}_{i,N+2} h(t) \right. \\ \left. + \sum_{j=2}^{N+1} \mathbb{B}_{i,j} y(x_j, t) \right\} + \left\{ y(x_i, t) \right\} \quad (40)$$

$i=2, 3, \dots, N+1$

Naturalment, una de les grans limitacions d'aquest mètode, a l'igual que el de les diferències finites, serà l'ús de condicions de contorn més complexes, en què no sigui fàcil tenir de forma explícita llur dependència temporal (el cas més normal serà l'existència d'una equació de balanç a la interfície electròdica que ens lligarà $\left(\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} \right)_{x=x_{\pm}} \text{ i } y(x=x_{\pm}, t)$). Encara que no coneixem cap treball en què s'hagi emprat el mètode de la col·locació ortogonal en problemes complicats per adsorció, sí que n'hi ha emprant el mètode de les diferències finites a les tècniques experimentals NPP i DPP complicades per adsorció (Anson et al. - 1976, Flanagan et al. - 1977a i b), la qual cosa el fa molt més farragós d'aplicar.

Nosaltres creiem que el mètode de la col·locació ortogonal es podria aplicar en aquests casos, però el càlcul matemàtic es complicaria molt, depenent del tipus de condicions de contorn que s'empressin.

Tornant al cas particular que aquí ens ocupa, s'ha de resoldre l'equació (40) que és un sistema de N equacions diferencials de primer ordre, en què les N funcions incògnites $y(x_i, t)$ no són més que el perfil de concentracions en els N punts de col·locació. Per a resoldre el sistema (40) es pot emprar qualsevol sistema d'integració numèrica d'equacions diferencials en un ordinador.

4.2.4.2.1.2.- ALTRES APLICACIONS.

L.F. Withing i P.W. Carr (1977) han aplicat aquest mètode a un mecanisme ECE i a un mecanisme de disprotonació de primer ordre i de segon ordre en un elèctrode pla (tècnica cronoamperogràfica).

L'aplicació d'aquest mètode a altres tècniques electroquímiques i a altres mecanismes s'ha realitzat per B. Speiser i A. Rieker de l'escola de Tübingen (R.F.A.) i per S. Pons de la Universitat d'Alberta (Canadà) en recents publicacions, els quals han aplicat aquest mètode a tècniques com la cronopotenciometria, voltametria cíclica amb elèctrodes plans i a elèctrodes com el dme i el rde (Speiser i Rieker - 1978, 1979, Speiser - 1980, Pons - 1981, Speiser, Pons i Rieker - 1982, Pons, Speiser i McAleer - 1982, Pons, Speiser, McAleer i Schmidt - 1982).

Recenment, S. Pons (1984) ha publicat un review sobre les aplicacions del mètode de la col·locació ortogonal als problemes electroquímics.

4.2.4.2.2.- COL·LOCACIÓ ORTOGONAL EN MEDIS SEMIINFINITS.

Un dels grans inconvenients d'aquest mètode, tal com l'hem desenvolupat aquí, és l'ús d'un espai finit de difusió (condicions de contorn finit), la qual cosa obliga a la introducció d'un paràmetre adimensional, β , que en el cas de la voltametria cíclica és $\beta \equiv \frac{D}{\alpha L^2}$ (Speiser - 1979), essent α el paràmetre que fa adimensional la velocitat d'escombrat del potencial en voltametria cíclica, i L una dimensió típica del problema, més enllà de la qual l'efecte de la difusió no es té en compte (la qual cosa ens recorda el model de la capa de difusió de Nernst). Aquest paràmetre els obliga a un

procés d'optimització (Speiser - 1980) per a trobar el millor valor del paràmetre per a efectuar el càlcul. El mateix es fa en el cas del rde (Pons et al. - 1982a) i del dme (Pons et al. - 1982b).

Recenment, Shi-Chern Yen i T.W. Chapman (1982), el darrer dels quals ja havia emprat, junt amb R. Caban, aquesta tècnica en casos estacionaris (Caban i Chapman - 1976, 1977), han aplicat el mètode de la col·locació ortogonal a l'estudi de la voltametria, però a diferència dels treballs de B. Speiser, A. Rieker i S. Pons, en què adoptaven polinomis de Legendre dins de l'interval $x \in [0,1]$, empen una nova família de funcions de prova, definides en un domini semiinfinit, $x \in [0, \infty)$ que són molt útils per a tractar problemes de transport usuals en el camp de l'electroquímica, i així s'estalvien d'emprar un paràmetre adimensional ajustable per l'amplada de la regió de difusió.

En una altra publicació, R. Caban i T.W. Chapman (1981), han introduït els polinomis ortogonals segons el següent producte escalar

$$\int_0^{\infty} e^{-\gamma^2} P_n(\gamma) P_e(\eta) d\gamma = \overline{\sigma}_{n\ell} \quad (44)$$

per a utilitzar-los com a funcions de prova en el mètode de la col·locació ortogonal per a simular una gran varietat d'experiments electroanalítics, els quals involucren transport dins d'una regió semiinfinita. Shi-Chern Yen i T.W. Chapman han emprat aquests polinomis a l'estudi de la voltametria cíclica amb transferència de càrrega reversible i amb un mecanisme EC_{irr} , com a exemple d'aplicació del mètode, el qual, diuen, és fàcilment extensible a altres tècniques i amb altres mecanismes (amb cinètiques no lineals), però no mencionen res de condicions de contorn més complicades en què s'hi tingui en compte complicacions degudes a l'adsorció, fenòmens capacitius, etc, així com per a l'obtenció de paràmetres cinètics i aplicacions

a l'anàlisi.

4.2.4.2.3.- COMPARACIÓ AMB EL MÈTODE DE LES DIFERÈNCIES FINITES EN UN EXEMPLE CONCRET.

Recenment, M.J. Eddowes (1983) ha comparat els mètodes de les diferències finites i de la col.locació ortogonal a l'estudi de diversos mecanismes en un elèctrode de disc rotatori (rde), restringt-se al cas d'estat estacionari i emprant un mètode implícit (de Crank-Nicolson) en el cas de diferències finites, i un interval finit en el cas de la col.locació ortogonal, trobant que el mètode de la col.locació ortogonal és, de llarg, el mètode més eficient, poguent-se optimitzar l'eficiència amb un canvi de la variable espacial, degut al fet de suposar un interval finit per a la capa de difusió-convecció.

4.2.5.- TRANSFORMADES INTEGRALS.

Quan s'intenta resoldre una equació diferencial en derivades parcials (normalment en els problemes de la Física-Matemàtica solen ésser de segon ordre, com l'equació de difusió-convecció que aquí ens ocupa), hi ha un mètode molt comunment emprat a la literatura per a resoldre-les (Tychonov, Samarski - 1964, Myint-U - 1973, Mijailov - 1978), que és l'anomenat mètode de separació de variables i que consisteix en suposar que la solució de l'equació diferencial és del tipus següent

$$u(\vec{r}, t) \equiv A(\alpha) \cdot B(\beta) \cdot C(\gamma) \cdot T(t) \quad (42)$$

on $\vec{r} \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ són coordenades generalitzades.

Això normalment porta a la resolució d'equacions diferencials de segon ordre per a cada variable a considerar, que

normalment solen ésser difícils de resoldre i es recòrrer a desenvolupaments en sèrie de potències o en sèrie de polinomis ortogonals. El gran inconvenient d'aquest mètode és que amb problemes de contorn com el que aquí considerem, no es pot aplicar, ja que la solució no serà de variables separades.

Un altre mètode bastant emprat és l'anomenat mètode de les funcions de Green, especialment utilitzat per a problemes no homogenis i dóna la solució en forma d'equació integral, la qual porta inclosa les condicions de contorn i inicials. Aquest mètode no el considerarem aquí, encara que està molt relacionat amb el que a continuació exposarem.

Finalment, quan hi ha problemes que involucren regions d'extensió infinita o semiinfinita, amb condicions de contorn com les nostres (6), normalment no es pot aplicar el mètode de la separació de variables i s'empren mètodes de transformades integrals, els quals són molt fàcilment adaptables a les condicions de contorn. Hi ha una tècnica matemàtica, anomenada tècnica de Wiener-Hopf (Noble - 1958, Wyld - 1976), que és molt útil segons les condicions de contorn considerades, especialment quan la superfície on es consideren aquestes condicions de contorn (\mathcal{L}) no és una superfície tancada dins de la qual s'hi produeix el fenomen de difusió-convecció.

4.2.5.1.- TRANSFORMADA DE LAPLACE.

Les transformades integrals més emprades són les de Laplace

$$\mathcal{F}(s) \equiv \mathcal{L}_s \{ f(x) \} \equiv \int_0^{\infty} f(x) e^{-sx} dx \quad (43)$$

amb la transformació inversa

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} F(s) e^{sx} ds \quad (44)$$

amb $c, x \in \mathbb{R}$ i $s \in \mathbb{C}$, i la de Fourier

$$F(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ixx} dx \quad (45)$$

i la seva transformació inversa

$$f(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{ixx} dx \quad (46)$$

on α i x tant poden ésser reals com complexos.

Si treballèssim sempre en el camp complex, ambdues transformades serien equivalents (Wyld - 1976). Normalment, com es treballa en el camp real, s'escolleix la transformada de Laplace, ja que usualment emprarem funcions en què la part temporal estigui en l'interval $[0, \infty)$, o que siguin idènticament nul·les per a $t < 0$, per exemple la funció pas de Heaviside (Schwartz - 1969), $H(t)$

$$H(t) \equiv \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (47)$$

per a la qual

$$\mathcal{L}_s \{ H(t) \} = \mathcal{F}\mathcal{S}(s) = \frac{1}{s} \quad (48)$$

i si emprèssim una transformada de Fourier, definida de forma anàloga a la de Laplace (43)

$$F'(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} f(x) e^{-ixx} dx \quad (49)$$

amb la transformada inversa, anàloga a (46)

$$f(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F'(x) e^{ixx} dx \quad (50)$$

veuríem que $\mathcal{F}_x \{H(x)\}$ no convergeix si $x \in \mathbb{R}$.

4.2.5.1.1.- PROPIETATS.

En aquest treball s'ha escollit la transformada de Laplace per a intentar resoldre el sistema d'equacions diferencials (4), però abans enumerarem algunes propietats (que són teoremes matemàtics fàcils de demostrar (Mynt-U - 1973)) de la transformada de Laplace, les quals ens indicaran la utilitat d'aquest tipus de transformada integral en la resolució d'equacions diferencials en derivades parcials.

I.- Existència.

Si f una funció contínua a trossos (excepte en un conjunt de mesura nul·la) en l'interval $[0, T]$, $\forall T > 0$, i sigui f una funció d'ordre exponencial, és a dir, $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = e^{at}$ per algun $a > 0$. Llavors la transformada de Laplace de $f(t)$

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (51)$$

existeix per a $s > a$.

II.- Linealitat.

Si $F(s)$ i $G(s)$ són les transformades de Laplace de les funcions $f(t)$ i $g(t)$, llavors

$$\mathcal{L}_s \{ a f(t) + b g(t) \} = a F(s) + b G(s) \quad (52)$$

essent a i b constants.

III.- Desplaçament.

Si $F(s)$ és la transformada de Laplace de $f(t)$, llavors la transformada de Laplace de la funció $e^{at} f(t)$ serà

$$\mathcal{L}_s \left\{ e^{at} f(t) \right\} = F(s-a) \quad (53)$$

IV.- Escala.

Si $F(s)$ és la transformada de Laplace de $f(t)$, llavors la transformada de Laplace de la funció $f(ct)$ amb $c > 0$ serà

$$\mathcal{L}_s \left\{ f(ct) \right\} = \frac{1}{c} F\left(\frac{s}{c}\right) \quad (54)$$

V.- Diferenciació.

Sigui $f(t)$ una funció contínua i $f'(t)$ una funció contínua a trossos dins de l'interval $t \in [0, T]$, $\forall t > 0$, ademés sigui $f(t)$ una funció d'ordre exponencial al fer $t \rightarrow \infty$, llavors la transformada de Laplace de $f'(t)$ existeix i ve donada per

$$\mathcal{L}_s \left\{ f'(t) \right\} = s \mathcal{L}_s \left\{ f(t) \right\} - f(0) \quad (55)$$

Aquesta propietat es pot generalitzar a un ordre qualsevol de diferenciació

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_s \left\{ f^{(n)}(t) \right\} &= s^n \mathcal{L}_s \left\{ f(t) \right\} - s^{n-1} f(0) - \\ &\quad - \dots - s f^{(n-2)}(0) - f^{(n-1)}(0) \end{aligned} \quad (56)$$

VI.- Integració.

Si $F(s)$ és la transformada de Laplace de $f(t)$, llavors es verifica

$$\mathcal{L}_s \left\{ \int_0^t f(\tau) d\tau \right\} = \frac{F(s)}{s} \quad (57)$$

Al resoldre problemes per aquest mètode, la dificul-

tat surgeix en trobar la transformada inversa. Encara que la fórmula de transformació inversa existeixi, això requereix el coneixement de la teoria de variable complexa. Tot i això, per certs problemes de física-matemàtica com el nostre, no es necessitarà emprar la fórmula d'inversió. Ens podem estalviar d'emprar-la, desenvolupant una transformada donada pel mètode de les fraccions parcials en termes de fraccions simples en les variables transformades. Amb aquestes funcions senzilles es fa servir una taula de transformades de Laplace (Erdélyi - 1954, Spiegel - 1970, Abramowitz i Stegun - 1972), i així obtenir les funcions corresponents. És important fer esment de la correspondència biunívoca entre les funcions i llurs transformades de Laplace. Això és conseqüència del següent teorema (Churchill - 1944, Myint-U - 1973)

VII.- Identitat.

Siguin f i g dues funcions contínues a trossos d'ordre exponencial. Si existeix una constant s_0 / $\mathcal{L}_s \{f(t)\} = \mathcal{L}_s \{g(t)\}$
 $\forall s > s_0$, llavors $f(t) = g(t) \forall t > 0$ excepte, possiblement, en els punts de discontinuïtat.

VIII.- Teorema de convolució.

Definim el producte de convolució de dues funcions definides a l'interval $[0, T]$, $\forall T > 0$, com una nova funció $h(t)$

$$h(t) \equiv (f * g)(h) \equiv \int_0^t f(t-\tau) g(\tau) d\tau \quad (58)$$

i que compleix les següents propietats:

i) commutatiu

$$f * g = g * f \quad (59)$$

ii) associatiu

$$f * (g * h) = (f * g) * h \quad (60)$$

iii) distributiu

$$f * (g + h) = (f * g) + (f * h) \quad (61)$$

amb aquesta definició, el teorema de convolució és:

Si $F(s)$ i $G(s)$ són les transformades de Laplace de $f(t)$ i $g(t)$, respectivament, llavors la transformada del producte de convolució de f i g serà

$$\mathcal{L}_s \{ f(t) * g(t) \} = F(s) \cdot G(s) \quad (62)$$

4.2.5.1.2.- APLICACIÓ A LA RESOLUCIÓ DE L'EQUACIÓ DE DIFUSIÓ- CONVECCIÓ.

Si apliquèssim la transformada de Laplace a la part temporal de la funció $c_k(\vec{r}, t)$ definida per l'equació (o sistemes d'equacions) (4), i fent ús de les propietats esmentades, en particular la de diferenciació (55) (teorema V), tindrem

$$s \cdot \bar{c}_k(\vec{r}, s) - c_k(\vec{r}, 0) = D_r \Delta \bar{c}_k(\vec{r}, s) - \mathcal{L}_s \left\{ (\vec{v}(\vec{r}, t) \cdot \text{grad}) c_k(\vec{r}, t) \right\} + \mathcal{L}_s \left\{ \sigma_k(\{c_j(\vec{r}, t)\}) \right\} \quad (63)$$

on $\bar{c}_k(\vec{r}, s)$ és la funció transformada per Laplace segons la variable temporal associada a la concentració de l'espècie k , i $\mathcal{L}_s \{ \sigma_k \}$ és el funcional font volúmica transformat per Laplace, que dependrà de les concentracions de les espècies $c_j(\vec{r}, t)$ (en un cas general).

4.2.5.1.2.1.- LIMITACIONS DEL MÈTODE.

Vèiem que a (63), encara que hem reduït una variable parcial no tenim una equació (o sistema d'equacions) per a la funció transformada, ja que en el terme convectiu hi ha la transformada de

Laplace d'un producte de funcions i en el terme de font, efectes no lineals porten també termes de transformades de Laplace de productes de concentracions. Per a simplificar l'equació (63) farem dues suposicions de treball, que ja veurem més endavant que quasi sempre es verifiquen:

1.- Pels casos en què hi hagi convecció, al resoldre l'equació de Navier-Stokes se suposa que el fluid ha assolit el règim estacionari, és a dir, que $\partial \vec{v} / \partial t = 0$, la qual cosa ens diu que no hi ha dependència explícita de la velocitat amb el temps. Si la convecció és produïda pel creixement de la superfície de l'elèctrode, com és el cas del dme, la velocitat estarà relacionada amb el creixement de l'àrea i normalment serà temps-dependent. Per a aquests casos suposarem que sempre hi haurà un canvi de variables que m'anal·li els productes de funcions relacionades amb $c_k(\vec{r}, t)$ i funcions temporals, com la $v(\vec{r}, t)$.

2.- Quan en el terme de font (normalment degut a cinètiques acoblades al procés que tenen lloc en fase homogènia) hi apareixen termes no lineals, sempre es pot fer ús dels mètodes aproximats introduïts per Koutecký (Brdička, Hanuš i Koutecký - 1962) per a eliminar aquestes no linealitats i quedar-nos amb equacions diferencials amb derivades parcials de segon ordre lineals.

A més, en el cas de què (4) sigui un sistema d'equacions diferencials acoblades, suposarem que existeixen canvis funcionals, entre les $\{c_j(\vec{r}, t)\}$ a considerar, de manera que ens desacoblïn el sistema d'equacions diferencials.

4.2.5.1.2.2.- ESTABLIMENT D'UN FORMALISME GENERAL DE RESOLUCIÓ.

Amb les hipòtesis introduïdes en el darrer apartat, l'equació (63) es podrà posar de la següent manera

$$\begin{aligned}
 s \bar{c}_r(\vec{r}, s) - c_r(\vec{r}, 0) &= D_r \Delta \bar{c}_r(\vec{r}, s) + \\
 + \mathcal{F} \left\{ \text{grad } \bar{c}_r(\vec{r}, s), \bar{c}_r(\vec{r}, s); \vec{r} \right\} & \quad (64)
 \end{aligned}$$

on \mathcal{F} és un funcional generalitzat, que ha de ser lineal, on no hi haurà dependència explícita amb la variable temporal transformada s (aquí hem pogut fer un canvi de variables per a eliminar la dependència temporal de $v(\vec{r}, t)$ en el producte escalar amb $\text{grad } c_k(\vec{r}, t)$) associada a la nova variable temporal, y .

Evidenment (64) és una equació diferencial en derivades parcials, de segon ordre i lineal, que amb les condicions de contorn (6)-(7) i inicials (8), un cop adaptades a les transformacions efectuades a (4) per a passar a (64), formen un problema encara bastant difícil de resoldre.

Ara hem de fer ús de la simetria del problema, la qual ens dirà que només hem de considerar una i en alguns casos dues variables espacials rellevants. En aquest treball desenvoluparem el cas en què només calgui una variable espacial rellevant per a descriure el procés, però farem esment d'alguns dels intents fets en el cas de dues variables espacials rellevants.

4.2.5.1.2.2.1.- RESTRICCIÓ AL CAS D'UNA VARIABLE ESPACIAL RELEVANT.

Pel cas en què només considerem una variable espacial rellevant, l'equació (64) se'ns queda reduïda a una equació diferencial ordinària lineal de segon ordre amb derivades totals, si r és aquesta variable espacial rellevant (que no té perquè ésser cartesiana), llavors l'equació (64) serà del tipus

$$s\bar{c}_K(r,s) - c_K(r,0) = \mathcal{F}_r \left\{ \bar{c}_K(r,s); r \right\} \quad (65)$$

on ara \mathcal{F}_r serà un operador diferencial de segon ordre lineal i que dependrà de cada cas en particular, i hem posat una dependència explícita en r per a indicar que, en general, els coeficients poden ser funcions de s .

Una de les conclusions més importants d'aquest treball és l'establiment d'una solució general de (65) independent del funcional \mathcal{F}_r i de les condicions inicials i de contorn, (6), (7) i (8). La clau resideix en el fet de què, com ja hem comentat a bastament, no ens interessa tota la solució $c_k(\vec{r}, t)$ sinó solament el gradient de la concentració a la superfície de l'elèctrode, que amb aquestes coordenades generalitzades vindrà donat per $\left[\left(\text{grad} \cdot \vec{n}_\Sigma \right) c_K(r,t) \right]_{r=r_\Sigma}$. Aleshores, es pot veure, no en sabem cap demostració rigurosa d'aquest fet, però tots els exemples que després analitzarem ho corroboren, que el factor més important del qual dependrà aquest gradient es pot posar com

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_K(r,s)}{\partial r} \right)_{r=r_\Sigma} = \left\{ \frac{c_K(r_0)}{s} - c_K(r_\Sigma, s) \right\} \tilde{H}_K(s) \quad (66)$$

on $\tilde{H}_K(s)$, transformada de Laplace d'una funció $h(t)$, és una funció temporal general que estarà associada, per a cada problema concret (geometria i mecanisme de reaccions electroquímiques acoblades amb reaccions químiques en fase volúmica) a la funció $c_k(r,t)$. El problema, al resoldre cada cas particular, serà trobar la funció $h_K(t)$, que en alguns casos pot arribar a ésser bastant complicat, tot hi aplicant les hipòtesis abans esmentades.

Per a trobar (66) s'ha hagut de considerar les condicions de contorn a la superfície B (7), cosa lògica, ja que d'una equació diferencial de segon ordre hem hagut de trobar la primera de

rivada. (66) també porta implícita la condició inicial (8), ja que prové d'efectuar la transformada de Laplace segons la variable temporal.

Aleshores, tot el problema, un cop coneguda la funció $\check{H}_k(s)$, serà resoldre el sistema d'equacions format per la solució general (és així com d'ara en endavant anomenarem a l'equació (66)) i el balanç de matèria a la interfície electròdica (6), on les dues incògnites seran $c_k(\vec{r} \rightarrow r_\Sigma, t)$ i $[(\text{grad} \cdot \vec{n}_\Sigma) \cdot c_k(r, t)]_{r=r_\Sigma}$. Però, per a poder resoldre aquest sistema de dues equacions, falta expressar totes les funcions temporals en la mateixa variable temporal, y (aquí escollim la variable temporal y, que és la que prové d'un canvi de variables per a desacoblar la dependència temporal de la velocitat com a factor del gradient de la concentració en el terme convectiu. D'ara en endavant farem servir les variables (z, y) en comptes de (r, t)). Això ens porta a realitzar la transformada de Laplace inversa de l'equació (66), i és aquí on juga un paper primordial el teorema de convolució VIII (58).

Per a això, definim la funció $B_k(s)$ com

$$B_k(s) \equiv \frac{c_k(z, 0)}{s} - \bar{c}_k(z_\Sigma, s) \quad (67)$$

on ja veurem, en alguns casos particulars, que $B_k(s)$ estarà relacionada amb un dels coeficients de la solució general de l'equació diferencial de segon ordre (65). I, mitjançant les propietats de la transformada de Laplace, és immediat comprovar que la funció $b_k(y)$, antitransformada per Laplace de $B_k(s)$, ve donada per

$$b_k(y) = c_k(z, 0) - c_k(z_\Sigma, y) \quad (68)$$

on $c_k(z, 0)$ no és més que la condició inicial (8).

Aleshores, (66) queda de la forma

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_k(z, s)}{\partial z} \right)_{z=z_\Sigma} = B_k(s) \cdot \tilde{H}_k(s) \quad (69)$$

la qual, aplicant el teorema de convolució (58), esdevindrà

$$\left(\frac{\partial c_k(z, y)}{\partial z} \right)_{z=z_\Sigma} = \int_0^y b_k(\lambda) \cdot \tilde{h}_k(y-\lambda) d\lambda \quad (70)$$

De fet, (70) no és l'expressió més útil, ja que no sol ser fàcil trobar la funció $\tilde{h}_k(y)$ (com a antitransformada de $\tilde{H}_k(s)$) i a més a més, l'equació de balanç de matèria a la interfície electròdica (8) sol ésser una equació diferencial per a la funció $c_k(r_\Sigma, t)$ respecte de la variable temporal t , o respecte de la variable temporal y si considerem $c_k(z_\Sigma, y)$. Aleshores, se sol treballar (ja veurem quines avantatges comporta) amb l'equació integrada de (8) on hi apareixeran unes noves condicions inicials relacionades amb l'establiment del balanç de matèria un cop es verifiquin totes les condicions que s'imposaran per a cada procés en concret, i per tant necessitarem de l'expressió per a $\int_0^y \left(\frac{\partial c_k(z, \lambda)}{\partial z} \right)_{z=z_\Sigma} d\lambda$

la qual cosa ens vindrà facilitada pel teorema VI d'integració (57), que aplicat a l'equació (69) ens donarà

$$\mathcal{L}_s \left\{ \int_0^y \left(\frac{\partial c_k(z, \lambda)}{\partial z} \right)_{z=z_\Sigma} d\lambda \right\} = B_k(s) \cdot \frac{\tilde{H}_k(s)}{s} \quad (71)$$

on definim una nova funció

$$H_k(s) \equiv \frac{\tilde{H}_k(s)}{s} \quad (72)$$

que, ja veurem en alguns casos concrets, ens farà molt fàcil trobar la seva antitransformada per Laplace, $h_k(y)$. Aleshores, amb aquesta nova funció (72), l'equació (70) s'escriurà

$$\int_0^y \left(\frac{\partial c_k(z, \lambda)}{\partial z} \right)_{z=z_\Sigma} d\lambda = \int_0^y b_k(\lambda) \cdot h_k(y-\lambda) d\lambda \quad (73)$$

equació, que explicitant $b_k(\lambda)$, ens quedarà com

$$\int_0^{\gamma} \left(\frac{\partial c_k(z, \lambda)}{\partial z} \right)_{z=z_E} d\lambda = \int_0^{\gamma} [c_k(z, 0) - c_k(z_E, \lambda)] \cdot h_k(\gamma - \lambda) d\lambda \quad (74)$$

i junt amb l'equació integrada del balanç de matèria a la interfície electròdica (8), que generalment la podem posar com

$$\Psi_E \left\{ \int_0^{\gamma} \left(\frac{\partial c_k(z, \lambda)}{\partial z} \right)_{z=z_E} d\lambda, c_k(z_E, \gamma), \gamma; \varepsilon_k(\gamma) \right\} \quad (75)$$

on ja ha deixat de ser una equació diferencial respecte a y , podem eliminar el terme $\int_0^{\gamma} \left(\frac{\partial c_k(z, \lambda)}{\partial z} \right)_{z=0} d\lambda$ i quedant-nos amb una equació per a $c_k(z_E, y)$ ($c_k(\vec{r}_E, t)$) que serà una equació integral, on hi estaran incluídes totes les condicions inicials i de contorn, inclús la situació inicial un cop es comença a verificar l'equació de balanç (8).

En resum, el sistema d'equacions integrals (74) i (75) (que en general seran més de dues) ens donen un mètode general per a trobar, o bé el gradient de concentració a la interfície electròdica, o bé la concentració a la superfície de l'elèctrode. Aleshores, com que les funcions resposta (que seran temporals) estan relacionades amb aquestes funcions, ja tenim el problema plantejat, i en principi resolt. És important donar-se'n compte de la generalització d'aquest formalisme (que ja el podem anomenar unificat, en quant és vàlid per a qualsevol procés electròdic controlat per transport) on no hem fet cap hipòtesis referent al funcional que apareix a l'equació que ens dona el balanç de matèria a la interfície electròdica, en forma diferencial (8) o en forma integral (75).

4.2.5.1.2.2.2.- VISIÓ BIBLIOGRÀFICA DE LA GENERALITZACIÓ DEL FORMALISME.

Van ésser M. Smutek (1955), K.H. Henke i W. Hans (1955) i H. Matsuda i Y. Ayabe (1955) els qui primer varen aplicar aquest formalisme al cas de la polarografia sense adsorció, però en casos molt particulars.

P. Delahay i I. Trachtenberg (1957) foren els primers en considerar el procés d'adsorció d'una substància sense reacció electroquímica i plantejar una equació pel balanç de matèria a la interfície electròdica en forma integral pel cas d'un elèctrode pla, i pel cas del dme (suposant el model de pla en expansió d'Ilkovič). Per a trobar una expressió analítica, han de suposar una isoterma d'adsorció lineal i pel cas pla troben l'expressió per a la concentració següent

$$\frac{c_r(x,t)}{c_r(x,0)} = 1 - \exp \left\{ \frac{x}{K} + \frac{Dt}{K^2} \right\} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{\sqrt{Dt}}{K} \right\} \quad (76)$$

on K és el coeficient de la isoterma d'adsorció lineal ($\Gamma(t) = K c_k(x=0,t)$), no trobant cap expressió analítica pel cas del dme, la qual cosa els indueix a suposar una solució numèrica per a resoldre l'equació integral corresponent, inclús suposant una isoterma lineal.

Són R.S. Nicholson i I. Shain (1964) els qui fan un ús generalitzat d'aquest mètode de transformades integrals pel cas d'un elèctrode pla, sense adsorció, amb diferents senyals de potencial d'entrada (voltametria lineal i cíclica) i diferents mecanismes de reacció, arribant a plantejar una equació integral per a cada cas particular, seguint un formalisme general introduït per W.H. Reinmuth (1962), per a convertir problemes amb condicions de contorn (boundary value problem) com el que aquí ens preocupa, en una equació integral. Per a resoldre les equacions integrals escolleixen mètodes numèrics, ja emprats per P. Delahay (1953), A.Y. Gokhsh-

tein i Y.P. Gokhshtein (1959,1960), H. Matsuda (1957), H. Matsuda i A. Ayabe (1955) i M.M. Nicholson (1954) entre d'altres, per a problemes semblants, en comptes de mètodes de desenvolupament en sèries, com els emprats per W.H. Reinmuth (1961) i M. Smutek (1955), ja que aquests presenten problemes de convergència.

Pel cas d'una reacció reversible en un elèctrode pla en tècniques voltamètriques (lineal i cíclica), R.H. Wopschall i I. Shain (1967) han estés el mètode d'obtenció d'equacions integrals quan a les condicions de contorn hi ha complicació per la presència d'adsorció de les espècies electroactives. Per a resoldre les equacions integrals que apareixen empren un mètode numèric similar a l'emprat per R.S. Nicholson i I. Shain (1964) en l'estudi de diferents tipus de mecanismes de cinètica electròdica sense adsorció.

Seguint el treball de P. Delahay i I. Trachtenberg (1957) de la cinètica d'adsorció d'una substància electroinactiva controlada per la difusió vers a un elèctrode pla, K. Holub i J. Koryta (1965) estudien el mateix cas, però quan la substància pot experimentar una reacció electroquímica en fase adsorbida.

Pel cas d'una interfície esfèrica, K. Holub (1966b) planteja una equació integral associada al balanç de matèria a la interfície i troba la seva solució general en forma analítica, sempre suposant isoterms d'adsorció lineals. Però, quan es vol estudiar el dme, segons el model de pla en expansió d'Ilkovič, K. Holub (1966a,1968) planteja una equació integral, la qual no té solució analítica i per a resoldre-la, empra un desenvolupament en sèrie de potències al voltant de $t = 0$, però que no és convergent per a llargs temps, la qual cosa l'obliga a fer una expansió al voltant de $T = \infty$ si es vol trobar una solució asimptòtica.

R. Guidelli (1971) ha demostrat que els desenvolupaments en sèrie de potències fets per a solucionar equacions integrals que surten en polarografia (model de pla en expansió) i els desenvolupaments trobats directament a l'aplicar el mètode dels paràmetres adimensionals de Koutecký (desenvolupament en sèrie de potències aplicats a l'equació diferencial (16)) coincideixen, cosa lògica ja que la solució del problema és única (així ho esperem).

Quan es considera una isoterma més complicada que la lineal, per exemple la de Langmuir, les solucions de l'equació integral són molt més complicades. Cal fer esment dels treballs de W.H. Reinmuth (1961) que va proposar una expansió en sèrie de potències per a resoldre l'equació integral que surgeix a l'estudiar la cinètica d'adsorció d'una substància electroinactiva en un elèctrode pla, de V.G. Levich et al. (1965) que empren mètodes numèrics per a solucionar les equacions integrals que apareixen en la cinètica d'adsorció d'una substància electroinactiva sobre un elèctrode pla o sobre el dme (model de pla en expansió) quan l'adsorció segueix una isoterma lineal o de tipus Langmuir, de L. Rampazo (1969) que emprà mètodes numèrics per a resoldre l'equació integral que surgeix a l'estudiar la cinètica d'adsorció d'una substància electroinactiva sobre un elèctrode pla segons les isòtermes de Langmuir i de Frumkin, i de M. Sluyters-Rehbach i J.H. Sluyters (1977) que seguint el treball de K. Holub (1966a,1968) proposen un desenvolupament en sèrie de potències al voltant de $t = \infty$ per a resoldre l'equació integral pel cas del dme (model de pla en expansió) i isoterma de Langmuir.

R. Guidelli (1968) tracta de trobar expressions generals per a la funció resposta, $i(t)$, quan s'aplica un potencial constant a un sistema electroquímic complicat per adsorció (suposada lineal) sobre tipus d'elèctrodes pla i esfèric, pel cas de transfe-

rència de càrrega reversible o totalment irreversible des d'un punt de vista electroquímic. Més tard, R. Guidelli (1971b) intenta fer un formalisme unificat, emprant tant el mètode dels paràmetres adimensionals de Koutecký com el de les transformades integrals per a trobar equacions integrals, per a l'estudi de processos electròdics a potencial constant complicats o no per adsorció en el cas d'elèctrodes pla, esfèric i pla en expansió, donant idèies per a resoldre les equacions integrals amb mètodes aproximats, com el d'aproximacions successives, introduït en la resolució d'aquest tipus de problemes arran del treball de V.G. Levich et al. (1965).

W.K. Reimuth i K. Balasubramanian (1972a i b) desenvolupen un formalisme unificat pel cas d'una reacció electroquímicament reversible a potencial constant amb adsorció dels components de la reacció segons una isoterma d'adsorció generalitzada, segons ells, però més endavant veurem que és un cas particular del que nosaltres tractem, i per a diferents tipus d'elèctrodes, pla, esfèric i pla en expansió.

I. Ružić (1977) va portar aquest procés d'unificació un pas més enllà, ja que encara que no considerés l'adsorció dels components de la reacció, fa un tractament per a diferents tècniques en què la senyal d'entrada és un puls de potencial (polarografia impulsional, cronoamperometria i cronocolumbimetria). I. Ružić basa el seu formalisme en una equació integral per a $i(t)$ de la següent forma (Ružić - 1974)

$$c_r(r=r_2, y) = c_r(r, 0) \left\{ 1 - \int_0^y K(y-\lambda) i(\lambda) d\lambda \right\} \quad (77)$$

essent $K(y-\lambda)$ el nucli de l'equació integral que dependrà del règim de transport de massa i de la geometria de la interfície electròdica.

En canvi, el formalisme emprat per Reinmuth i Balasubramanian és del mateix tipus del que aquí es planteja i parteix d'una equació similar a (66) arribant a una equació integral, no per a $c_k(r, y)$ sinó per a $\Gamma_k(y)$, la qual cosa fa que sigui menys apropiada per a aplicar-hi mètodes aproximats (especialment el mètode de les aproximacions successives).

J. Goodisman (1983) estudia el cas d'un microelèctrode esfèric en què hi té lloc una reacció electroquímicament reversible sense adsorció dels components de la reacció i amb una senyal de potencial generalitzada, $E(t)$. Al tractar un procés electròdic sense adsorció, emprant el mètode de les transformades integrals, arriba a una equació integral per a $i(t)$ ($\propto \left(\frac{\partial c_k(r, t)}{\partial r} \right)_{r=r_0}$). Considera tant el cas convex (normal) com el còncav (difusió vers l'interior de l'esfera, és a dir, formació d'amalgames). Proposa un mètode pertorbatiu respecte a $1/r_0$ (l'invers del radi del microelèctrode) per a arribar a una expressió per a $i(t)$ en sèrie de potències respecte de $1/r_0$, donant compte de les correccions al cas pla produïdes per l'esfèricitat.

A.M. Bond i K.B. Oldham (1983) tracten de revaloritzar el treball de J.R. Delmastro i D.E. Smith (1967) que ja varen trobar la solució general per a $i(t)$ per a un elèctrode esfèric quan hi té lloc una reacció electroquímicament quasi-reversible sense adsorció amb condicions potencioestàtiques, tant si hi ha formació d'amalgames com si no. Aquest treball ens indica que per a una reacció electroquímicament quasi-reversible també es pot trobar solucions analítiques per a $i(t)$, essent conseqüència de l'existència de solució analítica de l'equació integral que es pot plantejar per a aquest cas.

Nosaltres hem contribuït en aquest camp generalitzant el formalisme de Reinmuth i Balasubramanian (1972b) pel cas del

dme (Mas et al. - 1983) aplicant-ho a una reacció electroquímica reversible amb condicions potencioestàtiques, quan els components de la reacció s'adsorbeixen seguint una isoterma de Langmuir o de Frumkin (Puy et al. - 1983). Pel cas d'un senyal de potencial variable amb el temps, $E(t)$, hem desenvolupat un formalisme general pel dme (model de pla en expansió), amb especial énfasi a la polarografia impulsional (Puy et al. - 1985) amb adsorció dels components de la reacció segons una isoterma de Langmuir (Mas et al. - 1985a) i particularitzant-ho a les tècniques DPP (Sanz et al. - 1985) i NPP (Mas et al. - 1985b).

Quan la regió on té lloc el procés de difusió és finit, ja hem comentat alguns treballs en aquest sentit, però cal fer esment de l'escola japonesa que estudia el cas de la voltametria lineal sobre elèctrode pla (Aoki, Tokuda i Matsuda - 1983, 1984) i al cas de la voltametria cíclica sobre un elèctrode esfèric (Tokuda, Enomoto, Matsuda i Koizumi - 1983) amb formació d'amalgames.

4.2.5.1.2.2.3.- EXTENSIÓ DEL FORMALISME AL CAS DE MÉS D'UNA VARIABLE ESPACIAL RELEVANT.

Fins ara només hem tractat processos electròdics amb una sola variable espacial relevant. S'han fet intents d'estudiar processos electròdics quan la simetria del problema ens exigeix dues variables espacials relevants, cal destacar el treball de K. Aoki i J. Osteryoung (1981, 1984) per a trobar el senyal resposta, $i(t)$, sobre un disc finit (dues coordenades relevants que poden ésser esfèriques (r, θ) o cilíndriques (z, ϕ)) pel cas potencioestàtic, complementat pel treball de D. Shoup i A. Szabo (1982) i extés al cas de la voltametria per K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda i J. Osteryoung (1984).

Un cop realitzada la transformada de Laplace a la variable temporal, encara queda una equació en derivades parcials amb unes condicions de contorn que a diferència de les esmentades fins ara, no estan donades sobre una superfície tancada, la qual cosa ens complicarà molt el problema, i es veuen obligats a fer tractaments aproximats (a curts i llargs temps). Emprenem la ja esmentada tècnica de Wiener-Hopf (Noble - 1958) en conjunció amb la transformada integral de Kontorovich-Lebedev (Erdélyi - 1954) útil en l'aproximació a llargs temps i la transformada integral de Hankel, útil en l'aproximació a curts temps. Això és degut al fet de que les transformades integrals s'adequen molt bé a les condicions de contorn.

Aquest treball és important, des del punt de vista del formalisme unificat que aquí tractem d'establir, ja que ens descriu la solució, per al cas que tractem (Aoki i Osteryoung - 1984), dins del marc de la solució general obtinguda a (66), però de la següent forma equivalent

$$c_K(x=0, s) = \frac{c_K(x, 0)}{s} + \mathcal{L}_s \left\{ h(t) \cdot \left(\frac{\partial c_K(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \quad (78)$$

4.2.5.1.2.2.4.- COMENTARIS SOBRE L'ESTABLIMENT D'UN FORMALISME GENERAL DE PROCESSOS ELECTRODICS.

L'expressió darrera (78) ens permet conjeturar que la solució general (66) és vàlida, al menys sempre es pot trobar una funció $h(t)$ de forma aproximada, per a un tipus de geometria qualsevol. Cosa que ens reafirma en la nostra tesi del formalisme unificat, encara que aquí només tractarem geometries amb una sola variable espacial relevant.

El petit review fet en els darrers apartats, sobre les aplicacions del mètodes de les transformades integrals als processos electròdics no vol ésser exhaustiu, sinó per a fer esment d'algunes de les contribucions més importants fetes cap a l'establiment del formalisme unificat que aquí s'exposa. Per a més bibliografia cal esmentar el treball de Z. Galus (1976), així com de les obres de referència dins del camp dels processos electròdics, D.D. MacDonald (1977), A.J. Bard i L.R. Faulkner (1980) i A.M. Bond (1980). Cal fer esment del procés d'unificació que D.D. MacDonald (1977) fa pels processos electròdics sense adsorció amb geometries plana, esfèrica i pla en expansió.

Recenment, Marchiano i Arvia (1983) han fet un review sobre fenòmens de transport en sistemes electroquímics (difusió en absència de convecció) quan no hi ha procés d'adsorció, fent esment de diversos procediments matemàtics per a resoldre el problema, en particular l'ús de transformades integrals per a convertir les equacions de difusió, junt amb les condicions de contorn (l'anomenat boundary value problem), en equacions integrals, el qual qualifiquen com del tractament més general.

En resum, podem afirmar que el mètode d'emprar transformades integrals (en particular la de Laplace) a l'equació diferencial en derivades parcials que ens dóna el transport de matèria cap a la interfície electròdica, junt amb les condicions de contorn, ens indueix a un sistema d'equacions integrals (75), la resolució del qual ens donarà la solució del problema considerat. Aquest formalisme ha estat molt emprat en diverses aplicacions de caire electroquímic i està considerat com una tècnica de les més potents per a estudiar processos electròdics controlats per transport.

4.2.5.1.3.- RESOLUCIÓ D'EQUACIONS INTEGRALS.

Són contats els casos en què el sistema d'equacions integrals té solució analítica, i generalment s'ha de recórrer a mètodes numèrics o mètodes aproximats per a resoldre-les. Com ja hem anat esmentant, al fer una visió retrospectiva de l'aplicació d'aquest mètode en diferents sistemes electroquímics, per a arribar a solucions aproximades o numèriques de les equacions integrals plantejades, hi ha tres tipus diferents de mètodes que s'empren comunment a la literatura:

- i) expansió en sèrie de potències.
- ii) mètode de les aproximacions successives.
- iii) mètodes numèrics.

4.2.5.1.3.1.- EXPANSIÓ EN SÈRIE DE POTÈNCIES.

Parteix d'un desenvolupament en sèrie de potències per a la funció desconeguda, recordem que és una funció d'una variable temporal, i pels casos en què es pugui realitzar la integració (dependrà del nucli de l'equació integral), l'equació integral ens donarà unes relacions de recurrència per als coeficients de la sèrie.

Aquest mètode no es pot aplicar sempre, ja que hi ha la restricció de saber efectuar la integració del nucli de l'equació integral que està multiplicat per una potència arbitrària de la variable temporal, per a això només s'ha aplicat en alguns casos molt concrets.

4.2.5.1.3.2.- MÈTODE DE LES APROXIMACIONS SUCCESIVES.

Aquest mètode suposa inicialment una expressió analítica per a la funció desconeguda. La substitució de la funció incògnita per a aquesta expressió analítica en el terme integral ens donarà una nova expressió analítica per a la funció desconeguda, la qual pot ser introduïda de bell nou dins del terme integral i així succesivament de forma iterativa. Aquest mètode sembla molt farragós, i el més segur és que només poguem fer poques iteracions, però emprant una bona funció inicial, una solució final bastant acurada es pot obtenir amb pocs passos d'iteració.

Dins d'aquesta òptica es poden incloure dos tractaments clàssics aproximats, dels més emprats per a resoldre problemes electroquímics.

1.- La capa de difusió de Nernst o de l'estat estacionari, que no és res més que suposar que la funció incògnita és una constant, independent del temps (d'aquí el nom d'estat estacionari), que es calcula a partir de l'equació de balanç de matèria a la interfície electròdica, un cop s'han calculat els valors de $\left(\frac{\partial c_k(t,y)}{\partial z}\right)_{z=0}$ suposant una capa de difusió finita, de gruix δ_d , amb un perfil de concentracions lineal (estat estacionari), naturalment δ_d és una funció del temps, el qual es considerarà com a un paràmetre.

2.- La hipòtesi de flux màxim, introduïda per J. Koryta (1953), dins del camp de la polarografia, i que consisteix en suposar que $c_k(r_{\Sigma}, y) = 0$, o sigui s'estableix l'anomenat límit de difusió del procés electròdic.

Aquesta hipòtesi es fa servir molt, ja que redueix considerablement la complexitat de les condicions de contorn. Converteix l'equació integral (que generalment contindrà a $c_k(r_{\Sigma}, y)$ dins del terme integral) en una equació funcional normal, no inte-

gral, que generalment dona explícitament la funció incògnita en forma analítica.

Són V.G. Levich et al. (1965) els qui empraren aquest mètode de forma més general, ja que consideren la funció incògnita constant, d'aquesta manera, i a partir de l'equació integral plantejada, arriben a una equació funcional senzilla per a la funció incògnita, la qual dona una solució en principi analítica.

Naturalment l'expressió inicial per a la funció incògnita que s'escolleixi dependrà del problema en particular. No saltres n'hem considerat un altre tipus, adequat a problemes amb senyals impulsional de potencial (Puy et al. - 1985) que és de tipus graó, similar al puls de potencial.

4.2.5.1.3.3.- MÈTODES NUMÈRICS.

Els mètodes numèrics són unes de les formes més convenientes i efectives, de què avui en dia disposem, per a tractar aquests tipus de problemes, especialment degut a l'ús d'ordinadors digitals per a la solució dels algorismes plantejats .

Hi ha una ampla i general bibliografia que considera la resolució d'equacions integrals d'una forma exacta o mitjançant mètodes aproximats (Tricomi - 1957, Krasnov, Kissélev i Nakarenko - 1977) . El principal interès resideix en el cas d'equacions lineals, encara que alguns mètodes es poden generalitzar a casos no lineals. L'ús de tècniques numèriques aplicables a aquests mètodes és ben coneguda (Fröberg - 1977).

Un mètode dissenyat especialment per a solucionar problemes electroquímics es troba en el treball de R.S. Nicholson i M.L. Olmstead (1972). Aquest mètode està basat en l'aplicació del

mètode de Huber (1939), que consisteix en dividir el domini de la funció incògnita en N parts iguals, i dins de cada part suposar una variació linial per a la funció. D'aquesta manera l'equació integral es convertirà en un sistema d'equacions algèbriques recurrents per a les diferents pendents de la funció a cada interval considerat.

4.2.5.2.- CÀLCUL FRACCIONAL: DIFERINTEGRALS.

Dins de l'apartat de transformades integrals, s'ha de fer un especial esment a l'aplicació de les diferintegrals (en particular semiderivada i semiintegral, d'ordre $+1/2$ i $-1/2$, respectivament) (Oldham i Spanier - 1974) en la solució de certs problemes de difusió (com a cas particular d'una teoria general de transport).

Aquest concepte de diferintegral, introduït per K.B. Oldham i J. Spanier (1974) engloba la diferenciació i integració en un ordre qualsevol $q \in \mathbb{R}$, i es pot expressar com

$$\frac{d^q f}{[d(x-a)]^q} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \left[\frac{N}{x-a} \right]^q \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\Gamma(j-q)}{\Gamma(-q)\Gamma(j+1)} \cdot f\left(\frac{Nx - jx + ja}{N}\right) \right\} \quad (79)$$

que pel cas particular $q < 0$, és equivalent a la ben coneguda transformada integral de Riemann-Liouville, d'ordre q (Liouville - 1832, Riesz - 1949, Riemann - 1953)

$$\left[\frac{d^q f}{[d(x-a)]^q} \right]_{R-L} = \frac{1}{\Gamma(-q)} \int_a^x \frac{f(y)}{(x-y)^{1+q}} dy \quad (80)$$

en especial per $q = -1/2$ (semiintegral), que es troben tabulades (Erdély et al. - 1954).

Pel cas en què $q \geq 0$, (79) es pot posar com

$$\frac{d^q f}{[d(x-a)]^q} = \frac{d^n}{dx^n} \left\{ \frac{1}{\Gamma(n-q)} \int_a^x \frac{f(y) dy}{[x-y]^{q-n+1}} \right\} \quad (81)$$

amb $n \in \mathbb{N}$ i $n > q$.

4.2.5.2.1.- APLICACIONS ALS PROBLEMES DE DIFUSIÓ.

Aquest mètode permet solucionar, encara que de forma parcial, una família general de problemes de difusió, mitjançant la transformació de les equacions diferencials en derivades parcials, que descriuen la difusió, en una equació diferintegral compacta, d'ordre 1 per a les coordenades espacials i d'ordre 1/2 per a la temporal. Aleshores, per a sistemes semiinfinites, inicialment en equilibri, aquesta equació semidiferencial conduirà a una relació entre la variable intensiva considerada (la concentració, en el cas del transport de matèria) i el flux a la superfície de contorn considerada (la interfície electròdica). L'ús d'aquesta relació fa que no calgui solucionar l'equació de difusió original en aquells problemes per als quals el comportament a la superfície de contorn és de primera importància.

K.B. Oldham i J. Spanier (Oldham i Spanier - 1972, Oldham - 1973) han mostrat que l'equació semidiferencial següent

$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial r} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} [f(r,t) - f_0] + \frac{q}{r+R} (f(r,t) - f_0) = 0 \quad (82)$$

descriu el mateix problema que la segona llei de Fick amb una coordenada espacial relevant

$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 f(r,t)}{\partial r^2} - \frac{2g\kappa}{r \pm R} \frac{\partial f(r,t)}{\partial r} \quad (83)$$

on g és un factor geomètric que engloba cinc geometries diferents i que decideix el signe més o menys de l'equació:

$g = 0,$	plana semiinfinita.
$g = 1/2,$	cilíndrica semiinfinita (convexa).
$g = 1,$	esfèrica semiinfinita (convexa).
$g = -1/2,$	cilíndrica finita (còncava).
$g = -1,$	esfèrica finita (còncava).

r és la coordenada espacial normal a la superfície de contorn amb curvatura R (quan n'hi ha, pel cas pla $R = 0$), i f_0 és la condició inicial.

L'equació (82) només és exacte pels casos de geometries semiinfinites (excepte la cilíndrica) essent vàlida, en les altres, en l'aproximació de temps curts. De fet a la pràctica no existeixen regions semiinfinites, sinó que solsament es requereix que si L és la dimensió de la regió quasi-semiinfinita, ha d'estar relacionada amb el temps màxim τ d'interès per a la desigualtat

$\tau \ll L^2 / \kappa$. És a dir, que qualsevol pertorbació que comença a la superfície de contorn ($r = 0$) a $t = 0$, no pot aproximar-se a cap altre superfície de contorn dins del rang de temps d'interès. És dins d'aquest requeriment que es poden englobar les dues geometries, com si fossin semiinfinites. Per tant, dins del rang de temps d'interès, per a derivar (82) s'ha de verificar que

$$f(r,t) = f_0 \quad \forall t \leq \tau \quad \wedge \quad r = \begin{cases} \infty, & g = 0, \frac{1}{2}, 1 \\ R, & g = -\frac{1}{2}, -1 \end{cases} \quad (84)$$

Es pot veure que (82) junt amb la definició (81) per a una semiderivada, està en la línia del nostre formalisme unificat, tal com es desprèn de l'equació (70). De fet, Oldham i Spanier donen l'analogia pel cas pla i esfèric amb el tractament per transformades de Laplace, aquí desenvolupat. A més també extenen el seu formalisme quan hi ha termes de font en fase volúmica.

4.2.5.2.2.- APLICACIÓ ALS PROBLEMES ELECTROQUÍMICS.

Aquest formalisme ha portat a K.B. Oldham i col·laboradors (Oldham i Spanier - 1970, Grennes i Oldham - 1972, Goto i Oldham - 1973) a desenvolupar una nova tècnica basada en el concepte de semiintegració (electroanàlisi semiintegral) que és equivalent a la voltametria per convolució, introduïda per J.M. Saveant et al. (Andrieux, Nadjó i Saveant - 1970, Imbeaux, Saveant - 1973, Saveant i Tessier - 1975) que consisteix (Epelboin, Gabrielli i Keddam - 1984) en estudiar el current convolucionat, $\hat{i}(t)$, mitjançant un microprocessador, en comptes del current normal, $i(t)$.

$$\hat{i}(t) \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (85)$$

Recentment, J.C. Myland i K.B. Oldham (1983) han extès la teoria de l'anàlisi semiintegral al cas de la voltametria cíclica. Fu-Chin Soong i J.T. Maloy (1983) han emprat la transformada de Riemann-Liouville per a separar el current faradaic del capacitiu, que sorgeixen en polarografia. Aquest treball ha estat generalitzat a altres casos (filtració de Cottrell) per M.R. Hempstead i K.B. Oldham (1984) per a poder separar el current purament faradaic.

No tractarem el formalisme desenvolupat per Oldham, que en el fons és anàleg al aquí desenvolupat, però sí que cal fer

esment del procés d'unificació realitzat en englobar 5 geometries unidimensionals (teòricament semiinfinites), la qual cosa ens dóna idèia de la potència del mètode de transformades integrals, especialment el que aquí desenvolupem.

4.2.5.3.- ALGUNS EXEMPLES D'APLICACIÓ DEL MÈTODE DE LES TRANSFORMADES INTEGRALS A ALTRES CAMPS NO ELECTROQUÍMICS.

Per a no restringir-nos dins del camp purament electroquímic, cal fer esment, a títol d'exemple, dels treballs de M. Caselli, M. Maestro, D. Pareo i A. Traini (1983) referent al transport de matèria a través de membranes lipídiques adjuntades a la superfície d'un elèctrode a potencial constant, amb un formalisme similar al nostre en el cas no estacionari (Maestro - 1984), i el de R.T. Foister (1983) que fa un desenvolupament unificat semblant al nostre, però pel cas dels tensoactius.

Aquests exemples ens donen idèia del gran camp d'aplicació en què un formalisme com el que aquí desenvolupem pot fer-se servir, arribant a les mateixes conclusions de caire matemàtic, independentment del tipus de sistema estudiat.

4.3.- IMPORTÀNCIA DE L'ELEGÀNCIA DINS D'UN FORMALISME MATEMÀTIC.

Fins aquí hem parlat de què el formalisme de les transformades integrals, per a convertir les equacions diferencials en derivades parcials que ens descriuen el procés de transport vers l'elèctrode, junt amb les condicions de contorn, especialment l'equació de balanç de matèria a la interfície electròdica, en un sistema d'equacions integrals, és un dels mètodes matemàtics més potents i generals per al tractament de processos electròdics, i que ens permet parlar d'un formalisme unificat de processos electròdics

controlats per transport, sobretot respecte a les equacions que surten en llur tractament matemàtic.

Però abans d'acabar aquest capítol de mètodes matemàtics és important esmentar un altre aspecte que ens reafirma en el perquè escollim aquest tractament matemàtic, i és el de l'elegància del formalisme i de la bellesa de les equacions matemàtiques que surten. No farem un tractat d'estètica matemàtica o de l'elegància dels formalismes matemàtics en general, sinó que només realçarem uns punts respecte a la importància de l'elegància i bellesa de les matemàtiques que hom empra en estudiar fenòmens físics (químic-físics en particular) naturals.

4.3.1.- BELLESA DE LES EQUACIONS.

P.A.M. Dirac, un dels grans genis humans i científics contemporanis, recentment traspassat, en un dels seus darrers articles (Dirac - 1982) parla de la bellesa matemàtica com a cosa important en les teories físiques (en particular es refereix a les teories de partícules) i concretament diu que una part important del seu treball de recerca en física, no s'ha limitat a solucionar problemes concrets, sinó simplement examinar quantitats matemàtiques d'un tipus que els físics empren, i intentant adequar-les d'una manera interessant sense tenir en compte les aplicacions concretes que el treball deu tenir. Això és simplement la búsqueda de la bellesa matemàtica. Si més tard el treball té aplicació, llavors hom ha tingut sort.

De les paraules de Dirac es desprèn que la búsqueda de la bellesa en les matemàtiques que hom empra en estudiar problemes concrets (en el nostre cas de la química-física) es pot esdevenir, si hom té sort, en una major comprensió dels fenòmens de la

natura així com l'aplicabilitat dels formalismes matemàtics desenvolupats en altres àrees del coneixement. Per Dirac, un dels motors de la seva recerca en física és, a part de la comprensió dels misteris de la natura, la búsqueda de la bellesa de les equacions matemàtiques, que descriuen el fenomen físic, en si.

4.3.2.- LA IRREONABLE EFECTIVITAT DE LES MATEMÀTIQUES.

Un altre punt a tenir en compte, és la irreonable efectivitat de les matemàtiques. En un article recent titolat amb les mateixes paraules (Hamming - 1984), R.W. Hamming argumenta en alguns exemples concrets, l'efectivitat del llenguatge matemàtic en descriure el comportament del món físic i destaca la importància de fer teories matemàtiques belles, la qual cosa ens fa obtenir un nombre d'aplicacions reeixides al món real.

En preguntar-se sobre el perquè les matemàtiques són tant irreonablement efectives, dona una primera resposta dient que enfoquem les situacions amb un aparell intel·lectual, de manera que només podem trobar el que trobem, en molts casos. El que ens va ensenyar que la base de la Ciència eren els experiments, en el món real és només parcialment cert. A. S. Eddington va anar més lluny, va pretendre que una ment prou sàvia podria deduir tota la física i va donar una paràbola meravellosa per il·lustrar aquest punt. Va dir:

"Uns homes anaren a pescar a la mar amb una xarxa
i en examinar el que havien agafat
concloueren que existia una mida mínima per als
peixos de la mar"

En resum, podem dir que no sabem perquè el llenguatge matemàtic ens dona tan bona descripció del món físic, però que a vegades dona resultats dependent del tipus de matemàtiques emprades,

o potser és el model matemàtic usat el que s'adequa al resultat?. Un altre punt és que sempre han reïxit els models matemàtics més senzills i bells per a descriure els fenòmens naturals (encara que són molts pocs els que les matemàtiques, avui en dia, i en contra de moltes opinions, descriuen), per tant, si hem d'escollir entre diferents models matemàtics (o mètodes, com és el nostre cas), per a descriure un fenomen natural, escollirem sempre el més bell, el més elegant. Això és el que, creiem que, hem fet en aquest apartat en escollir el mètode de les transformades integrals per a tractar el problema del transport.

Això no és cap justificació per a l'intent fet aquí de buscar un formalisme matemàtic que ens unifiqui i descrigui els processos electròdics, en particular, i els fenòmens interfacials, en general, que sigui a la vegada senzill i bell. Però sí que ens dóna esperances de reeixir en el nostre propòsit, i potser permetre'ns noves aplicacions avui en dia impensables.

V.- APLICACIÓ A CERTS TIPUS D'INTERFÍCIES

ELECTRÒDIQUES AMB GEOMETRIES

UNIDIMENSIONALS.

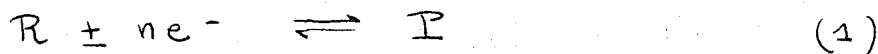
5.1.- HIPÒTESIS FÍSQUES DE TREBALL.

En aquest capítol pretenem justificar la metodologia matemàtica exposada en el darrer capítol, en particular l'ús del mètode de les transformades integrals per a convertir l'anomenat problema de contorn (boundary value problem) en un sistema d'equacions integrals, amb uns exemples concrets, però prou importants des de diversos punts de vista, com indica la bibliografia esmentada.

Dins de la generalitat d'aquest formalisme, ens restringirem a un cas particular de processos electròdics, amb unes hipòtesis físiques de treball concretes, per a poder fer un desenvolupament a fons del mètode i així glosar la seva potència. De totes maneres, algunes de les hipòtesis no són gaire restrictives i d'altres es poden generalitzar per a fer estudis d'altres tipus de processos electròdics (Jaume Puy - 1985).

El cas particular al que ens restringirem és l'estudi d'un procés redox controlat pel transport dels reaccionants vers l'elèctrode en què hi ha adsorció dels components de la reacció, suposant que el procés té lloc a potencial constant.

El procés redox que escollirem serà el més senzill, per a no tenir complicacions de tipus mecanístic, és a dir, quins mecanismes de reaccions suposem per al procés. Per tant, agafem el cas d'una reacció electroquímicament reversible



on n és el nombre d'electrons bescanviats en el procés.

Aquestes hipòtesis en el llenguatge matemàtic s'expressen de la següent forma:

5.1.1.- TRANSFERÈNCIA DE CÀRREGA.

Suposarem que la velocitat del procés de transferència electrònica és molt més ràpida que la del procés de transport. Amb aquesta hipòtesi es verificarà (Ibl - 1983) una relació de tipus Nernst, anomenada relació de reversibilitat electroquímica, de la següent forma

$$\frac{c_R(\vec{r}=\vec{r}_z, t)}{c_P(\vec{r}=\vec{r}_z, t)} = \exp \left\{ \pm \frac{nF}{RT} (\epsilon - \epsilon_0) \right\} \equiv \rho(\epsilon) \quad (2)$$

on $\rho(\epsilon)$ és un paràmetre adimensional que definim, E_0 és el potencial d'elèctrode standart per al procés (1) i els signes més i menys signifiquen que el procés és de reducció o d'oxidació, respectivament.

5.1.2.- ISOTERMA D'ADSORCIÓ.

Considerem també que la velocitat del procés d'adsorció-desorció és més gran que la velocitat del procés de transferència electrònica, aleshores podem expressar aquest procés governat instantàneament per una isoterma d'adsorció.

Si considerem el model d'interfase de Gibbs, sense consideracions degudes a la curvatura de la interfície electròdica, i que s'estableix l'equilibri termodinàmic entre fases, es pot considerar el següent tipus generalitzat d'isotermes d'adsorció (quan entren dues substàncies en joc, apart del dissolvent)

$$\chi_h c_h(\vec{r}=\vec{r}_z, t) = \psi_h \left\{ \Gamma_R(t), \Gamma_P(t) ; \epsilon_r \right\}$$

$$t \in (0, \infty) ; h = R, P \quad (2)$$

on ϵ_r representa tots els diferents paràmetres de la isoterma, ψ_r

és un funcional generalitzat de $\Gamma_r(t)$ que dependrà del tipus concret d'isoterma, i les K_k són les anomenades constants d'adsorció (coeficients d'adsorció).

Aquí hem considerat congruència de la isoterma amb el potencial, és a dir, tant K_k com els paràmetres representats per ξ_r , només són funcions del potencial de l'elèctrode, E .

A partir de les isoterms (3) i de la relació de reversibilitat electroquímica (2), es pot obtenir una relació entre ambdues funcions $\Gamma_r(t)$, que en genral serà de forma implícita

$$\varphi \left\{ \Gamma_R(t), \Gamma_P(t); \xi_r \right\} = 0 \quad (4)$$

on φ és un funcional generalitzat, que naturalment dependrà d'ambdós funcionals ψ_r .

Per a fer la relació (4) explícita. Reinmuth i Balasubramanian (1972b) van suposar un tipus particular d'isoterms d'adsorció

$$K_R c_R(\bar{r}=\bar{r}_z, t) = \Gamma_R(t) \psi \left\{ \Gamma_R(t) + \Gamma_P(t); \xi_r \right\} \quad (5)$$

la qual cosa condueix a una relació de tipus Nernst per a les concentracions o excessos superficials (relatius al dissolvent) $\Gamma_r(t)$.

$$\frac{\Gamma_P(t)}{\Gamma_R(t)} = \frac{K_P c_P(\bar{r}=\bar{r}_z, t)}{K_R c_R(\bar{r}=\bar{r}_z, t)} = \frac{K_P}{K_R} \cdot \frac{1}{\rho} \equiv \mathcal{K} \quad \forall t \in (0, \infty) \quad (6)$$

5.1.3.- TRANSPORT DE MATERIA VERS LA INTERFÍCIE ELECTRÒDICA.

Pel cas particular de geometries unidimensionals

amb el procés electròdic (1), l'equació de difusió-convecció (IV-4) es converteix en

$$\frac{\partial c_r(r, t)}{\partial t} = D_r \Delta_r c_r(r, t) - [j(r, t) \cdot \vec{q}_{\text{grad}}] c_r(r, t) \quad (7)$$

on el terme de font volúmica no el considerem, i pel terme convectiu només agafarem el terme associat a la coordenada espacial relevant del producte escalar.

Les condicions inicials i de contorn considerades són

$$c_r(r, t=0) = c_r^* \quad (8)$$

$$c_r(r \rightarrow \infty, t) = c_r^* \quad (9)$$

aquí considerarem geometries semiinfinites, i si volguéssim considerar-les finites ho fariem en l'aproximació de temps curts, és a dir, suposarem que en l'escala de temps de treball, la pertorbació inicial feta a la interfície no ha tingut temps d'arribar a la superfície B que limita el sistema (la qual es considera a l'infinit matemàtic).

L'equació del balanç de matèria a la interfície electròdica es tradueix en

$$A(t) \cdot \left\{ \sum_{k=R, P} D_k \left[(\vec{q}_{\text{grad}} \cdot \vec{n}_\Sigma) c_k(r, t) \right]_{r=r_\Sigma} \right\} = \sum_{k=R, P} \frac{d [A(t) \Gamma_k(t)]}{dt} \quad (10)$$

on \vec{n}_Σ és el vector normal a la interfície electròdica, que naturalment serà en la direcció r , i $A(t)$ és l'àrea de la superfície de l'elèctrode que en principi pot dependre del temps.

L'equació de balanç (10) no és més que dir que a la interfície electròdica (Σ) la quantitat de matèria que ve i se'n va per transport cap a l'elèctrode per unitat d'àrea i de temps (flux és proporcional a $\text{grad } c_k(r,t)$) és igual a la quantitat de matèria en fase adsorbida que queda acumulada per unitat de temps (en qualsevol de les dues formes, ja que a l'adsorbir-se, automàticament reacciona fins que es compleixi l'equació (4)). El flux degut al terme convectiu no es considera, ja que sempre tractarem casos en què $\vec{v}(\vec{r} = \vec{r}_\Sigma, t) \cdot \vec{n}_\Sigma = 0$.

És important donar-se'n compte de què la hipòtesi de reversibilitat electroquímica fa que no haguem de considerar cap tipus de mecanisme de reacció, ni en fase volúmica (no hi ha termes de font) ni en fase adsorbida, ja que les quantitats d'interès $\Gamma_k(t)$ i $c_k(r=r_\Sigma, t)$ estan lligades per les relacions de reversibilitat electroquímica (4) i (2), respectivament.

5.1.4.- PROCÉS A POTENCIAL CONSTANT.

Quan es treballa amb un sistema electroquímic, sempre existeix una variable externa que controlem (control extern del procés), que la imposem com a senyal d'entrada sobre el sistema, o com a pertorbació a $t=0$ (input) i en registrem una altra (output). Aquí volem estudiar el procés a potencial constant i registrar-ne la intensitat (per exemple) en funció del temps. Per a això hem d'anàlitzar el sistema a $t = 0$ amb molt de detall (Reinmuth i Balasubramanian - 1972b, Mas et al. - 1983, Puy et al. - 1985), ja que per a $t < 0$ no hi ha potencial aplicat, matemàticament això vol dir que el potencial és $\pm \infty$, depenent de si el procés és d'oxidació o reducció, per a què la relació de reversibilitat electroquímica, que hem suposat que es verificava $\forall t \in (0, \infty)$, no produeixi reacció redox abans d'iniciar-se el procés.