

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

on α és una constant a determinar.

Cochran (1934) va resoldre el problema amb una expansió en sèrie per $\zeta \ll 1$ i una altra per $\zeta \gg 1$, i va trobar les següents expressions per $\zeta \ll 1$ (al voltant de la superfície del disc)

$$\left. \begin{aligned} F(\zeta) &= a_0 \zeta - \frac{1}{2} \zeta^2 - \frac{b_0}{3} \zeta^3 - \frac{b_0}{12} \zeta^4 + \dots \\ G(\zeta) &= 1 + b_0 \zeta + \frac{a_0}{3} \zeta^2 + \frac{(a_0 b_0 - 1)}{12} \zeta^4 + \dots \\ H(\zeta) &= -a_0 \zeta^2 + \frac{1}{3} \zeta^3 + \frac{b_0}{6} \zeta^4 + \dots \end{aligned} \right\} (134)$$

i per $\zeta \gg 1$ (en el si de la dissolució)

$$\left. \begin{aligned} F(\zeta) &= a'_0 e^{-c'_0 \zeta} + \frac{b'_0 (a_0'^2 + b_0'^2)}{2c_0'^2} e^{-2c'_0 \zeta} + \dots \\ G(\zeta) &= b'_0 e^{-c'_0 \zeta} - \frac{b'_0 (a_0'^2 + b_0'^2)}{12c_0'^2} e^{-3c'_0 \zeta} + \dots \\ H(\zeta) &= -c'_0 + 2 \frac{a'_0}{c'_0} e^{-c'_0 \zeta} - \frac{(a_0'^2 + b_0'^2)}{2c_0'^3} e^{-2c'_0 \zeta} + \dots \end{aligned} \right\} (135)$$

on els valors dels coeficients han estat calculats per alguns autors, i entre ells cal destacar el càlcul numèric de E.R. Benton (1966) que dóna

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= 0.510233 \\ b_0 &= -0.61593 \end{aligned} \right\} (136)$$

i

$$\left. \begin{aligned} a'_0 &= 0.91772 \\ b'_0 &= 1.20241 \\ c'_0 &= 0.88446 \end{aligned} \right\} (137)$$

5.2.2.2.2.- RESOLUCIÓ DE L'EQUACIÓ DIFERENCIAL.

Un cop trobada l'expressió per a la velocitat del fluid, i pel fet de tenir simetria cilíndrica, suposarem que la variable espacial relevant per a descriure el problema de difusió-convecció és z . Aleshores l'equació de difusió-convecció (7) es converteix, per a aquest cas, en

$$\frac{\partial c_r(z,t)}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 c_r(z,t)}{\partial z^2} - v_z(z) \frac{\partial c_r(z,t)}{\partial z} \quad (138)$$

on l'expressió que agafarem per a $v_z(z)$, en primer ordre d'aproximació i considerant el problema al voltant de la superfície del disc, serà

$$v_z(z) = -a_0 \psi^{3/2} \nu^{-1/2} z^2 \quad (139)$$

on a_0 ve donat per (136).

D'ara en endavant suposarem règim laminar ($Re \ll Re_{\text{crític}} \sim 3 \times 10^5$, on $Re_{\text{crític}}$ és el valor per al qual el règim esdevé bruscament turbulent, i l'estudi hidrodinàmic del fluid ja no és tant senzill). Per a estudiar el règim de transport degut a la difusió i convecció, s'introdueix un altre paràmetre adimensional, anomenat nombre de Schmidt, definit per

$$Sc \equiv \frac{\nu}{D} \quad (140)$$

també anomenat nombre de Prandtl (especialment pel cas de transferència de calor) i s'ha de verificar que $Sc \gg 1$ per a què el règim sigui laminar.

Per a resoldre l'equació diferencial (138), introduïrem les següents variables adimensionals

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\kappa} &\equiv \frac{D_{\kappa} t}{\delta_{d\kappa}^2} \\ \zeta_{\kappa} &\equiv \frac{z}{\delta_{d\kappa}} \end{aligned} \right\} \quad (141)$$

on δ_d és l'amplada de la capa de difusió pel disc rotatori, dins del model de l'estat estacionari (nernst) i pels casos en què $Sc \gg 1$, Levich (1962) va trobar el següent valor

$$\delta_{d\kappa} = d_1 \cdot D_{\kappa}^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (142)$$

on d_1 és un paràmetre que val

$$d_1 \equiv \sqrt[3]{6} \cdot \Gamma(4/3) = 1.61166 \quad (143)$$

Per a això a aquest model de rde se'l coneix amb el nom de model de Levich.

Pels casos usuals de dissolucions aquoses, $D \sim 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{seg.}$ i $\nu \sim 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{seg.}$, aleshores el nombre de Schmidt valdrà, $Sc \sim 10^4$, d'on veiem que la suposició de nombres de Schmidt elevats és pausable. J. Newman (1966) va trobar un valor més acurat per a δ_d , per nombres de Schmidt de l'ordre de 10^2

$$\frac{(\delta_d)_{\text{Newman}}}{(\delta_d)_{\text{Levich}}} = 1 + 0.2980 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} + 0.14514 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{2/3} \quad (144)$$

També fem adimensional la concentració, segons la següent definició

$$C_{\kappa}(\zeta_{\kappa}, \lambda_{\kappa}) \equiv \frac{c_{\kappa}^* - c_{\kappa}(\zeta_{\kappa}, \lambda_{\kappa})}{c_{\kappa}^*} \quad (145)$$

Aleshores, amb aquestes definicions, l'equació diferencial (138)

s'escriurà com

$$\frac{\partial G_r(\zeta_r, \lambda_r)}{\partial \lambda_r} = \frac{\partial^2 G_r(\zeta_r, \lambda_r)}{\partial \zeta_r^2} + \alpha \zeta_r^2 \frac{\partial G_r(\zeta_r, \lambda_r)}{\partial \zeta_r} \quad (146)$$

on α és un paràmetre adimensional, definit per

$$\alpha \equiv d_1^3 \cdot a_0 = 2.13 \quad (147)$$

Les condicions inicials i de contorn, a què està sotmesa la nova funció $G_r(\zeta_r, \lambda_r)$, definida a (145), seran

$$G_r(\zeta_r, 0) = 0 \quad (148)$$

$$G_r(\zeta_r \rightarrow \infty, \lambda_r) = 0 \quad (149)$$

$$G_r(0, \lambda_r) = f(\lambda_r) H(\lambda_r) \quad (150)$$

on $H(\lambda_r)$ és la funció pas de Heaviside, que indica que la funció $f(\lambda_r)$ només es considera per $\lambda_r > 0$.

Aleshores, aplicant la transformada de Laplace i seguint un mètode aproximat desenvolupat per V. Yu. Filinovskii i V.A. Kiryanov (1964) tindrem

$$s \bar{G}_r(\zeta_r, s) - F(s) = \frac{\partial^2 \bar{G}_r(\zeta_r, s)}{\partial \zeta_r^2} + \alpha \zeta_r^2 \frac{\partial \bar{G}_r(\zeta_r, s)}{\partial \zeta_r} \quad (151)$$

on $F(s)$ és la transformada de Laplace de la funció $f(\lambda_r)$ definida a (150).

L'equació (151) admet com a solució aproximada, amb les condicions inicials (150) i de contorn (148)-(149) (Ples-

kov i Filinovskii - 1976) la següent expressió

$$\bar{C}_r(\zeta_r, s) = F(s) \frac{A_i[(s + \alpha \zeta_r)/\alpha^{2/3}]}{A_i(s/\alpha^{2/3})} e^{-\alpha \zeta_r^3/6} \quad (152)$$

on $A_i(z)$ és una funció d'Airy (Abramowitz i Stegun - 1972), solució de l'equació diferencial $\psi''(z) - z\psi(z) = 0$.

Aleshores, com que només ens interessa calcular el flux a la superfície del disc, tindrem amb els corresponents canvis de variables

$$\left(\frac{\partial c_r(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} = - \frac{c_r^*}{\delta d r} \left(\frac{\partial C_r(\zeta_r, \lambda_r)}{\partial \zeta_r} \right)_{\zeta_r=0} \quad (153)$$

d'on

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_r(z, s)}{\partial z} \right)_{z=0} = - \frac{c_r^*}{\delta d r} F(s) \frac{A_i'(s/\alpha^{2/3})}{A_i(s/\alpha^{2/3})} \alpha^{2/3} \quad (154)$$

i substituint $F(s)$ per la seva expressió (150), tenim

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_r(z, s)}{\partial z} \right)_{z=0} = \left\{ \frac{c_r^*}{s} - \bar{c}_r(0, s) \right\} \left[- \frac{\alpha^{2/3}}{\delta d r} \frac{A_i'(s/\alpha^{2/3})}{A_i(s/\alpha^{2/3})} \right] \quad (155)$$

on torna a sortir l'expressió general (IV-66), i comparant, tenim que

$$\tilde{H}_r(s) = - \frac{\alpha^{2/3}}{\delta d r} \frac{A_i'(s/\alpha^{2/3})}{A_i(s/\alpha^{2/3})} \quad (156)$$

funció molt difícil de destransformar, però emprant la següent fórmula d'interpolació per a la derivada logarítmica de la funció d'Airy

$$\frac{A_i'(x)}{A_i(x)} \sim - \frac{1+x}{\sqrt{1.877+x}} \quad (157)$$

tenim

$$\tilde{H}_r(s) = \frac{1}{\delta d\kappa} \left\{ \frac{s + \alpha^{2/3}}{\sqrt{s + 1.877\alpha^{2/3}}} \right\} \quad (158)$$

que dividint per s ens serà molt fàcil de destransformar

$$H_r(s) \equiv \frac{\tilde{H}_r(s)}{s} = \frac{1}{\delta d\kappa} \left\{ \frac{1}{\sqrt{s + 1.877\alpha^{2/3}}} + \frac{\alpha^{2/3}}{s\sqrt{s + 1.877\alpha^{2/3}}} \right\} \quad (159)$$

i aplicant taules de transformades de Laplace, obtenim per a la funció destransformada, un cop substituït el valor de α de (147)

$$h_r(\lambda_r) = \frac{1}{\delta d\kappa} \left\{ \frac{e^{-3.10\lambda_r}}{\sqrt{\pi\lambda_r}} + 0.94 \operatorname{erf}(\sqrt{3.10\lambda_r}) \right\} \quad (160)$$

Arran d'aquesta expressió, definirem la següent funció adimensional

$$A(\lambda) \equiv \left\{ \frac{e^{-3.10\lambda}}{\sqrt{\pi}} + 0.94\sqrt{\lambda} \operatorname{erf}(\sqrt{3.10\lambda}) \right\} \quad (161)$$

Aquesta funció, encara que sembla complicada, té el següent comportament asimptòtic

$$A(\lambda) \sim \begin{cases} 1/\sqrt{\pi} & \lambda \ll 1 \\ 0.94\sqrt{\lambda} & \lambda \gg 1 \end{cases} \quad (162)$$

Degut a aquest comportament asimptòtic, per $\lambda \gg 1$, que es pot pendre el valor $\lambda_c \sim 1/3.10$ com a temps crític de canvi de comportament, la funció $A(\lambda)$ es pot substituir pel seu valor asimptòtic per $\lambda \gg 1$ per $\lambda > \lambda_c$, és degut a aquest fet que es diu que al treballar en rde, s'assoleix ràpidament l'estat estacionari. Ja veurem que això és fàcil veure-ho quan no hi ha adsorció, però

que l'efecte de l'adsorció modifica considerablement el valor del temps crític (λ_c) a partir del qual es pot suposar que hem assolit l'estat estacionari.

Aleshores, l'anàleg a l'equació (IV-74) per a aquest cas, s'escriurà

$$\int_0^{\lambda_r} \lambda_r \left(\frac{\partial c_r(z, \mu)}{\partial z} \right)_{z=0} d\mu = \frac{1}{\delta_{dr}} \int_0^{\lambda_r} \frac{[c_r^* - c_r(0, \mu)]}{\sqrt{\lambda_r - \mu}} A(\lambda_r - \mu) d\mu \quad (163)$$

5.2.2.2.3.- EQUACIÓ INTEGRAL.

L'equació de balanç de matèria a la interfície elèctrica (10) integrada i amb la variable temporal en forma adimensional, serà de la següent forma

$$\sum_{r=R, P} \delta_{dr} \int_0^{\lambda_r} \lambda_r \left(\frac{\partial c_r(z, \mu)}{\partial z} \right)_{z=0} d\mu = \Gamma_t(\lambda_r) - \Gamma_t(0) \quad (164)$$

Juntant ambdues equacions, (163) i (164), obtenim la següent equació integral

$$\sum_{r=R, P} \delta_{dr} \int_0^{\lambda_r} \frac{[c_r^* - c_r(0, \mu)]}{\sqrt{\lambda_r - \mu}} A(\lambda_r - \mu) d\mu = \Gamma_t(\lambda_r) - \Gamma_t(0) \quad (165)$$

Per a poder expressar l'equació integral en una forma més compacte, ens restringirem al cas particular de coeficients de difusió iguals ($D_R = D_P = D$, $\gamma = 1$). Aleshores, l'equació integral (165), en funció dels paràmetres adimensionals usuals, pren la forma

$$\theta_t(\lambda) - \theta_t(0) = B \int_0^{\lambda} \left\{ (1+\epsilon) - \varphi(\mu) \right\} \frac{A(\lambda - \mu)}{\sqrt{\lambda - \mu}} d\mu \quad (166)$$

on B és un paràmetre característic del rde, definit per

$$B \equiv \frac{c^* \delta_d}{\Gamma_m} \alpha \omega^{-1/2} \quad (167)$$

5.2.2.2.4.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

La solució de l'equació integral (166) en el cas particular sense adsorció és

$$\varphi(\lambda) = 1 + \varepsilon \quad (168)$$

com ja hem anat veient en els demés casos, alguns d'ells, com el rde, amb la suposició de coeficients de difusió iguals ($\gamma = 1$).

5.3.- APLICACIÓ DEL MÈTODE DE LES APROXIMACIONS SUCCESIVES A LA RESOLUCIÓ DE LES EQUACIONS INTEGRALS.

Ja vàrem veure en el capítol IV, diferents maneres de resoldre les equacions integrals que ens apareixen en aquest treball, ara volem aplicar el mètode de les aproximacions succesives per a trobar solucions aproximades per a les equacions integrals que ens han aparegut en aquest capítol.

5.3.1.- TIPUS D'APROXIMACIONS EMPRADES.

Farem servir dos tipus de solucions inicials.

5.3.1.1.- HIPÒTESI DE KORYTA DE FLUX MAXIM.

Suposarem que estem en el límit de difusió ($\delta \rightarrow \infty$) i que tota la matèria que arriba a la interfície electròdica s'adsorbeix o reacciona, és a dir

$$c_R(0, t) = 0 \quad \forall t > 0 \quad (169)$$

Aquesta hipòtesi va ésser introduïda a la literatura per J. Koryta (1953), que principalment estudiava el dme dins del model d'Ilkovič de pla en expansió

En la nostra notació i pel cas aquí considerat, la hipòtesi (169) es tradueix en dir

$$f^K(z) = 0 \quad \forall z > 0 \quad (170)$$

on el superíndex K es refereix a la solució aproximada dins de la hipòtesis de Koryta de flux màxim.

Per a poder parlar en termes de la funció $\varphi(z)$, haurem de suposar (degut a la definició (39) per a $\varphi(z)$ que $f(z)$ tendeix més ràpidament a zero quan $\delta \rightarrow \infty$ que $(1+\delta)^{-1}$, aleshores l'equació (170) es pot posar

$$\varphi^K(z) = 0 \quad \forall z > 0 \quad (171)$$

5.3.1.2.- HIPÒTESI DE LEVICH.

Levich et al. (1965) en estudiar processos electroquímics controlats per transport, especialment pel cas d'un electrode pla o pel dme dins del model de pla en expansió, els hi sortien unes equacions integrals del tipus de les que aquí presentem i varen introduir una aproximació de tipus matemàtic, que bàsicament consisteix en dir

$$\int_0^{\gamma} \frac{c_{\kappa}(0, \lambda)}{\sqrt{\gamma - \lambda}} d\lambda \simeq c_{\kappa}(0, \gamma) \int_0^{\gamma} \frac{1}{\sqrt{\gamma - \lambda}} d\lambda$$

$$= 2\sqrt{\gamma} c_{\kappa}(0, \gamma) \quad (172)$$

ja que l'integrand divergeix per $\lambda = \gamma$ i suposant una variació suau de la funció $c_{\kappa}(0, \lambda)$ en front de $(\gamma - \lambda)^{-1/2}$ dins de l'interval $(0, \gamma)$, es pot suposar $c_{\kappa}(0, \lambda)$ com una constant, de la qual s'agafa el valor a $\lambda = \gamma$, ja que és quan el denominador pren el valor més petit.

En la nostra notació, aquesta hipòtesi de tipus matemàtic es tradueix en

$$\int_0^{\tau} \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\tau - \mu}} d\mu \simeq 2\sqrt{\tau} \varphi^L(\tau) \quad (173)$$

on el superíndex L, es refereix a la solució aproximada dins de la hipòtesi de Levich.

Ara, veurem com es tradueixen aquestes hipòtesis en trobar diferents solucions aproximades a les equacions integrals plantejades en els casos aquí considerats.

5.3.2.- TIPUS DE GEOMETRIES.

5.3.2.1.- DIFUSIÓ SEMIINFINITA AMB GEOMETRIA PLANA.

5.3.2.1.1.- APROXIMACIÓ DE FLUX MÀXIM.

Amb aquesta hipòtesi l'equació integral (41) es redueix a

$$\theta_t^{\kappa} - \theta_t(0) = (1 + \epsilon) \sqrt{\tau} \quad (174)$$

que amb les condicions inicials més comuns, $\theta_t(0) = 0$ i $\varepsilon = 0$ ($c_p^* = 0$), es redueix a

$$\theta_t^k(\tau) = \sqrt{\tau} \quad (175)$$

d'on veiem que per $\tau = 1$, l'elèctrode quedarà totalment recobert, $\theta_t^k(\tau=1) = 1$. Això ens justifica el nom del temps de recubriment màxim donat al paràmetre temporal, t_m , definit a (33), que ens feia adimensional la variable temporal.

En el cas general, aquesta aproximació (174) ens donarà el comportament asimptòtic de $\theta_t(\tau)$ per temps petits ($\tau \ll 1$), on (pel cas particular en què $\theta_t(0) = 0$) la funció incògnita $\varphi(\tau)$ partirà del valor zero. Per a això podem posar que

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \theta_t(\tau) = \sqrt{\tau} \quad (176)$$

5.3.2.1.2.- APROXIMACIÓ DE LEVICH.

$$\theta_t^L(\tau) - \theta_t(0) = \sqrt{\tau} \left\{ (1+\varepsilon) - \varphi^L(\tau) \right\} \quad (177)$$

D'aquesta expressió aproximada, és fàcil veure el comportament asimptòtic de la solució aproximada $\varphi^L(\tau)$ quan $\tau \gg 1$, ja que per definició (32), $\theta_t(\tau)$ ha de romandre finita al créixer τ l'única solució és que la quantitat dins de les claus tendeixi a zero molt més ràpidament que $\tau^{-1/2}$, per a què el segon membre romangui finit.

Això ens dóna el comportament asimptòtic de $\varphi(\tau)$ quan $\tau \rightarrow \infty$, ja que per $\tau \gg 1$, $\varphi(\tau)$ serà quasi constant i l'apro

ximació matemàtica de Levich es verificarà. Per tant

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(\tau) = 1 + \epsilon \quad (178)$$

on veiem que el límit asimptòtic per a $\psi(\tau)$ coincideix amb la solució pel cas sense adsorció, la qual cosa és lògica, ja que no hem fet cap tipus d'hipòtesi sobre l'adsorció, i en particular no n'hauria pogut haver.

Aquests comportaments asimptòtics, ja els troben Reinmuth i Balasubramanian (1972a) que al fer llur formalisme unificat (1972b) l'extenen al cas esfèric i pla en expansió. Això és degut al fet de que ells arriben a unes equacions integrals idèntiques (amb el convenient canvi de notació) pels casos d'elèctrodes estacionaris pla i esfèric i pel cas del model de pla en expansió, i encara que el seu formalisme estigui restringit a un cas particular d'isotermes d'adsorció (5), aquests comportaments asimptòtics, com ja hem dit, no depenen del tipus d'adsorció considerat.

5.3.2.2.- DIFUSIÓ SEMIINFINITA AMB GEOMETRIA ESFÈRICA.

Amb les mateixes condicions que pel cas pla, tindrem

5.3.2.2.1.- APROXIMACIÓ DE FLUX MÀXIM.

$$\theta_t^k(\tau) - \theta_t(0) = (1 + \epsilon) \sqrt{\tau} + \frac{1}{\rho_0} (1 + \gamma \epsilon) \tau \quad (179)$$

on ara ja no és clar que $\tau = 1$ sigui el temps de recobriment màxim.

5.3.2.2.1.1.- TEMPS DE RECUBRIMENT MÀXIM.

Busquem el valor d'aquest temps, si existeix, que naturalment dependrà del radi de l'elèctrode, ρ_0 . Per a fer això, com en el cas pla, suposarem que les condicions inicials són tals que $\theta_t = 0$ i $c_p^* = 0$ ($\epsilon = 0$).

Aleshores, de (179) suposant que l'elèctrode està totalment recobert ($\theta_t(\tau_m) = 1$), tindrem

$$\sqrt{\tau_m} + \frac{1}{\rho_0} \tau_m = 1 \quad (180)$$

equació que haurem de resoldre per a trobar τ_m en funció de ρ_0 . Si fem el següent canvi de variables

$$x^2 \equiv \tau_m \quad (181)$$

d'on, degut al tipus de problema ($\tau_m > 0$), suposarem que x ha de ser positiu, aleshores hem de resoldre la següent equació de segon grau

$$x^2 + \rho_0 x - \rho_0 = 0 \quad (182)$$

la solució de la qual serà

$$x = \frac{-\rho_0 \pm \sqrt{\rho_0^2 + 4\rho_0}}{2} \quad (183)$$

i escollim la solució amb el signe més per a què x surti positiva

$$x = \frac{1}{2} \rho_0 \left\{ \sqrt{1 + 4/\rho_0} - 1 \right\} \quad (184)$$

d'on

$$\tau_m = \left\{ \frac{1}{2} \rho_0 \left[\sqrt{1 + \frac{4}{\rho_0}} - 1 \right] \right\}^2 \quad (185)$$

és la solució general, en funció de ρ_0 , per al temps de recubriment màxim.

Es interessant veure quin comportament té la solució en els casos límits següents

5.3.2.2.1.1.1.- LÍMIT PLA.

Aquest límit consisteix en suposar que $\rho_0 \rightarrow \infty$, per tant farem un desenvolupament en sèrie de potències de $\frac{4}{\rho_0} \ll 1$. De (184) tindrem amb el següent desenvolupament ($u \equiv 4/\rho_0$).

$$\sqrt{1+u} \underset{u \ll 1}{\sim} 1 + \frac{1}{2} u - \frac{1}{2 \cdot 4} u^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6} u^3 - \dots \quad (186)$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{2} \rho_0 \left\{ \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{\rho_0} - \frac{1}{2 \cdot 4} \frac{16}{\rho_0^2} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6} \frac{64}{\rho_0^3} - \dots \right) \right. \\ &\quad \left. - 1 \right\} = \frac{1}{2} \rho_0 \left\{ \frac{2}{\rho_0} - \frac{2}{\rho_0^2} + \frac{4}{\rho_0^3} - \dots \right\} = \\ &= 1 - \frac{1}{\rho_0} + \frac{2}{\rho_0^2} - \dots \quad (187) \end{aligned}$$

i de la definició (181)

$$\begin{aligned} \tau_m &= x^2 = \left(1 - \frac{1}{\rho_0} + \frac{2}{\rho_0^2} - \dots \right)^2 = \\ &= 1 - \frac{2}{\rho_0} + \frac{5}{\rho_0^2} - \dots \quad (188) \end{aligned}$$

on, evidentment, retrobem

$$\lim_{\rho_0 \rightarrow \infty} \tau_m = 1 \quad (189)$$

5.3.2.2.1.1.2.- LÍMIT DE MICROELECTRODE ESFÈRIC.

Aquí farem el desenvolupament, directament de la solució general, ja que aquest límit consisteix en suposar $\rho_0 \ll 1$

$$x = \frac{1}{2} \rho_0 \left\{ 2\sqrt{\rho_0} \cdot \sqrt{1 + \frac{\rho_0}{4}} - 1 \right\} \quad (190)$$

i aplicant el mateix desenvolupament (186) per $u \equiv \frac{\rho_0}{4}$, tindrem que

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{2} \rho_0 \left\{ 2\sqrt{\rho_0} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\rho_0}{4} - \frac{1}{2 \cdot 4} \frac{\rho_0^2}{16} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6} \frac{\rho_0^3}{64} \dots \right] \right. \\ &\quad \left. - 1 \right\} = \frac{1}{2} \rho_0 \left\{ 2\rho_0^{1/2} + \frac{1}{4} \rho_0^{3/2} - \frac{1}{64} \rho_0^{5/2} + \frac{1}{512} \rho_0^{7/2} - \dots \right. \\ &\quad \left. - 1 \right\} = \rho_0^{3/2} + \frac{1}{2^3} \rho_0^{5/2} - \frac{1}{2^7} \rho_0^{7/2} + \\ &\quad + \frac{1}{2^{10}} \rho_0^{9/2} - \dots - \frac{1}{2} \rho_0 \end{aligned} \quad (191)$$

que segueix essent positiu ja que $\rho_0^{3/2} < \rho_0$ si $\rho_0 < 1$, i segons la definició de x (181)

$$\tau_m = \frac{1}{4} \rho_0^2 \left\{ 1 - 4\rho_0^{1/2} + 4\rho_0^{3/2} + \rho_0^2 + \dots \right\} \quad (192)$$

d'on, en el límit $\rho_0 \rightarrow 0$, tenim

$$\lim_{\rho_0 \rightarrow 0} \tau_m = \frac{1}{4} \rho_0^2 \rightarrow 0 \quad (193)$$

resultat evident, que ens diu que contra més petit és el radi de l'

elèctrode, menys temps es necessita per a recobrir-el completament.

5.3.2.2.2.- APROXIMACIÓ DE LEVICH.

Pel cas esfèric, necessitarem una hipòtesis adicional a la considerada en (172), ja que ens apareix un altre terme integral. Tot i així, ampliarem la hipòtesi inicial, deguda a Levich et al. (1965), a considerar com a solució adicional de l'equació integral (dins del mètode d'aproximacions successives) a la funció constant

$$\varphi^{(0)}(\mu) = \varphi^L(\tau) \quad (194)$$

i, introduint aquesta solució inicial (d'ordre zero) dins de l'equació integral (55), arribem a

$$\theta_t^L(\tau) - \theta_t(0) = \sqrt{\tau} \left\{ (1+\varepsilon) - \varphi^L(\tau) \right\} + \frac{1}{\rho_0} \left\{ (1+\gamma\varepsilon) - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\gamma} \right) \varphi^L(\tau) \right\} \tau \quad (195)$$

on, pel mateix raonament fet pel cas pla, els dos termes entre claus han de romandre finits quan $\tau \rightarrow \infty$. Però ara és difícil arribar a un comportament asimptòtic per a $\varphi(\tau)$ quan $\tau \rightarrow \infty$. Això només ho podem fer en el cas particular en què els dos coeficients de difusió siguin iguals ($\gamma = 1$). Aleshores (195) es converteix en

$$\theta_t^L(\tau) - \theta_t(0) = \left\{ (1+\varepsilon) - \varphi^L(\tau) \right\} \cdot \left\{ \sqrt{\tau} + \frac{1}{\rho_0} \tau \right\} \quad (196)$$

d'on, el comportament asimptòtic és

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \varphi^L(\tau) = (1+\epsilon) \quad (197)$$

coincidint, com ja era d'esperar, amb el cas sense adsorció.

5.3.2.3.- DME DINS DEL MODEL DE PLA EN EXPANSIÓ.

5.3.2.3.1.- APROXIMACIÓ DE FLUX MÀXIM.

$$\theta_t^k(\tau) = (1+\epsilon) \sqrt{\tau} \quad (198)$$

on coincideix amb el cas pla, amb l'excepció que ara el paràmetre que fa adimensional el temps, t_m , no ve donat per (33) sinó per (81) (que consisteix en substituir D per $3/7 D$).

Es veu clarament que t_m així definit, és el temps de recobriment màxim (en el cas particular de què $\epsilon = 0$, la qual cosa es verificarà sempre, ja que considerem, dins d'aquesta hipòtesi, $c_k(0, t) = 0$) en que $\theta_t^k(\tau=1) = 1$.

Com el cas pla, i en el cas particular de què $\epsilon = 0$ ($c_p^* = 0$), l'expressió (198) ens dóna el comportament a temps petits

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \theta_t(\lambda) = \lambda^{3/4} \quad (199)$$

5.3.2.3.2.- APROXIMACIÓ DE LEVICH.

$$\theta_t^L(\lambda) = \lambda^{3/4} \left\{ (1+\epsilon) - \varphi^L(\lambda) \right\} \quad (200)$$

que ens dona el comportament assimp tòtic a temps grans, com en el cas pla

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \varphi(\lambda) = (1+\epsilon) \quad (201)$$

λ que coincideix amb la solució pel cas sense adsorció.

5.3.2.4.- DME DINS DEL MODEL D'ESFERA EN EXPANSIÓ.

Només considerarem l'equació integral fins al primer ordre del desenvolupament en sèrie de potències segons $\int \lambda^{2/24}$ (model de Koutecký).

5.3.2.4.1.- APROXIMACIÓ DE FLUX MÀXIM.

$$\theta_t^{\infty}(\lambda) = (1+\epsilon) \lambda^{3/24} + \frac{1}{\rho_m} \sqrt{\frac{3}{24}} \alpha_1 \cdot \frac{7}{4} (1+\gamma\epsilon) \lambda^{2/7} \quad (202)$$

on, anàlogament al cas esfèric, en què consideràvem el cas particular $\epsilon = 0$ ($c_2^* = 0$) i $\gamma = 1$ (coeficients de difusió iguals), es té

$$\theta_t^{\infty}(\lambda) = \lambda^{3/24} + \frac{\alpha}{\rho_m} \lambda^{2/7} \quad (203)$$

on α és un paràmetre definit per

$$\alpha \equiv \frac{7}{4} \sqrt{\frac{3}{24}} \alpha_1 \quad (204)$$

5.3.2.4.1.1.- TEMPS DE RECUBRIMENT MÀXIM.

Si es vol buscar λ_m en funció de ρ_m , com el temps de recobriment màxim, en què $\theta_t^{\infty}(\lambda_m) = 1$, fent el canvi de

variables

$$\lambda \equiv x^{14} \quad (205)$$

l'equació (203) es converteix en

$$x^3 + \frac{\alpha}{\rho_m} x^4 = 1 \quad (206)$$

equació difícil de resoldre en general, per a trobar el valor o valors de x que donen $x > 0$ (que són les solucions acceptables).

Però si només volem trobar el comportament de la solució en els casos límits de ρ_m (a l'igual que pel cas esfèric), ho podrem fer de forma aproximada.

5.3.2.4.1.1.1.- LÍMIT PLA.

Aquest límit consisteix en suposar que $\rho_m \gg 1$. Aleshores l'equació (206) la podem posar de la següent forma

$$x = \left(1 + \frac{\alpha}{\rho_m} x \right)^{-4/3} \quad (207)$$

i a partir del següent desenvolupament en sèrie de potències

$$(1+u)^{-4/3} \underset{u \ll 1}{\sim} 1 - \frac{4}{3} u + \frac{4 \cdot 4}{3 \cdot 6} u^2 - \dots \quad (208)$$

fent l'equivalència $u \equiv \frac{\alpha x}{\rho_m}$, tindrem fins a primer ordre

$$x = 1 - \frac{4}{3} \frac{\alpha}{\rho_m} x \quad (209)$$

d'on la solució, fins a primer ordre, serà

$$x = \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\alpha}{\rho_m} \right)^{-1} \quad (210)$$

que amb el desenvolupament habitual per a $(1+x)^{-1}$, ens donarà

$$x \sim 1 - \frac{1}{3} \frac{\alpha}{\rho_m} + \frac{\alpha^2}{9} \frac{1}{\rho_m^2} - \dots \quad (211)$$

i amb el canvi de variables (205), tindrem

$$\lambda_m = x^{14} = \left\{ 1 - \frac{\alpha}{3} \frac{1}{\rho_m} + \frac{\alpha^2}{9} \frac{1}{\rho_m^2} - \dots \right\}^{14} \quad (212)$$

fent us del desenvolupament binomial, (212) se'ns convertirà en

$$\lambda_m = 1 - \frac{14}{3} \frac{\alpha}{\rho_m} + \frac{35}{3} \frac{\alpha^2}{\rho_m^2} - \dots \quad (213)$$

on evidentment, recuperem la solució del model d'Ilković de pla en expansió (que si recordem, era el cas límit en què $\rho_m \rightarrow \infty$)

$$\lim_{\rho_m \rightarrow \infty} \lambda_m = 1 \quad (214)$$

5.3.2.4.1.1.2.- LÍMIT DE MICROELECTRODE ESFÈRIC.

Aquest límit consisteix en suposar que $\rho_m \ll 1$. Aleshores, expressarem l'equació a resoldre (206) de la següent forma

$$x = \left(1 + \frac{\rho_m}{\alpha x} \right)^{-1/4} \cdot \left(\frac{\rho_m}{\alpha} \right)^{1/4} \quad (215)$$

i a partir del següent desenvolupament en sèrie de potències

$$(1+u)^{-1/4} \underset{u \ll 1}{\sim} 1 - \frac{1}{4} u + \frac{1}{4} \cdot \frac{5}{8} u^2 - \dots \quad (216)$$

fent l'equivalència $u \equiv \frac{\rho_m}{\alpha x}$, tindrem fins a primer ordre

$$x = \left(\frac{\rho_m}{\alpha} \right)^{1/4} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{4} \frac{\rho_m}{\alpha x} \right\} \quad (217)$$

que es converteix en la següent equació de segon grau

$$x^2 - \left(\frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{1/4} x + \frac{1}{4} \left(\frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{5/4} = 0 \quad (218)$$

d'on la solució general serà

$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{1/4} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{3/4}} \right\} \quad (219)$$

i pel fet de què $\rho_m \ll 1$, podem desenvolupar l'arrel, i agafant la solució menys, tindrem

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{1/4} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{3/4}\right) \right\} = \\ &= \frac{1}{4} \frac{\rho_m}{\alpha} \end{aligned} \quad (220)$$

que desfent el canvi de variables (205) es converteix en

$$\lim_{\rho_m \rightarrow 0} \lambda_m = \left(\frac{1}{4} \frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{1/4} \quad (221)$$

on, surt un comportament semblant al cas esfèric, que en termes de la variable temporal $\tau (\equiv t/t_m)$ es converteix en

$$\lim_{\rho_m \rightarrow 0} \tau_m = \left(\frac{1}{4} \frac{\rho_m}{\alpha}\right)^{1/4} \rightarrow 0 \quad (222)$$

5.3.2.4.2.- APROXIMACIÓ DE LEVICH.

Per a aquest cas, l'equació integral (118) té dos termes integrals, però ara no hem de fer una hipòtesis suplementària, com en el cas esfèric, ja que en el segon terme integral, l'integrand és del tipus $\psi(\mu)/(\lambda-\mu)^{3/4}$, on evidentment, es verifica la hipòtesi matemàtica que considera $\psi(\mu)$ de comportament més suau que $(\lambda-\mu)^{3/4}$

i per això es suposa $\varphi(\mu)$ constant, i s'agafa el valor a $\mu = \lambda$, que és quan el denominador és mínim. Aleshores, amb la hipòtesi

$$\varphi^{(0)}(\mu) \sim \varphi^L(\lambda) \quad (223)$$

l'equació integral es converteix en

$$\begin{aligned} \theta_t^L(\lambda) = & \left\{ (1+\varepsilon) - \varphi^L(\lambda) \right\} \lambda^{3/4} + \\ & + \frac{\alpha}{\rho_m} \left\{ (1+\gamma\varepsilon) - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta} \right) \varphi^L(\lambda) \right\} \lambda^{-4/7} \end{aligned} \quad (224)$$

on α és una constant definida a (204), i que com en el cas esfèric, per a veure el comportament asimptòtic per $\lambda \rightarrow \infty$, s'ha de particularitzar en el cas de què els coeficients de difusió siguin iguals ($\gamma = 1$). Aleshores, tindrem

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \varphi^L(\lambda) = (1+\varepsilon) \quad (225)$$

que, com sempre, ens dona la solució pel cas en què no hi hagi adsorció.

5.3.2.5.- RDE.

Partim de l'equació integral (166), en què ja ens hem restringit al cas en què els coeficients de difusió fossin iguals ($\gamma = 1$).

5.3.2.5.1.- APROXIMACIO DE FLUX MAXIM.

$$\theta_t^K(\lambda) - \theta_t(0) = B(1+\varepsilon) \int_0^\lambda \frac{A(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu \quad (226)$$

on ara ja no ens surt la típica expressió en funció de $\sqrt{\varepsilon}$.

Si volem obtenir el comportament asimptòtic de $\Theta_t(\lambda)$ a temps curts, com sempre, ens restringim al cas particular $\varepsilon=0, (c_1^*=0)$ i $\Theta_t(0)=0$, amb la qual cosa (226) s'escriurà com

$$\Theta_t^*(\lambda) = B \int_0^\lambda \frac{A(\mu)}{\sqrt{\mu}} d\mu \quad (227)$$

i com considerem temps curts ($\lambda \ll 1$), podem fer servir el comportament asimptòtic de la funció $A(\lambda)$ (162), d'on l'equació (227) es convertirà en

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \Theta_t(\lambda) = \frac{2B}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\lambda} \quad (228)$$

on degut al canvi de variables que fa adimensional la variable temporal (141) i amb la definició per a B (167), el comportament asimptòtic (228) es converteix en

$$\lim_{t \rightarrow 0} \Theta_t(t) = \sqrt{t/t_m} \quad (229)$$

on t_m és el paràmetre que fa adimensional el temps pel cas d'un elèctrode pla.

5.3.2.5.1.1.- TEMPS DE RECUBRIMENT MAXIM.

Si volem trobar l'expressió per al temps de recubriment màxim del disc, si existeix, en funció dels paràmetres del sistema, haurem de resoldre la següent equació

$$\int_0^{\lambda_m} \frac{A(\mu)}{\sqrt{\mu}} d\mu = B^{-1} \quad (230)$$

que en general no es pot resoldre de forma analítica, i una solució

numèrica dependria del valor del paràmetre adimensional B.

Intentarem fer la solució en els següents casos límits.

5.3.2.5.1.1.1.- LÍMIT DE BAIXES FREQUÈNCIES.

Aquest límit vol dir que considerarem el cas en què $B \gg 1$, la qual cosa implica que $\omega \ll 1$. Aleshores, en aquest límit, el resultat de la integral serà molt petit, per tant, és lògic pensar que $\lambda_m \ll 1$ i podrem substituir $A(\mu)$ pel seu comportament assimptòtic a $\mu \ll 1$, d'on resultarà

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \lambda_m = \frac{\pi}{4B^2} \quad (231)$$

que després dels canvis de variables, ens donarà

$$t_m = \frac{\pi}{4} \frac{\Gamma_m^2}{\Omega C_{12}^2} \quad (232)$$

on, efectivament, recuperem el resultat d'un elèctrode pla sense convecció, cosa lògica ja que en aquest límit quasi no hi havia rotació del disc ($\omega \ll 1$).

5.3.2.5.1.1.2.- LÍMIT D'ALTES FREQUÈNCIES.

Aquest límit és suposar el cas en què $B \ll 1$, és a dir, velocitats angulars de rotació elevades ($\omega \gg 1$). Aleshores, en aquest límit, el resultat de la integral serà molt gran, per tant, és lògic pensar que $\lambda_m \gg 1$ i podrem substituir $A(\mu)$ pel seu comportament assimptòtic a $\mu \gg 1$, d'on tindrem

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \lambda_m = 1 / 0.94 B \quad (233)$$

si desfem els canvis de variables que porten a λ i B, obtindrem

$$\lim_{\psi \rightarrow \infty} t_m = \frac{d_1}{0.94} D^{-2/3} \nu^{2/3} \frac{\Gamma_m}{c_R^*} \psi^{-1/2} \quad (234)$$

on no podem saber cap a on tendeix aquest límit, ja que hem de considerar sempre que la solució pel rde l'hem obtinguda per nombres de Schmidt grans ($Sc \gg 1$), si posem (234) en funció del nombre de Schmidt, tindrem

$$\lim_{\psi \rightarrow \infty} t_m = \frac{d_1}{0.94} D^{-1/2} Sc^{2/6} \frac{\Gamma_m}{c_R^*} \psi^{-1/2} \quad (235)$$

i tot dependrà del valor del paràmetre $Sc^{2/6} \psi^{-1/2}$ cap a on tendeixi

Una altra limitació és que no podem augmentar ψ sense limitacions, ja que el nombre de Reynolds (Re) depèn de ψ i s'ha de mantenir petit per a què el règim no es torni turbulent.

De totes maneres, de la definició (167) per a B, una manera de fer $B \gg 1$, és en el límit de petites concentracions, la qual cosa ens indicarà que t_m de (235) es farà molt gran, la qual cosa ens indica que serà difícil arribar a recubrir l'elèctrode en aquest límit.

5.3.2.5.2.- APROXIMACIÓ DE LEVICH.

Sense cap consideració de tipus asimptòtic, la suposició de considerar que $\varphi(\mu)$ varia molt més lentament que la funció $A(\lambda-\mu)/(\lambda-\mu)^{3/2}$ dins de l'interval d'integració, ja no és tant clara, però agafant $\varphi(\mu)$ com a constant ($\varphi(\lambda)$) en primer ordre d'aproximació, l'equació integral (166) es converteix en

$$\Theta_t^L(\lambda) - \Theta_t(0) = B \int (\Delta t \epsilon) - \varphi^L(\lambda) \{ R(\lambda) \} \quad (236)$$

on hem definit la funció $R(\lambda)$ de la següent manera

$$R(\lambda) \equiv \int_0^\lambda \frac{A(\mu)}{\sqrt{\mu}} d\mu \quad (237)$$

i degut al comportament asimptòtic (162) per a $A(\mu)$, és evident que

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} R(\lambda) = 0.94 \lambda \quad (238)$$

Aleshores, per al comportament asimptòtic de la funció $\varphi(\lambda)$, una vegada més, tenim

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \varphi(\lambda) = (4+\epsilon) \quad (239)$$

és a dir, ens dona la solució pel cas sense adsorció.

VI.- PROCESSOS FARADAICS.

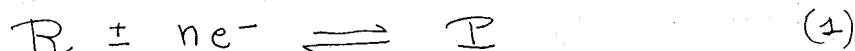
FUNCTIONS RESPOSTA $i(t)$ i $Q(t)$.

6.1.- OBTENCIÓ DE FUNCIONS RESPOSTA.

Quan en el nostre sistema electroquímic a estudi, una senyal d'entrada (input) en forma de puls de potencial constant pertorba el sistema, provoca una reacció electròdica, el procés a estudi s'anomena faradaic, i la senyal de sortida (output) és la intensitat del current elèctric que la reacció electroquímica provoca, en funció del temps, o la càrrega total bescanviada en la interfície elèctrodica.

6.1.1.- INTENSITAT DEL CURRENT ELÈCTRIC.

En general, la funció resposta $i(t)$ del sistema en funció del senyal pertorbador serà difícil de trobar i dependrà del tipus concret de procés electròdic que té lloc dins del sistema. Com en el capítol darrer, considerem que el procés està controlat pel transport de matèria vers la interfície elèctrodica i que la reacció electroquímica és una reacció electroquímicament reversible, que es esquemàticament es representa per



Per a un procés faradaic controlat pel transport de les substàncies vers l'elèctrode, la intensitat del current serà proporcional al flux de la substància a la superfície elèctrodica, que ens diu la quantitat de substància que arriba, però com que no tota la substància que arriba a la interfície elèctrodica reacciona, haurèm de restar-li la quantitat de substància que queda acumulada en fase adsorbida. Això és pel que respecte al reaccionant, si considerem el producte de la reacció, tindrem una equació semblant però canviada de signe. Així podem posar que

$$i(t) = nFA(t) \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{A(t)} \frac{d[A(t)\Gamma_I(t)]}{dt} - D_R \left\{ \vec{q}_{\text{grad}} \cdot \vec{n}_{\Sigma} [c_I(\vec{r}, t)] \right\}_{\vec{r}=\vec{r}_{\Sigma}} \\ D_R \left\{ \vec{q}_{\text{grad}} \cdot \vec{n}_{\Sigma} [c_R(\vec{r}, t)] \right\}_{\vec{r}=\vec{r}_{\Sigma}} - \frac{1}{A(t)} \frac{d[A(t)\Gamma_R(t)]}{dt} \end{array} \right. \quad (2)$$

on només considerem el flux degut a la difusió, ja que el terme convectiu del flux a $\vec{r} = \vec{r}_{\Sigma}$ s'anul·larà pel fet de tractar problemes en què $\vec{v}(\vec{r} = \vec{r}_{\Sigma}, t) \cdot \vec{n}_{\Sigma} = 0$ (el fluid al voltant de l'elèctrode està en repòs respecte de la superfície de l'elèctrode, és a dir, es mou com l'elèctrode).

Les dues equacions (2) per a la intensitat $i(t)$, ens donen l'equació de balanç de matèria a la interfície electròdica (V-10).

Les hipòtesis físiques que considerarem aquí són les mateixes que les considerades en el darrer capítol (V) al considerar diferents tipus d'interfícies electròdiques. Per tant, ens restringirem als mateixos casos, ja considerats en aquest capítol, d'interfícies electròdiques amb geometries unidimensionals.

Així, tot el problema radica en trobar les $\Gamma_r(t)$ o llurs derivades i el flux a la superfície electròdica, que serà proporcional al gradient de concentracions i que per les geometries unidimensionals considerades, en què tenim coordenades cartesianes, esfèriques i cilíndriques, el gradient és

$$\left[(\vec{q}_{\text{grad}} \cdot \vec{n}_{\Sigma}) c_r(r, t) \right]_{r=r_{\Sigma}} = \left(\frac{\partial c_r(r, t)}{\partial r} \right)_{r=r_{\Sigma}} \quad (3)$$

on r és la coordenada espacial relevant que ens descriu el procés.

6.1.1.1.- OBTENCIÓ DELS GRADIENTS DE CONCENTRACIÓ A LA INTERFÍCIE ELECTRÒDICA.

Evidenment, per a trobar les $\Gamma_r(t)$ o llurs derivades haurem de resoldre l'equació integral corresponent al procés, però per a trobar els gradients (3) haurem de trobar per a cada cas l'expressió del flux, derivant l'expressió general (IV-74)

$$\left(\frac{\partial c_r(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_\Sigma} = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \left(\frac{\partial c_r(r,z)}{\partial r} \right)_{r=r_\Sigma} dz \quad (4)$$

ja que no la podem trobar directament perquè, en general, no se sap destransformar la funció $\tilde{H}_r(s)$ i sí la $H_r(s)$.

Aleshores, a partir de la relació general (IV-74)

$$\int_0^t \left(\frac{\partial c_r(r,z)}{\partial r} \right)_{r=r_\Sigma} dz = \int_0^t [c_r^* - c_r(r=r_\Sigma, z)] h_r(t-z) dz \quad (5)$$

i de la regla de Leibnitz de derivació sota el signe d'integració

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{g_1(\alpha)}^{g_2(\alpha)} \mathcal{F}(x; \alpha) dx &= \int_{g_1(\alpha)}^{g_2(\alpha)} \frac{\partial \mathcal{F}(x; \alpha)}{\partial \alpha} dx + \\ &+ [\mathcal{F}(x; \alpha)]_{x=g_2(\alpha)} \frac{dg_2(\alpha)}{d\alpha} - [\mathcal{F}(x; \alpha)]_{x=g_1(\alpha)} \frac{dg_1(\alpha)}{d\alpha} \end{aligned} \quad (6)$$

tindrem que (4) ho podem posar en termes de la següent equació integrodiferencial

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_r(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_\Sigma} &= [c_r^* - c_r(r=r_\Sigma, 0^+)] \cdot h_r(t) - \\ &- \int_{0^+}^t c_r'(r=r_\Sigma, z) \cdot h_r(t-z) dz \end{aligned} \quad (7)$$

on el terme $c_k (r = r_{\Sigma}, 0^+)$ ve de considerar la condició inicial (V-15) en funció de les concentracions i la prima es refereix a derivada temporal. No podem posar $\tau = 0$, ja que en aquest punt la funció no està definida i com prové de la regla de Leibnitz, s'ha de considerar el límit per la dreta, ja que $\tau > 0$.

En el terme integral de (7), la integració l'efectuarem a partir de 0^+ , ja que com comentàvem en el capítol V al parlar de l'equació integral, a $t = 0$, hi ha reajustaments per a què es verifiquin les hipòtesis considerades, i distingüiem entre 0^- i 0^+ com abans i després de què el procés tingué lloc. Com que la funció $c_k (r = r_{\Sigma}, \tau)$ serà discontinua a $\tau = 0$, la derivada no estarà definida (a menys que parlem en el sentit de les distribucions (Schwartz - 1969)) i per a això efectuem la integració a partir de $\tau = 0^+$.

L'expressió (7) es coneix amb el nom de teorema de Duhamel (Carslaw i Jaeger - 1947), encara que el nom es reserva per a alguns tipus concret de geometries que donen una expressió per a la funció $h_k (t)$.

6.1.1.2.- EQUACIÓ INTEGRODIFERENCIAL.

Això ens permet de partir de l'equació de balanç de matèria a la superfície de l'elèctrode (V-10) i tenir una equació integrodiferencial que ens relacioni les $c_k (r = r_{\Sigma}, t)$ i les $\Gamma_k(t)$ i llurs derivades i que amb la relació de reversibilitat electroquímica (V-2) i de les isoterms (V-3) ens donen un sistema tancat d'equacions per a trobar aquestes funcions.

L'equació integrodiferencial que s'obtindrà pel cas general és