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 ELECTRÒDICS.

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

BARCELONA, març del 1985

$$Q(t) = Q(t=0) + (-1)^{\delta_{k,R}} \, n \mp A \left\{ \Gamma_k(t) - \Gamma_k(0^+) - D_k \int_0^t [\, c_k^* - c_k(r=r_\Sigma, \tau) \, h_k(t-\tau) \, d\tau \right\} \qquad (11)$$

on $Q(t = 0)$ és el terme associat a la transferència de càrrega inicial que té lloc de forma instantànea per a reajustar les concentracions superficials a què verifiquin les hipòtesis considerades.

El terme integral el podrem eliminar mitjançant l'equació integral per a c_k $(r = r_\Sigma , \tau)$ trobada per a cada cas concret.

L'equació (11) és pel cas d'elèctrodes estacionaris, ja que pel cas d'àrea variable s'ha de tenir en compte el canvi de variables associat amb l'expressió de l'elèctrode, per tant ja la deduirem pel cas del dme.

6.2.- TIPUS D'INTERFÍCIES ELECTRÒDIQUES.

Ara, ens particularitzarem en els casos ja tractats en el darrer capítol, i per a aquests casos, trobarem l'equació integrodiferencial, l'equació per a la càrrega i per a la intensitat.

6.2.1.- ELÈCTRODE PLA ESTACIONARI.

Per a aquest cas, la funció h_k (t) és (V-26)

$$h_k(t) = \frac{1}{\sqrt{D_k \pi t}} \qquad (12)$$

6.2.1.1.- EQUACIÓ INTEGRODIFERENCIAL.

L'equació integrodiferencial (8), per a aquest cas, s'escriurà

$$\sum_{k=R,I} \sqrt{\frac{D_k}{\pi}} \left\{ \left[c_k^* - c_k(0,0^+) \right] \frac{1}{\sqrt{t}} - \int_{0^+}^{t} \frac{c_k'(0,\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\} = \Gamma_t'(t) \tag{13}$$

on hem considerat A(t) constant, ja que es tracta d'un elèctrode estacionari.

Amb la notació introduïda pel cas pla, podem posar l'equació integrodiferencial (13) en forma adimensional

$$2\,\theta_t'(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \left[(1+\varepsilon) - \varphi(0^+) \right] - \int_{0^+}^{\tau} \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}} d\mu \tag{14}$$

on $\varphi(0^+)$ dependrà de la condició inicial $\theta_t(0)$ (V-15), segons la isoterma considerada, i pel cas sense adsorció valdrà

$$\varphi(0^+) = \varphi(\tau) = (1+\varepsilon) \tag{15}$$

d'on es veu que per a aquest cas (12) es satisfà automàticament.

6.2.1.2.- EQUACIÓ PER A LA INTENSITAT.

Pel que respecte a l'equació per a la intensitat del procés, escollint-ne el cas k = R, tenim que (9) es tradueix en

$$i(t) = nFA \left\{ -\Gamma_R'(t) + \left[c_R^* - c_R(x=0,0^+) \right] \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} - \sqrt{\frac{D_R}{\pi}} \int_{0^+}^{t} \frac{c_R'(x=0,\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\} \tag{16}$$

que expressada en forma adimensional esdevindrà

$$i(\tau) = nFA \frac{C_R^* \sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi t_m}} \left\{ -2\,\theta_R'(\tau) - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left[1 - f(0^+)\right] + \right.$$

$$\left. + \int_{0^+}^{\tau} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\, d\mu \right\} \qquad (17)$$

on el terme factor comun té dimensions d'intensitat, i no és més que la intensitat en el límit de difusió per a un elèctrode pla, trobada per primer cop per F.G. Cottrell (1902) i que porta el seu nom. especificada en el temps $t = t_m$. Aleshores definim la següent magnitud

$$i_d(t_m) \equiv \frac{nFA\sqrt{D_R}\; C_R^*}{\sqrt{\pi t_m}} \qquad (18)$$

com la magnitud que ens fa adimensional la funció intensitat

$$\gamma(\tau) \equiv \frac{i(\tau)}{i_d(t_m)} \qquad (19)$$

Aleshores, l'equació (17) s'escriurà

$$\gamma(\tau) = -2\,\theta_R'(\tau) + \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left(1 - f(0^+)\right) - \int_{0^+}^{\tau} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\, d\mu \qquad (20)$$

d'on el terme integral que hi apareix, es pot eliminar a partir de l'equació integrodiferencial (14)

$$\int_{0^+}^{\tau} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\, d\mu = \frac{1}{1+\delta}\left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left[(1+\varepsilon) - \varphi(0^+)\right] - 2\,\theta_t'(\tau) \right\} \qquad (21)$$

Aleshores, l'equació per a la intensitat esdevé

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta}\left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}}(\delta-\varepsilon) + 2\left[\theta_I'(\tau) - \delta\,\theta_R'(\tau)\right] \right\} \qquad (22)$$

6.2.1.3.- EQUACIÓ PER A LA CÀRREGA TOTAL.

Anàlogament, si agafem l'equació (11) per a la càrrega total bescanviada en el procés, pel cas k = R, tindrem

$$Q(t) = Q(0) - nFA \left\{ \Gamma_R(t) - \Gamma_R(0^+) - \right.$$
$$\left. - \sqrt{\frac{D_R}{\pi}} \int_0^t \frac{[c_R^* - c_R(x=0,\tau)]}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\} \quad (23)$$

on, en forma adimensional, s'escriurà

$$Q(\tau) = Q(0) - 2nFAc_R^* \sqrt{\frac{D_R t_m}{\pi}} \left\{ \theta_R(\tau) - \right.$$
$$\left. - \theta_R(0^+) - \sqrt{\tau} + \frac{1}{2} \int_0^\tau \frac{f(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}} d\mu \right\} \quad (24)$$

i com abans, el terme factor comú té dimensions de càrrega i no és més que l'equació de Cottrell integrada fins a $t = t_m$, per tant, farem servir la següent definició

$$Q_m(t_m) \equiv nFAc_R^* \cdot 2 \sqrt{\frac{D_R t_m}{\pi}} \quad (25)$$

com a magnitud que ens fa adimensional la càrrega

$$\Sigma(\tau) \equiv \frac{Q(\tau)}{Q_m(t_m)} \quad (26)$$

resultant que l'expressió per a la càrrega total bescanviada durant el procés en forma adimensional és

$$\Sigma(\tau) - \Sigma(0) = \sqrt{\tau} - \left\{ \theta_R(\tau) - \theta_R(0^+) \right\}$$
$$- \frac{1}{2} \int_0^\tau \frac{f(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}} d\mu \quad (27)$$

on el terme integral que surt a la darrera equació es pot eliminar a partir de l'equació integral (V-41)

$$\int_0^{\tau} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu = \frac{1}{1+\delta}\left\{ (1+\varepsilon)\sqrt{\tau} - \left[\Theta_t(\tau) - \Theta_t(0^+)\right]\right\} \qquad (28)$$

resultant

$$\Sigma(\tau) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta}\left\{ \sqrt{\tau}\,(\delta-\varepsilon) + \left[\Theta_P(\tau) - \Theta_P(0^+)\right] - \delta\left[\Theta_R(\tau) - \Theta_R(0^+)\right]\right\} \qquad (29)$$

6.2.1.4.- RESTRICCIÓ A UN TIPUS PARTICULAR D'ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

Si considerem el cas particular d'isotermes d'adsorció (V-5) en que la relació de reversibilitat electroquímica es mantenia (V-6), podem posar les expressions per a la intensitat(22) i per a la càrrega total (29) en forma més compacta. Per això definim els següents paràmetres adimensionals

$$\beta_K \equiv c_R^{*}\, K_K \qquad (30)$$

on K_k és el coeficient d'adsorció definit a (V-3) i (V-5), i

$$\beta \equiv \frac{1}{\gamma}\,\frac{K_P}{K_R} = \frac{1}{\gamma}\,\frac{\beta_P}{\beta_R} \qquad (31)$$

on de la relació de reversibilitat electroquímica (V-6) podrem escriure

$$\Theta_P(\tau) = K\,\Theta_R(\tau) \qquad (32)$$

on

$$\mathcal{K} \equiv \beta\delta \tag{33}$$

Aleshores, en funció de $\Theta_t(\tau)$, l'expressió (22) per a la intensitat esdevindrà

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta}\left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}}(\delta-\varepsilon) + 2\left[\frac{\mathcal{K}-\delta}{1+\mathcal{K}}\right]\Theta_t'(\tau)\right\} \tag{34}$$

i l'equació per a la càrrega (29), s'escriurà

$$\Sigma(\tau) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta}\left\{\sqrt{\tau}(\delta-\varepsilon) + \left[\frac{\mathcal{K}-\delta}{1+\mathcal{K}}\right]\left(\Theta_t(\tau)-\Theta_t(0)\right)\right\} \tag{35}$$

6.2.2.- ELÈCTRODE ESFÈRIC ESTACIONARI.

Per a aquest cas, la funció $h_K(t)$ és (V-52)

$$h_K(t) = \frac{1}{\sqrt{D_K \pi t}} + \frac{1}{r_0} \tag{36}$$

6.2.2.1.- EQUACIÓ INTEGRODIFERENCIAL.

Per a aquest cas, l'equació integrodiferencial s'escriurà

$$\sum_{K=R,P} D_K \left\{ \left[c_K^* - c_K(r_0, 0+)\right]\left(\frac{1}{\sqrt{D_K\pi t}} + \frac{1}{r_0}\right) - \right.$$
$$\left. - \int_{0^+}^{t} c_K'(r_0,\tau)\left[\frac{1}{\sqrt{\pi D_K}}\cdot\frac{1}{\sqrt{t-\tau}} + \frac{1}{r_0}\right]d\tau \right\} = \Gamma_t'(t) \tag{37}$$

que amb la notació usual per a posar-la de forma adimensional, ens donarà

$$2\,\Theta_t'(t) = \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left[(1+\varepsilon)-\varphi(0^+)\right] - \int_{0^+}^{\tau}\frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu$$
$$+\frac{2}{\rho_0}\left\{(1+\gamma\varepsilon)-\left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta}\right)\left[\varphi(0^+)+\int_{0^+}^{\tau}\varphi'(\mu)\,d\mu\right]\right\} \tag{38}$$

on el darrer terme és fàcilment integrable, quedant així la següent equació integrodiferencial

$$2\,\Theta_t'(t) = \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left[(1+\varepsilon)-\varphi(0^+)\right] - \int_{0^+}^{\tau}\frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu$$
$$+\frac{2}{\rho_0}\left\{(1+\gamma\varepsilon)-\left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta}\right)\varphi(\tau)\right\} \tag{39}$$

Pel cas sense adsorció i amb els coeficients de difusió iguals ($\gamma = 1$), la solució per a $\varphi(\tau)$ (V-57) és la solució de l'equació (39), com era d'esperar.

6.2.2.2.- EQUACIÓ PER A LA INTENSITAT.

Per a trobar l'equació per a la intensitat, partim de (9) amb k = R.

$$i(t) = nFA\left\{-\Gamma_R'(t) + \left[c_R(r_0,0^+)\right]\sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} - \right.$$
$$\left. -\sqrt{\frac{D_R}{\pi}}\int_{0^+}^{t}\frac{c_R'(r_0,\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau + \frac{D_R}{r_0}\left[c_R^* - c_R(r_0,t)\right]\right\} \tag{40}$$

on ja hem efectuat la integració del darrer terme, i que expressada en forma adimensional esdevindrà

$$i(\tau) = nFA\,\frac{c_R^*\sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi t_m}}\left\{-2\,\Theta_R'(\tau) + \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left[1-f(0^+)\right] - \right.$$
$$\left. -\int_{0^+}^{\tau}\frac{f'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu + \frac{2}{\rho_0}\left[1-f(\tau)\right]\right\} \tag{41}$$

i fent servir l'equació de Cottrell (18) per a fer adimensional la intensitat (a l'igual que el cas pla), l'equació (41) s'escriurà

$$\gamma(\tau) = -2\theta_R'(\tau) + \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left[1 - f(0^+)\right] - \int_{0^+}^{\tau} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu + \frac{2}{\rho_0}\left[1 - f(\tau)\right] \qquad (42)$$

d'on el terme integral que apareix, es pot eliminar a partir de l' equació integrodiferencial (39)

$$\int_{0^+}^{\tau} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu = \frac{1}{1+\delta}\left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}}\left[(1+\varepsilon) - \varphi(0^+)\right] - 2\theta_t'(\tau) + \frac{2}{\rho_0}\left[(1+\gamma\varepsilon) - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta}\right)\varphi(\tau)\right]\right\} \qquad (43)$$

d'on resulta la següent equació per a la intensitat

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta}\left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}}(\delta-\varepsilon) + 2\left[\theta_P'(\tau) - \delta\,\theta_R'(\tau)\right] + \frac{2}{\rho_0}\left[(\delta-\gamma\varepsilon) + \frac{\delta(\gamma-1)}{(1+\delta)}\varphi(\tau)\right]\right\} \qquad (44)$$

6.2.2.3.- EQUACIÓ PER A LA CÀRREGA TOTAL.

Anàlogament, si agafem l'equació per a la càrrega total bescanviada en el procés, pel cas k = R, tindrem

$$Q(t) = Q(0) - nFA\left\{ \Gamma_R(t) - \Gamma_R(0^+) - \sqrt{\frac{D_R}{\pi}}\int_0^t \frac{[C_R^* - C_R(r_0,\tau)]}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau - \frac{D_R}{r_0}\int_0^t [C_R^* - C_R(r_0,\tau)]\,d\tau \right\} \qquad (45)$$

on, en forma adimensional, s'escriurà

$$Q(\tau) = Q(0) - 2nFAc_R^* \sqrt{\frac{D_R t_m}{\pi}} \left\{ \theta_R(t) - \theta_R(0^+) - \sqrt{\tau} + \frac{1}{2}\int_0^{\tau} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu + \frac{1}{\rho_0}\left[\tau - \int_0^{\tau} f(\mu)\,d\mu\right] \right\} \tag{46}$$

i com en el cas pla, fem adimensional la càrrega mitjançant l'equació de Cottrell (18) de forma integrada fins a $t = t_m$. Aleshores

$$\Sigma(\tau) - \Sigma(0) = \sqrt{\tau} - \left[\theta_R(t) - \theta_R(0^+)\right] + \sqrt{\tau} - \frac{1}{2}\int_0^{\tau} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu + \frac{1}{\rho_0}\left\{\tau - \int_0^{\tau} f(\mu)\,d\mu\right\} \tag{47}$$

Ara podem fer servir l'equació integral (V-55) per a eliminar un dels dos termes integrals que surten a (47). Eliminarem el primer que és més complexe

$$\frac{1}{2}\int_0^{\tau} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\,d\mu = \frac{1}{1+\delta}\left\{(1+\varepsilon)\sqrt{\tau} - \left[\theta_t(\tau) - \theta_t(0)\right] + \frac{1}{\rho_0}\left[(1+\gamma\varepsilon)\tau - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta}\right)\int_0^{\tau} \varphi(\mu)\,d\mu\right]\right\} \tag{48}$$

i tindrem

$$\Sigma(\tau) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta}\left\{\sqrt{\tau}(\delta-\varepsilon) + \left[\theta_\ell(\tau) - \theta_\ell(0^+)\right] - \delta\left[\theta_R(\tau) - \theta_R(0^+)\right] + \frac{1}{\rho_0}\left[(\delta-\gamma\varepsilon)\tau + \frac{\delta(\gamma-1)}{1+\delta}\int_0^{\tau} \varphi(\mu)\,d\mu\right]\right\} \tag{49}$$

6.2.2.4.- RESTRICCIÓ A UN TIPUS PARTICULAR D'ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

Pel cas particular d'isotermes d'adsorció del tipus (V-5), les equacions (44) per a la intensitat i (49) per a la càrrega total es simplifiquen, esdevenint

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\delta-\varepsilon) + 2 \left[\frac{\mathcal{K}-\delta}{1+\mathcal{K}} \right] \Theta_t'(\tau) + \right.$$
$$\left. + \frac{2}{\rho_0} \left[(\delta-\gamma\varepsilon) + \frac{\delta(\gamma-1)}{(1+\delta)} \varphi(\tau) \right] \right\} \qquad (50)$$

$$\Sigma(\tau) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \sqrt{\tau} (\delta-\varepsilon) + \left(\frac{\mathcal{K}-\delta}{1+\mathcal{K}} \right) [\Theta_t(\tau) - \Theta_t(0)] \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\rho_0} \left[(\delta-\gamma\varepsilon)\tau + \frac{\delta(\gamma-1)}{1+\delta} \int_0^\tau \varphi(\mu)\, d\mu \right] \right\} \qquad (51)$$

Si comparem aquestes expressions amb les del cas pla, veiem que tenen els dos primers termes idèntics, apareixentun altre terme en el cas esfèric, inversament proporcional al radi de l'elèctrode, ρ_0 , i que pel cas perticular d'igualtat de coeficients de difusió ($\gamma = 1$) dóna un terme de correcció constant a la intensitat.

6.2.2.5.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, $\Theta_t(\tau) = 0$, i amb els coeficients de difusió iguals ($\gamma = 1$), les equacions darreres tenen una expressió molt senzilla

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} (\delta-\varepsilon) \left\{ \frac{1}{\sqrt{\tau}} + \frac{2}{\rho_0} \right\} \qquad (52)$$

i

$$\Sigma(\tau) = \frac{1}{1+\delta}(\delta-\varepsilon)\left\{\sqrt{\tau} + \frac{\tau}{\rho_0}\right\} \qquad (53)$$

que en el límit de difusió ($\delta \to \infty$) es tradueixen en les ben conegudes equacions per a la intensitat i càrrega total del procés en el cas esfèric, que no són més que les que apareixen en el cas pla (equació de Cottrell) amb una correcció deguda a l'esfericitat de l'elèctrode

$$\lim_{\delta \to \infty} \gamma(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\tau}} + \frac{\tau}{\rho_0} \qquad (54)$$

$$\lim_{\delta \to \infty} \Sigma(\tau) = \sqrt{\tau} + \frac{\tau}{\rho_0} \qquad (55)$$

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

Per a aquest cas, la funció $h_r(y)$ amb les variables que tenen en compte l'expansió de l'elèctrode, és (V-74)

$$h_r(y) = \sqrt{\frac{7}{3D_r}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi y}} \qquad (56)$$

6.2.3.1.- EQUACIÓ INTEGRODIFERENCIAL.

Per a aquest cas, l'equació integrodiferencial (8), tenint en compte la variació de l'àrea de l'elèctrode amb el temps i el canvi de variables emprat, s'escriurà

$$\sum_{r=R,P} \sqrt{\frac{7D_r}{3\pi}} \left\{ [c_r^* - c_r(z=0,0^+)] \frac{1}{\sqrt{y}} - \int_{0^+}^{y} \frac{c_r'(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}} d\lambda \right\} = \frac{1}{3} y^{-5/7} \left\{ 7y\Gamma_t'(y) + 2\Gamma_t(y) \right\} \qquad (57)$$

on pendrem c_k (z= 0, 0^+) = 0, ja que a t = 0 (y = 0) encara no s' ha format l'elèctrode i per tant $\Theta_t(0)$ = 0, essent aquesta l' única solució compatible amb la verificació instantànea de les isotermes d'adsorció (V-3) i de la hipòtesis de reversibilitat electroquímica (V-2).

Amb la notació introduïda pel cas del pla en expansió, podrem escriure l'equació integrodiferencial (57) en forma adimensional

$$\frac{2}{7}\left\{ 7\lambda\,\Theta_t'(\lambda) + 2\Theta_t(\lambda) \right\} = (1+\varepsilon)\,\lambda^{3/14} - \lambda^{5/7}\int_{0^+}^{\lambda} \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\,d\mu \qquad (58)$$

Pel cas sense adsorció, en què la solució per a la funció $\varphi(\lambda)$ és una constant (V-84), sembla que hi hagi una contradicció a l'equació integrodiferencial, però aquesta contradicció és aparent i sorgeix pel fet d'haver agafat f(0^+) = 0, quan en aquest cas hauria de valdre una constant

$$f(0^+) = \frac{1}{1+\delta} \qquad (59)$$

que és la que falta a l'expressió (58). De fet aquest cas és delicat ja que f(0^+) ha de valdre zero, com ja hem comentat, però automàticament ha de passar a valdre el valor constant (59), això es pot arreglar matemàticament dient que la funció $\varphi(\lambda)$, pel cas sense adsorció, val

$$\varphi(\lambda) = (1+\varepsilon)\;H(\lambda) \qquad (60)$$

on H(λ) és la funció pas de Heaviside (Schwartz - 1969) i la integració a (58) va de 0 a λ , no de 0^+ a λ , aleshores a zero tenim una funció discontínua que es pot derivar en el sentit de les distribucions (Schwartz - 1969)

$$\varphi'(\lambda) = (1+\varepsilon)\,\delta_D(\lambda) \qquad (61)$$

on δ_D és la "funció" delta de Dirac, que verifica les següents propietats

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_D(x)\,dx = 1 \qquad (62)$$

$$\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} f(x)\,\delta_D(x-a)\,dx = f(a) \quad \forall \varepsilon>0 \qquad (63)$$

Amb aquestes consideracions podem eliminar el + del límit d'integració inferior a (58), tenint present que la funció $\varphi(\lambda)$ valdrà zero per a tot $\lambda \leq 0$, és a dir, serà del tipus (60)

$$\varphi(\lambda) \equiv \varphi(\lambda)\,H(\lambda) \qquad (64)$$

i així, l'equació integrodiferencial (58) ens quedarà

$$\frac{2}{7}\left\{ 7\lambda\,\Theta_t'(\lambda) + 2\,\Theta_t(\lambda) \right\} = (1+\varepsilon)\,\lambda^{3/14} - \lambda^{5/7}\int_0^{\lambda} \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\,d\mu \qquad (65)$$

6.2.3.2.- EQUACIÓ PER A LA INTENSITAT.

Per a trobar l'equació per a la intensitat, partim de (9) amb k = R, però expressada en les variables (V-71) que tenen en compte l'expansió de l'elèctrode, particularitzant-nos en el cas k = R, i tenint en compte la variació de l'àrea de l'elèctrode

$$i(y) = nF4\pi a^2 \left\{ \sqrt{\frac{7D_R}{3\pi}}\, y^{4/7} \left[\frac{C_R^*}{\sqrt{y}} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \int_0^y \frac{C_r'(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}}\, d\lambda \right] - \frac{1}{3}\, y^{-1/7} \left[7y\Gamma_R'(y) + 2\Gamma_R(y) \right] \right\} \quad (66)$$

que en forma adimensional, s'escriurà

$$i(\lambda) = 4\pi a^2 \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, nF \sqrt{D_R}\, C_R^*\, t_m^{1/6} \left\{ \lambda^{1/14} - \right.$$

$$\left. - \lambda^{4/7} \int_0^\lambda \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu - \frac{2}{7}\lambda^{-1/7} \left[7\lambda\theta_R'(\lambda) + 2\theta_R(\lambda) \right] \right\} \quad (67)$$

on el terme factor comun tê dimensions d'intensitat, i no ês mês que la ben coneguda equació d'Ilkovič (1934,1938) que ens dóna la intensitat del procés en el límit de difusió ($\delta \to \infty$) per a un elèctrode pla en expansió, a $t = t_m$. Això em porta a definir la següent magnitud

$$i_d(t_m) \equiv 4\pi a^2 \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, nF \sqrt{D_R}\, C_R^*\, t_m^{1/6} \quad (68)$$

que em permetrà fer adimensional la intensitat

$$\chi(\lambda) \equiv \frac{i(\lambda)}{i_d(t_m)} \quad (69)$$

Aleshores, (67) s'escriurà

$$\chi(\lambda) = \lambda^{1/14} - \lambda^{4/7} \int_0^\lambda \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu -$$

$$- \frac{2}{7}\lambda^{-1/7} \left[7\lambda\theta_R'(\lambda) + 2\theta_R(\lambda) \right] \quad (70)$$

Per a eliminar el terme integral que surt a (70) fem ús de l'equació integrodiferencial (65)

$$\lambda^{4/7} \int_0^{\lambda} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (1+\varepsilon)\, \lambda^{1/14} - \right.$$

$$\left. - \frac{2}{7} \lambda^{-1/7} \left[7\lambda\, \theta_t'(\lambda) + 2\theta_t(\lambda) \right] \right\} \qquad (71)$$

d'on resultarà la següent equació per a la intensitat

$$y(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\, \lambda^{1/14} + \frac{2}{7} \lambda^{-1/7} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left[\left\{ 7\lambda\theta_P'(\lambda) + 2\theta_P(\lambda) \right\} - \delta \left\{ 7\lambda\theta_R'(\lambda) + 2\theta_R(\lambda) \right\} \right] \right\} \qquad (72)$$

que en termes de la variable temporal adimensional τ (V-82) s'escriu

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

$$\left. \cdot \left[\left\{ 3\tau\theta_P'(\tau) + 2\theta_P(\tau) \right\} - \delta \left\{ 3\tau\theta_R'(\tau) + 2\theta_R(\tau) \right\} \right] \right\} \qquad (73)$$

6.2.3.3.- EQUACIÓ PER A LA CÀRREGA.

Si volem trobar la càrrega, no podrem fer servir l'expressió general (11), ja que és per a elèctrodes estacionaris, i haurem de partir de l'equació general (9) per a la intensitat, particularitzada per k = R, per exemple, i fer servir la definició de càrrega (10)

$$Q(t) = nF \left\{ - A(t)\, \Gamma_R(t) + \right.$$

$$\left. + D_R \int_0^t A(\tau) \left(\frac{\partial c_R(x,\tau)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau \right\} \qquad (74)$$

on el terme integral , aprofitant el canvi de variables (V-71) que té en compte l'expansió de l'àrea, se simplifica, quedant l'expressió (74) com

$$Q(y) = nF\, 4\pi a^2 \left\{ - y^{2/7}\, \Gamma_R(y) + \right.$$

$$\left. + D_R \int_0^y \left(\frac{\partial c_R(z,\lambda)}{\partial z} \right)_{z=0} d\lambda \right\} \qquad (75)$$

i ara podem aprofitar l'expressió general (5), particularitzada al nostre cas, arribant a

$$Q(y) = nF\, 4\pi a^2 \left\{ - y^{2/7}\, \Gamma_R(y) + \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{7 D_R}{3\pi}} \int_0^y \frac{c_R^* - c_R(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}}\, d\lambda \right\} \qquad (76)$$

que en forma adimensional s'escriurà

$$Q(\lambda) = \frac{6}{7}\, 4\pi a^2 \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, nF \sqrt{D_R}\, c_R^*\, t_m^{7/6} \, .$$

$$\left\{ - \lambda^{2/7}\, \theta_R(\lambda) + \lambda^{1/2} - \frac{1}{2} \int_0^\lambda \frac{f(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu \right\} \qquad (77)$$

i com abans, el terme factor comú té dimensions de càrrega i no és més que l'equació integrada d'Ilkovič (68) fins a $t = t_m$, per tant, és lògic fer servir la següent definició

$$Q_m(t_m) \equiv \frac{6}{7}\, 4\pi a^2 \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, nF \sqrt{D_R}\, c_R^*\, t_m^{7/6} \qquad (78)$$

com a magnitud que ens farà adimensional la càrrega

$$\Sigma(\lambda) \equiv \frac{Q(\lambda)}{Q_m(t_m)} \qquad (79)$$

amb la qual cosa, l'equació de la càrrega total bescanviada durant el procés, fins a $t = t_m$, en forma adimensional, s'escriurà

$$\Sigma(\lambda) = \lambda^{1/2} - \frac{1}{2}\int_0^{\lambda} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu - \lambda^{2/7}\, \theta_R(\lambda) \qquad (80)$$

on el terme integral el podrem eliminar a partir de l'equació integral (V-83)

$$\frac{1}{2}\int_0^{\lambda} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu = \frac{\lambda^{2/7}}{(1+\delta)} \left\{ (1+\varepsilon)\, \lambda^{3/14} - \theta_t(\lambda) \right\} \qquad (81)$$

resultant

$$\Sigma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\, \lambda^{1/2} + \lambda^{2/7} \left[\theta_\ell(\lambda) - \delta\, \theta_R(\lambda) \right] \right\} \qquad (82)$$

que en termes de la variable adimensional τ, s'expressarà

$$\Sigma(\tau) = \frac{\tau}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\, \tau^{1/6} + \tau^{-1/3} \left[\theta_\ell(\tau) - \delta\, \theta_R(\tau) \right] \right\} \qquad (83)$$

6.2.3.4.- RESTRICCIÓ A UN TIPUS PARTICULAR D' ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

Pel cas particular d'isotermes d'adsorció del tipus (V-5), les equacions (73) per a la intensitat i (83) per a la càrrega total es simplifiquen, esdevenint

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\, \tau^{1/6} + \frac{2}{7} \left(\frac{K-\delta}{1+K} \right) \tau^{-4/3} \cdot \left[3\tau\, \theta_t'(\tau) + 2\theta_t(\tau) \right] \right\} \qquad (84)$$

i

$$\Sigma(\tau) = \frac{\tau}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\, \tau^{1/6} + \left(\frac{K-\delta}{1+K}\right) \tau^{-1/3}\, \theta_t(\tau) \right\} \quad (85)$$

6.2.3.5.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, aquestes expressions esdevenen

$$y(\tau) = \frac{1}{1+\delta} (\delta-\varepsilon)\, \tau^{1/6} \quad (86)$$

$$\Sigma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} (\delta-\varepsilon)\, \tau^{7/6} \quad (87)$$

que en el límit de difusió ($\delta \to \infty$) es tradueixen en les ben conegudes equacions d'Ilkovič (68)

$$\lim_{\delta \to \infty} y(\tau) = \tau^{1/6} \quad (88)$$

$$\lim_{\delta \to \infty} \Sigma(\tau) = \tau^{7/6} \quad (89)$$

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

Per a aquest cas, la funció $h_k(y)$, amb el mateix tipus de variables emprades en el model d'Ilkovič de pla en expansió, té la següent expressió general (V-109)

$$h_r(y) = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_r y}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i\, J_r^{i}(y) \right\} \quad (90)$$

i amb una primera correcció de l'esfericitat, segons el desenvolupament de Levich (1962), que és equivalent al model de Koutecký (1953) per i = 1, la funció h_x (y) pren la forma

$$h_r(y) = \sqrt{\frac{7}{3D_r}}\ \frac{1}{\sqrt{\pi y}} + \frac{16}{11}\ \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\ \frac{\Gamma(15/14)}{\Gamma(11/7)}\ y^{-3/7} \qquad (91)$$

6.2.4.1.- EQUACIÓ INTEGRODIFERENCIAL.

L'equació integrodiferencial (8) amb les mateixes consideracions que pel model d'Ilkovič, s'expressarà

$$\sum_{r=R,P} \sqrt{\frac{7D_r}{3\pi}} \left\{ c_r^* \frac{1}{\sqrt{y}} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \zeta_r^i(y) \right] - \right.$$
$$\left. - \int_0^y \frac{c_r'(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \zeta_r^i(y-\lambda) \right] d\lambda \right\} =$$
$$= \frac{1}{3} y^{-5/7} \left\{ 7y\, \Gamma_t'(y) + 2\, \Gamma_t(y) \right\} \qquad (92)$$

si emprem l'equació (90), o bé, en el cas de només considerar la primera correcció a l'esfericitat (91), tindrem

$$\sum_{r=R,P} \left\{ \sqrt{\frac{7D_r}{3\pi}} \left[\frac{c_r^*}{\sqrt{y}} - \int_0^y \frac{c_r'(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}} d\lambda \right] + \right.$$
$$\left. + \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\ \alpha_1 \frac{D_r}{a} \left[c_r^* y^{-3/7} - \int_0^y \frac{c_r'(0,\lambda)}{(y-\lambda)^{3/7}} d\lambda \right] \right\} =$$
$$= \frac{1}{3} y^{-5/7} \left\{ 7y\, \Gamma_t'(y) + 2\, \Gamma_t(y) \right\} \qquad (93)$$

Amb la notació introduïda pels dos models de tractar el dme, podrem escriure ambdues equacions integrodiferencials en forma adimensional

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

$$= \sum_{k=R,T} \left\{ \varepsilon^{(1-\delta_{k,R})}\, \lambda^{3/14} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\gamma^{(1-\delta_{k,R})} \cdot \zeta \cdot \lambda^{1/14} \right)^i \right] - \right.$$

$$\left. - \delta^{(1-\delta_{k,R})}\, \lambda^{5/7} \int_0^{\lambda} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\gamma^{(1-\delta_{k,R})} \cdot \zeta \cdot (\lambda-\mu)^{1/14} \right)^i \right] d\mu \right\} \tag{94}$$

pel cas general, i explicitant la primera correcció a l'esfericitat

$$\frac{2}{7}\left\{ 7\lambda\,\theta_t'(\lambda) + 2\theta_t(\lambda) \right\} = (1+\varepsilon)\,\lambda^{3/14} -$$

$$- \lambda^{5/7} \int_0^{\lambda} \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu + \frac{2}{\rho m} \sqrt{\frac{3}{7\pi}}\, \alpha_1 \left\{ \right.$$

$$\left. (1+\gamma\varepsilon)\,\lambda^{2/7} - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta} \right) \lambda^{5/7} \int_0^{\lambda} \frac{\varphi'(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}}\, d\mu \right\} \tag{95}$$

6.2.4.1.1.- MODEL DE KOUTECKÝ.

6.2.4.1.1.1.- EQUACIÓ PER A LA INTENSITAT.

Per a trobar l'equació per a la intensitat, partim de (9) pel cas k = R, i amb els mateixos comentaris que fèiem en el model d'Ilkovič, arribem a

$$i(y) = nF\,4\pi a^2 \left\{ \sqrt{\frac{7D_R}{3\pi}}\; y^{4/7} \left[\frac{c_R^*}{\sqrt{y}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i\, \zeta_R^i(y) \right\} - \right. \right.$$

$$\left. - \int_0^{y} \frac{c_R'(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i\, \zeta_R^i(y-\lambda) \right] d\lambda \right] -$$

$$- \frac{1}{3} y^{-1/7} \left[7y \Gamma_R'(y) + 2 \Gamma_R(y) \right] \Big\} \qquad (96)$$

que en forma adimensional, s'escriurà

$$i(\lambda) = 4\pi a^2 \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, nF \sqrt{D_R}\, C_R^* \, t_m^{1/6} \cdot \Big\{$$

$$\lambda^{1/14} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\zeta \lambda^{1/14} \right)^i \right] -$$

$$- \lambda^{4/7} \int_0^{\lambda} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda - \mu}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\zeta (\lambda - \mu)^{1/14} \right]^i \right\} d\mu -$$

$$- \frac{2}{7} \lambda^{-1/7} \left[7\lambda \Theta_R'(\lambda) + 2\Theta_R(\lambda) \right] \Big\} \qquad (97)$$

on el terme factor comú té dimensions d'intensitat, i com en el model d'Ilkovič, és la ben coneguda equació d'Ilkovič (68) per a la intensitat límit de difusió a $t = t_m$. Aleshores, amb les mateixes definicions que en el model d'Ilkovič de pla en expansió, l'equació per a la intensitat del procés en forma adimensional s'escriurà

$$\chi(\lambda) = \lambda^{1/14} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\zeta \lambda^{1/14} \right)^i \right\} -$$

$$- \lambda^{4/7} \int_0^{\lambda} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda - \mu}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\zeta (\lambda - \mu)^{1/14} \right]^i \right\} d\mu -$$

$$- \frac{2}{7} \lambda^{-1/7} \left\{ 7\lambda \Theta_R'(\lambda) + 2\Theta_R(\lambda) \right\} \qquad (98)$$

Per a poder eliminar el terme integral que apareix a l'equació (98), haurem d'emprar l'equació integrodiferencial, però en aquest cas, degut al terme $\gamma^{(1-\delta_{r,R})}$ que apareix dins de la sèrie de potències, no es podrà portar a terme l'eliminació del terme. Per tant, ens restringirem al cas particular en què els coeficients de difusió siguin iguals ($\gamma = 1$) per a poder escriure l'equació per a la intensitat en una forma més compacta. Per a aquest cas, l'equació integrodiferencial (94) esdevé

$$\frac{2}{7}\left\{ 7\lambda\,\theta_t'(\lambda) + 2\theta_t(\lambda) \right\} = (1+\varepsilon)\,\lambda^{3/14}\left\{\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\zeta\lambda^{1/14}\right]^i\right\} - \lambda^{5/7}\int_0^{\lambda} \frac{\varphi'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\left\{\sum_{i=0}^{\infty}\alpha_i\left[\zeta(\lambda-\mu)^{1/14}\right]^i\right\}d\mu \tag{99}$$

Aleshores, de (99) podem aillar el terme integral que apareix a (98)

$$\lambda^{4/7}\int_0^{\lambda}\frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\left\{\sum_{i=0}^{\infty}\alpha_i\left[\zeta(\lambda-\mu)^{1/14}\right]^i\right\}d\mu = \frac{1}{1+\delta}\left\{(1+\varepsilon)\lambda^{1/14}\left[\sum_{i=0}^{\infty}\alpha_i\left(\zeta\lambda^{1/14}\right)^i\right] - \frac{2}{7}\lambda^{-1/7}\left[7\lambda\,\theta_t'(\lambda)+2\theta_t(\lambda)\right]\right\} \tag{100}$$

d'on resultarà la següent equació per a la intensitat

$$y(\lambda) = \frac{1}{1+\delta}\left\{(\delta-\varepsilon)\lambda^{1/14}\left[\sum_{i=0}^{\infty}\alpha_i\left(\zeta\lambda^{1/14}\right)^i\right] + \frac{2}{7}\lambda^{-1/7}\left[\left\{7\lambda\,\theta_\ell'(\lambda)+2\theta_\ell(\lambda)\right\} - \delta\left\{7\lambda\,\theta_R'(\lambda)+2\theta_R(\lambda)\right\}\right]\right\} \tag{101}$$

on veiem que és formalment equivalent a l'equació (72) pel model d'Ilkovič amb una correcció al terme $\lambda^{1/14}$(propiament degut al transport).

Una equació equivalent a (101) en termes de la variable temporal adimensional τ , serà

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

$$\left. + \frac{2}{7} \tau^{-1/3} \left[\left\{ 3\tau\Theta_P'(\tau) + 2\Theta_P(\tau) \right\} - \delta \left\{ 3\tau\Theta_R'(\tau) + 2\Theta_R(\tau) \right\} \right] \right\} \qquad (102)$$

6.2.4.1.1.2.- EQUACIÓ PER A LA CÀRREGA TOTAL.

Per a buscar la càrrega, seguint els comentaris fets en el cas del model d'Ilkovič de pla en expansió, i particularitzant-nos en el cas de coeficients de difusió iguals (γ = 1), haurem de partir de l'equació general pel dme (75) i particularitzar-nos en el model de Koutecký. Aleshores tindrem

$$Q(y) = nF4\pi a^2 \left\{ - y^{2/7}\, \Gamma_R(y) + \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{7D_R}{3\pi}} \int_0^{y} \frac{c_R^* - c_R(0,\lambda)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\zeta \cdot (\lambda-\mu)^{1/14} \right)^i \right] d\mu \right\} \qquad (103)$$

que en forma adimensional s'escriurà

$$Q(\lambda) = \frac{6}{7} 4\pi a^2 \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, nF \sqrt{D_R}\, c_R^*\, t_m^{7/6} \left\{ - \lambda^{2/7}\, \Theta_R(\lambda) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \int_0^{\lambda} \frac{(1-f(\mu))}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left\{ \zeta (\lambda-\mu)^{1/14} \right\}^i \right] d\mu \right\} \qquad (104)$$

on el terme factor comú té dimensions de càrrega i és anàleg al que ens surt en el model d'Ilkovič, per tant, amb la mateixa notació tindrem

$$\Sigma(\lambda) = \frac{1}{2} \int_0^{\lambda} \frac{(1-f(\mu))}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\zeta (\lambda-\mu)^{1/14} \right]^i \right\} d\mu$$

$$- \lambda^{2/7}\, \Theta_R(\lambda) \qquad (105)$$

on podem efectuar la integració d'una part pel primer membre, arribant a

$$\Sigma(\lambda) = \lambda^{1/2} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{7}{7+i} \right] \alpha_i \left(\zeta \lambda^{1/14} \right)^i \right\} - \lambda^{2/7} \theta_R(\lambda) -$$

$$- \frac{1}{2} \int_0^{\lambda} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\zeta (\lambda-\mu)^{1/14} \right]^i \right\} d\mu \qquad (106)$$

on el terme integral el podrem eliminar a partir de l'equació integral (V-116) que pel cas particular de coeficients de difusió iguals (γ = 1) s'escriurà

$$\theta_t(\lambda) = (1+\varepsilon) \lambda^{3/14} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{7}{7+i} \right] \alpha_i \left(\zeta \lambda^{1/14} \right)^i \right\} -$$

$$- \frac{1}{2} \lambda^{-2/7} \int_0^{\lambda} \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\zeta (\lambda-\mu)^{1/14} \right]^i \right\} d\mu \qquad (107)$$

i podrem aillar el terme integral

$$\frac{1}{2} \lambda^{-2/7} \int_0^{\lambda} \frac{f(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[\zeta (\lambda-\mu)^{1/14} \right]^i \right\} d\mu =$$

$$= \frac{\lambda^{2/7}}{(1+\delta)} \left\{ (1+\varepsilon) \lambda^{3/14} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{7}{7+i} \right] \alpha_i \left(\zeta \lambda^{1/14} \right)^i \right] - \theta_t(\lambda) \right\} \qquad (108)$$

Així, l'equació (105) per a la càrrega quedarà de la següent forma

$$\Sigma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon) \lambda^{1/2} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{7}{7+i} \right] \alpha_i \left(\zeta \lambda^{1/14} \right)^i \right] + \right.$$

$$\left. + \lambda^{2/7} \left[\theta_t(\lambda) - \delta\, \theta_R(\lambda) \right] \right\} \qquad (109)$$

que en termes de la variable temporal adimensional τ , s'expressarà

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

$$\left. + \ \tau^{-1/3}\left[\Theta_P(\tau) - \delta\,\Theta_R(\tau)\right]\right\} \qquad (110)$$

6.2.4.1.1.3.- RESTRICCIÓ A UN TIPUS PARTICULAR D'ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

Pel cas particular d'isotermes d'adsorció del tipus (V-5), l'equació (102) per a la intensitat, esdevindrà

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

$$\left. + \ \frac{2}{7}\left(\frac{K-\delta}{1+K}\right)\tau^{-1/3}\left[3\tau\,\Theta_P'(\tau) + 2\Theta_P(\tau)\right]\right\} \qquad (111)$$

i l'equació (110) per a la càrrega, s'escriurà

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

$$\left. + \left(\frac{K-\delta}{1+K}\right)\tau^{-1/3}\,\Theta_t(\tau)\right\} \qquad (112)$$

6.2.4.1.1.4.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, aquestes expressions esdevenen

$$y(\tau) = \frac{1}{1+\delta}(\delta-\varepsilon)\,\tau^{1/6}\left\{\sum_{i=0}^{\infty}\alpha_i\left(\zeta\,\tau^{1/6}\right)^i\right\} \qquad (113)$$

$$\Sigma(\tau) = \frac{1}{1+\delta}(\delta-\varepsilon)\,\tau^{7/6}\left\{\sum_{i=0}^{\infty}\left[\frac{7}{7+i}\right]\alpha_i\left(\zeta\,\tau^{1/6}\right)^i\right\} \qquad (114)$$

que en el límit de difusió ($\delta\to\infty$) es tradueixen en les equacions que J. Koutecký (1953) va trobar per a corregir l'esfericitat al model d'Ilkovič del dme.

$$\lim_{\delta \to \infty} y(\tau) = \tau^{1/6} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\zeta \tau^{1/6} \right)^i \right\} \qquad (115)$$

$$\lim_{\delta \to \infty} \Sigma(\tau) = \tau^{7/6} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{7}{7+i} \right] \alpha_i \left(\zeta \tau^{1/6} \right)^i \right\} \qquad (116)$$

6.2.4.1.2.- PRIMERA CORRECCIÓ A L'ESFERICITAT.

Si fem el mateix procés per la primera correcció a l'esfericitat, segons l'equació (91), podrem fer el cas general de coeficients de difusió diferents ($\gamma \neq 1$) i així tindrem els termes que depenen de ($\gamma - 1$) en el primer terme de correcció de l'esfericitat.

6.2.4.1.2.1.- EQUACIÓ PER A LA INTENSITAT.

L'equació per a la intensitat serà

$$i(y) = nF\,4\pi a^2 \left\{ c_R^* \left[\sqrt{\frac{7D_R}{3\pi}}\, y^{1/14} + \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, \alpha_1 \frac{D_R}{a} y^{-3/7} \right] - \int_0^y c_R'(0,\lambda) \left[\sqrt{\frac{7D_R}{3\pi}} \frac{1}{\sqrt{y-\lambda}} + \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, \alpha_1 \frac{D_R}{a} (y-\lambda)^{-3/7} \right] d\lambda - \frac{1}{3} y^{-2/7} \left[7y\, \Pi_R'(y) + 2\, \Pi_R(y) \right] \right\} \qquad (117)$$

que en forma adimensional, s'escriurà

$$y(\lambda) = \lambda^{1/14} - \lambda^{4/7} \int_0^{\lambda} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu + \frac{2}{\rho m} \sqrt{\frac{3}{7\pi}}\, \alpha_1 \left\{ \lambda^{-3/7} - \int_0^{\lambda} \frac{f'(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}}\, d\mu \right\} -$$

$$- \frac{2}{7} \lambda^{-1/7} \left[7\lambda \theta_R'(\lambda) + 2\theta_R(\lambda) \right] \tag{118}$$

Com en el cas esfèric, ens apareix dos termes integrals que podem eliminar a partir de l'equació integrodiferencial (95) i ho deixerem en funció del que està en el terme propiament de correcció de l'esfericitat.

$$\lambda^{4/7} \int_0^{\lambda} \frac{f'(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu = \frac{\lambda^{-1/7}}{(1+\delta)} \Big\{ (1+\varepsilon) \lambda^{3/14} +$$

$$+ \frac{2}{\rho m} \sqrt{\frac{3}{7\pi}} \alpha_1 \left[(1+\gamma\varepsilon) \lambda^{2/7} - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta} \right) \lambda^{5/7} \int_0^{\lambda} \frac{\varphi'(\mu) d\mu}{(\lambda-\mu)^{3/7}} \right]$$

$$- \frac{2}{7} \left[7\lambda \theta_t'(\lambda) + 2\theta_t(\lambda) \right] \Big\} \tag{119}$$

Aleshores, l'equació (118) per a la intensitat, s'escriurà

$$y(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \Big\{ (\delta-\varepsilon) \lambda^{1/14} +$$

$$+ \frac{2}{7} \lambda^{-1/7} \left[\{ 7\lambda \theta_p'(\lambda) + 2\theta_p(\lambda) \} - \delta \{ 7\lambda \theta_R'(\lambda) + 2\theta_R(\lambda) \} \right] +$$

$$+ \frac{2}{\rho m} \sqrt{\frac{3}{7\pi}} \alpha_1 \left[(\delta-\gamma\varepsilon) \lambda^{1/7} + \frac{\delta(\gamma-1)}{(1+\delta)} \lambda^{4/7} \int_0^{\lambda} \frac{\varphi'(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}} d\mu \right] \Big\} \tag{120}$$

6.2.4.1.2.2.- EQUACIÓ PER A LA CÀRREGA TOTAL.

L'expressió per a la càrrega serà

$$Q(y) = n\,7\,4\pi a^2 \left\{ -y^{2/7}\,\Gamma_R(y) + \sqrt{\frac{7D_R}{3\eta}}\left[2c_R^*\sqrt{y} - \int_0^y \frac{c_R(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}}\,d\lambda \right] + \sqrt{\frac{7}{3\eta}}\,\alpha_1\,\frac{D_R}{a}\left[\frac{7}{4}\,y^{4/7} - \int_0^y \frac{c_R(0,\lambda)}{(y-\lambda)^{3/7}}\,d\lambda \right\} \tag{121}$$

que en forma adimensional, i amb la notació usual pel dme, esdevindrà

$$\Sigma(\lambda) = -\lambda^{2/7}\,\theta_R(\lambda) + \lambda^{1/2} - \frac{1}{2}\int_0^\lambda \frac{f(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\,d\mu + \frac{1}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\eta}}\,\alpha_1\left\{\frac{7}{4}\,\lambda^{4/7} - \int_0^\lambda \frac{f(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}}\,d\mu\right\} \tag{122}$$

Dels dos termes integrals, com ja hem comentat abans, n'eliminarem un, el que no pertany al terme de correcció de l'esfericitat, i ho farem a partir de l'equació integral (V-118)

$$\frac{1}{2}\int_0^\lambda \frac{f(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\,d\mu = \frac{\lambda^{2/7}}{1+\delta}\left\{(1+\varepsilon)\,\lambda^{3/14} + \frac{1}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\eta}}\,\alpha_1\left[\frac{7}{4}(1+\gamma\varepsilon)\,\lambda^{2/7} - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta}\right)\lambda^{-2/7}\int_0^\lambda \frac{\varphi(\mu)\,d\mu}{(\lambda-\mu)^{3/7}}\right] - \theta_t(\lambda)\right\} \tag{123}$$

resultant

$$\Sigma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\lambda^{1/2} + \lambda^{2/7}\left[\theta_{\ell}(\lambda) - \delta\theta_{\kappa}(\lambda)\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\eta}}\,\alpha_1 \left[\frac{7}{4}(\delta-\gamma\varepsilon)\lambda^{4/7} + \frac{\delta(\gamma-1)}{(1+\delta)}\int_0^{\lambda}\frac{\varphi(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}}\,d\mu\right]\right\} \tag{124}$$

6.2.4.1.2.3.- RESTRICCIÓ A UN TIPUS PARTICULAR D'ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

Pel cas particular d'isotermes d'adsorció del tipus (V-5), l'equació (120) per a la intensitat, esdevindrà

$$y(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\lambda^{1/14} + \frac{2}{7}\left(\frac{\kappa-\delta}{1+\kappa}\right)\left[7\lambda\,\theta_t'(\lambda) + 2\theta_t(\lambda)\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{2}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\eta}}\,\alpha_1 \left[(\delta-\gamma\varepsilon)\lambda^{1/7} + \frac{\delta(\gamma-1)}{(1+\delta)}\lambda^{4/7}\int_0^{\lambda}\frac{\varphi'(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}}\,d\mu\right]\right\} \tag{125}$$

i l'equació (124) per a la càrrega total

$$\Sigma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\lambda^{1/2} + \lambda^{2/7}\frac{(\kappa-\delta)}{(1+\kappa)}\theta_t(\lambda) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\eta}}\,\alpha_1 \left[\frac{7}{4}(\delta-\gamma\varepsilon)\lambda^{4/7} + \frac{\delta(\gamma-1)}{(1+\delta)}\int_0^{\lambda}\frac{\varphi(\mu)}{(\lambda-\mu)^{3/7}}\,d\mu\right]\right\} \tag{126}$$

6.2.4.1.2.4.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, i amb els coeficients de difusió iguals ($\gamma = 1$), aquestes equacions esdevenen

$$y(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\varepsilon)\lambda^{1/14} + \frac{2}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\eta}}\,\alpha_1(\delta-\varepsilon)\lambda^{1/7}\right\} \tag{127}$$

que respecte a la variable temporal adimensional τ , s'escriurà

$$y(\tau) = \frac{1}{1+\delta}\,(\delta-\varepsilon)\,\tau^{1/6}\left\{1+\frac{2}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}\,\alpha_1\,\tau^{1/6}\right\} \qquad (128)$$

i per a la càrrega total

$$\Sigma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta}\left\{(\delta-\varepsilon)\,\lambda^{1/2} + \frac{1}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}\,\alpha_1\,\frac{7}{4}\,(\delta-\varepsilon)\,\lambda^{4/7}\right\}$$

que respecte a τ , s'escriurà (129)

$$\Sigma(\tau) = \frac{1}{1+\delta}\,(\delta-\varepsilon)\,\tau^{7/6}\left\{1+\frac{1}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}\,\alpha_1\,\frac{7}{4}\,\tau^{1/6}\right\} \qquad (130)$$

En el límit de difusió ($\delta\to\infty$) esdevenen

$$\lim_{\delta\to\infty} y(\tau) = \tau^{1/6}\left\{1+\frac{2}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}\,\alpha_1\,\tau^{1/6}\right\} \qquad (131)$$

$$\lim_{\delta\to\infty} \Sigma(\tau) = \tau^{7/6}\left\{1+\frac{1}{\rho m}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}\,\alpha_1\cdot\frac{7}{4}\,\tau^{1/6}\right\} \qquad (132)$$

que són les equacions trobades de forma aproximada per Lingane i Loveridge (1950) i que després Levich (1962) i Newman (1967) van deduir de forma rigorosa.

6.2.5.- RDE DINS DEL MODEL DE LEVICH.

Amb les hipòtesis fetes en el capítol V per a estudiar aquest cas, en especial la igualtat de coeficients de difusió (γ = 1), la funció h(λ) té la següent expressió general (V-160)

$$h(\lambda) = \frac{1}{\delta_d}\cdot\frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} \qquad (133)$$

on A(λ) ve definida per (V-161)

$$A(\lambda) \equiv \left\{\frac{e^{-3.10\lambda}}{\sqrt{\pi}} + 0.94\sqrt{\lambda}\;\mathrm{erf}\left(\sqrt{3.10\lambda}\right)\right\} \qquad (134)$$

6.2.5.1.- EQUACIÓ INTEGRODIFERENCIAL.

L'equació integrodiferencial (8) essent l'àrea de l'elèctrode constant, i tenint en compte els canvis de variables efectuats (V-141), tindrem que s'expressarà com

$$\sum_{k=R,P} \delta_d \left\{ \left[c_k^* - c_k(z=0, 0^+) \right] \cdot \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} - \right.$$

$$\left. - \int_{0^+}^{\lambda} c_k'(0,\lambda) \cdot \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \, d\mu \right\} = \Gamma_t'(\lambda) \qquad (135)$$

que en forma adimensional s'escriurà

$$\Theta_t'(\lambda) = B \left\{ \left[(1+\varepsilon) - \varphi(0^+) \right] \cdot \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} - \int_{0^+}^{\lambda} \varphi'(\mu) \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \, d\mu \right\} \qquad (136)$$

on B és un paràmetre adimensional definit per (V-167) i proporcional a la velocitat angular de rotació del disc ($\omega^{1/2}$).

6.2.5.2.- EQUACIÓ PER A LA INTENSITAT.

Per a trobar l'equació per a la intensitat del procés, partirem de (9) agafant el cas k = R, i tenint en compte el canvi de variables

$$i(\lambda) = nFA \left\{ - \frac{D_R}{\delta_d^2} \Gamma_R'(\lambda) + \frac{D_R}{\delta_d} \left[\left\{ c_R^* - c_R(z=0, 0^+) \right\} \cdot \right. \right.$$

$$\left. \left. \cdot \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} - \int_{0^+}^{\lambda} c_R'(0,\lambda) \cdot \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} \, d\mu \right] \right\} \qquad (137)$$

i que en forma adimensional, s'expressarà

$$i(\lambda) = nFA\, D_R \frac{c_R^*}{\delta_d} \left\{ \left[1 - \varphi(0^+) \right] \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} - \right.$$