

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

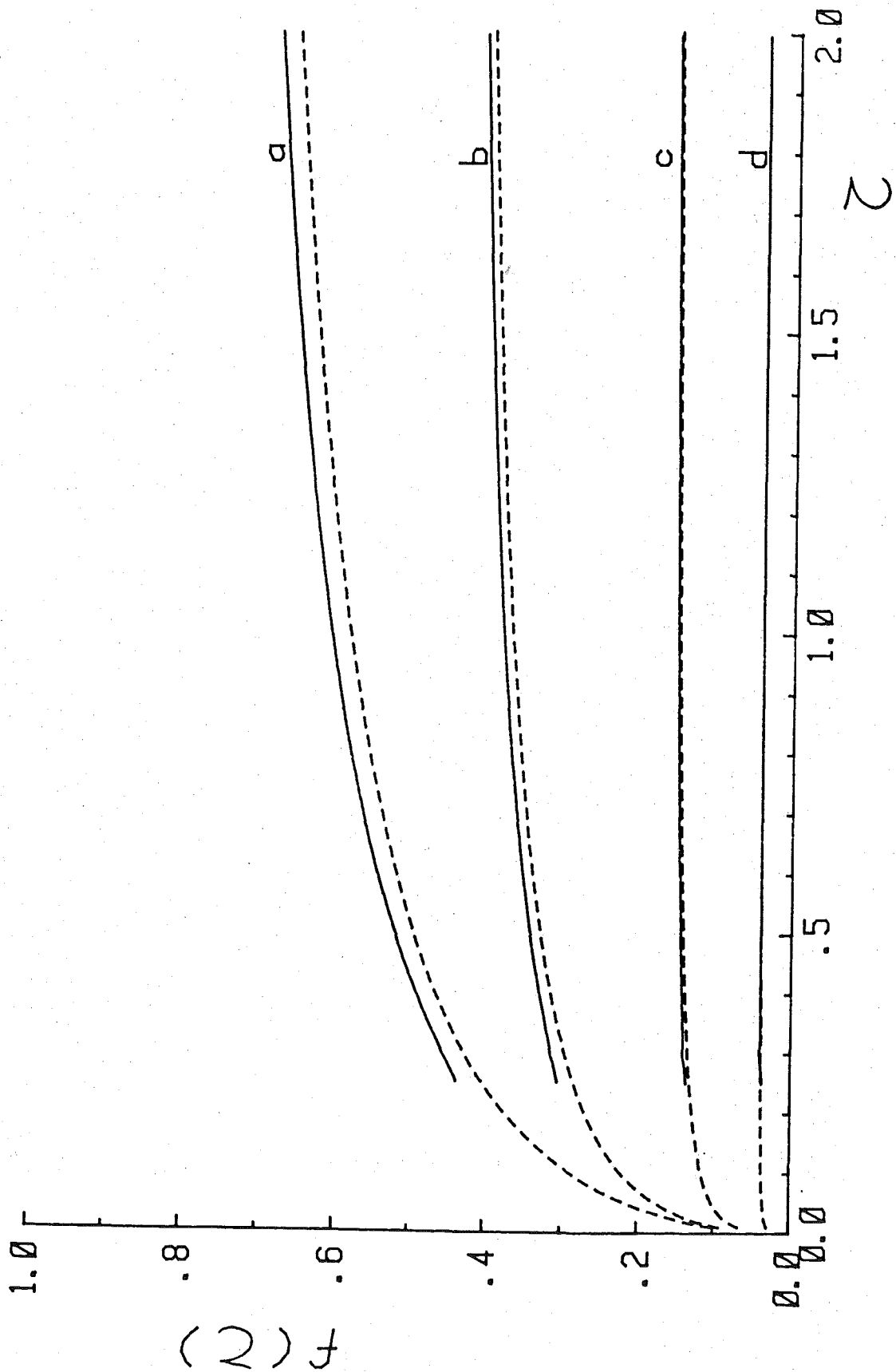
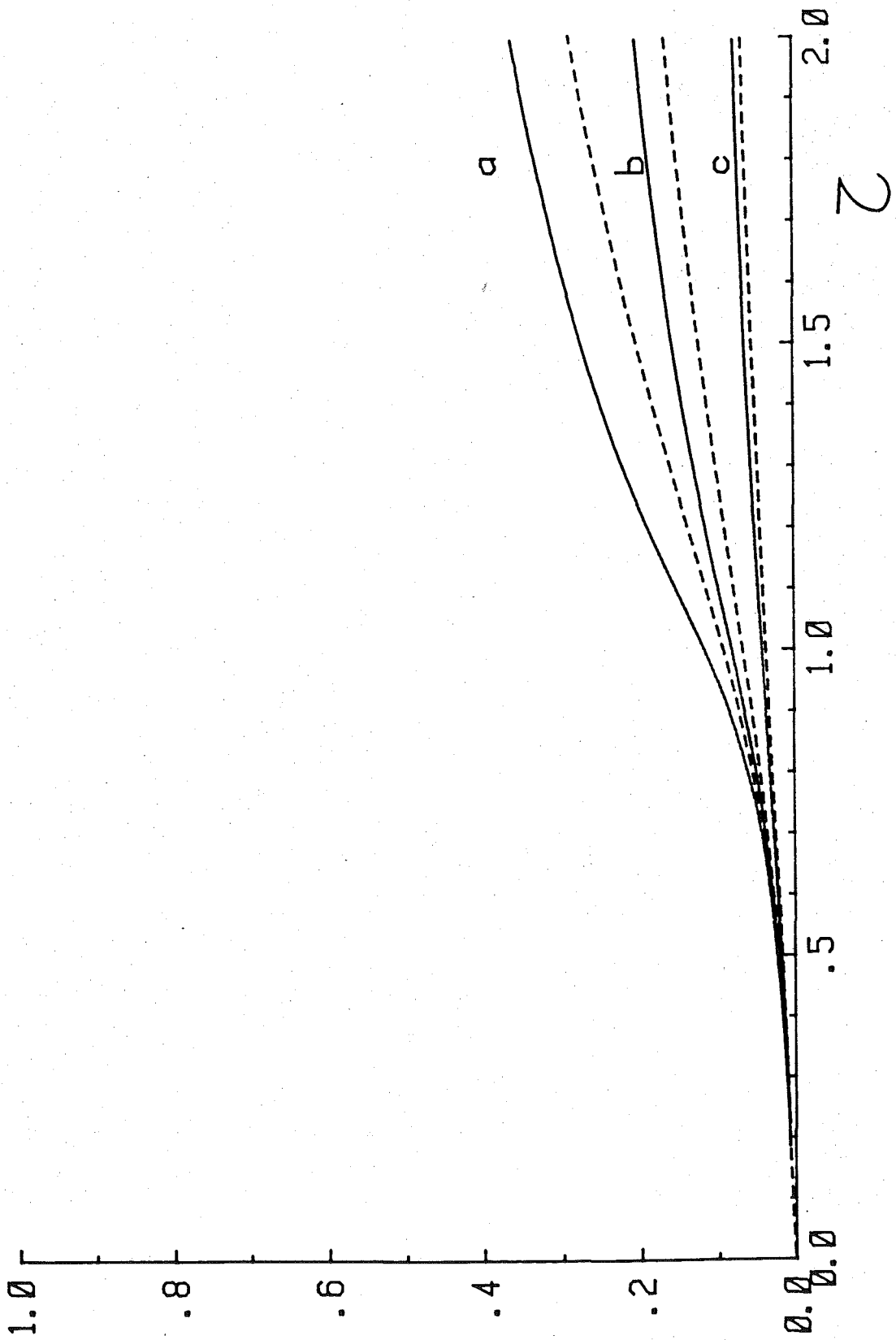


FIGURA 2.-

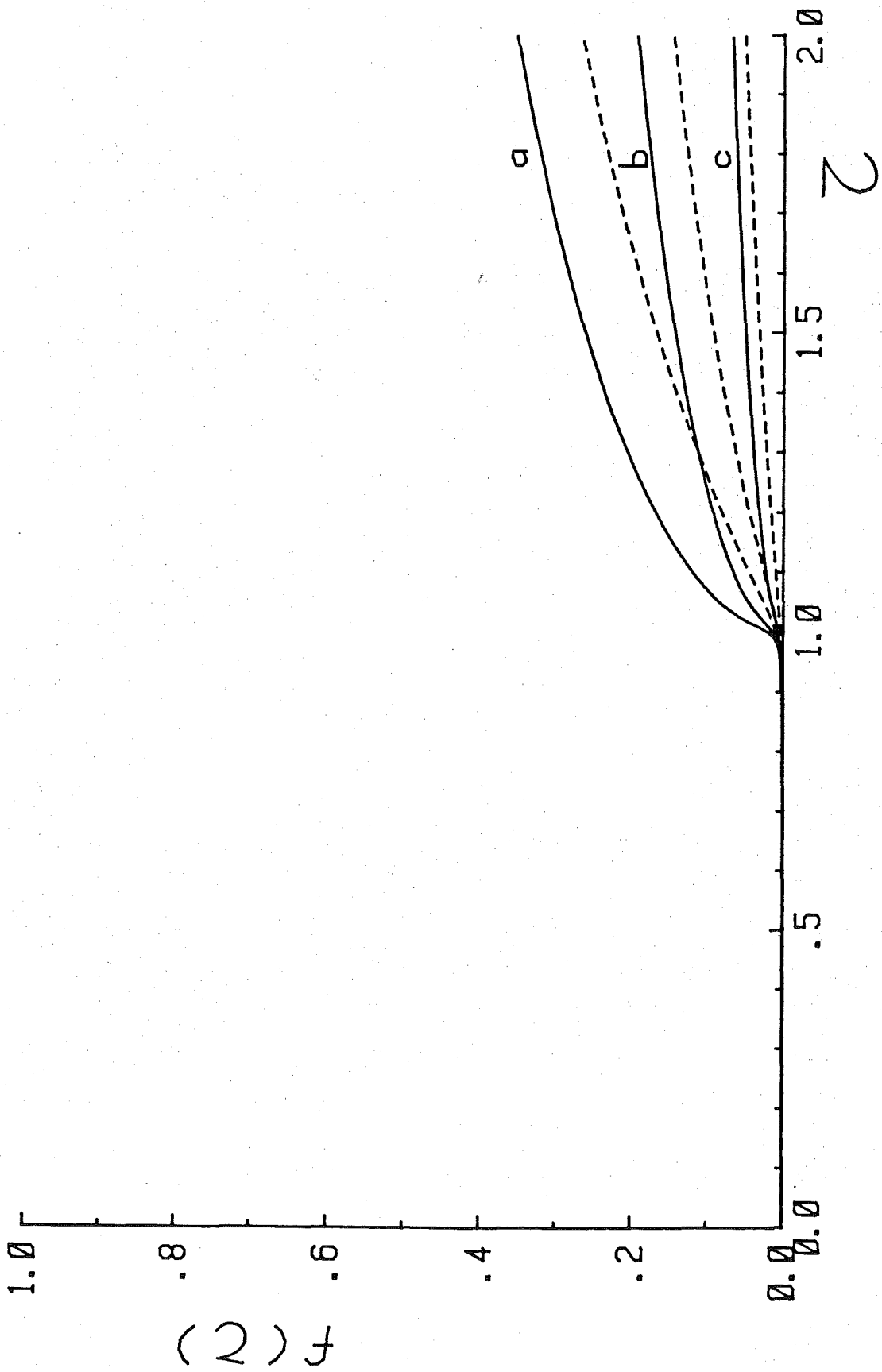
Com a la figura 1, amb  $K_R = 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ i}$   
 $E - E_0 = 0.03 \text{ V (a); } 0 \text{ V (b); } -0.02 \text{ V (c).}$



$f(2)$

FIGURA 3.-

Com a la figura 1, amb  $K_R = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  i  
 $E - E_0 = 0.03 \text{ V (a); } 0 \text{ V (b); } -0.02 \text{ V (c).}$



(  $\beta_R \rightarrow \infty$  ) al voltant de  $t = t_m$  per a qualsevol valor del potencial. Aquest punt d'inflexió s'apropa cap a  $t = t_m$  a mesura que  $\beta_R$  creix.

En aquestes figures, la funció aproximada dins de l'aproximació de Levich-Guidelli també s'ha representat. En general, dona resultats bastants acurats sense presentar el comportament brusca a  $t = t_m$  quan existeix el punt d'inflexió.

Per a determinar, d'una manera molt més exacte, el valor dels paràmetres per als quals sorgeix un tipus de comportament determinat, s'ha realitzat un estudi sistemàtic de l'equació integral (53), especialment de les seves solucions en funció dels diferents valors que els paràmetres poden prendre. Ja que els paràmetres dels quals dependrà la funció  $f(\tau)$  seran  $\omega$  i  $\delta$ , i com que  $\omega$ , definit a (50), porta explícitament  $\delta$  dins de la definició, en definirem un de nou,

$$\alpha \equiv \beta_R (1 + \mathcal{K}) = \omega (1 + \delta) \quad (63)$$

Així, prendrem  $\alpha$  i  $\delta$  com a paràmetres independents que ens descriuran el comportament de la funció  $f(\tau)$ , com a solució de l'equació integral.

Aquest estudi està basat en la presència o absència d'un punt d'inflexió en la funció  $f(\tau)$ . La figura 4 mostra les conclusions d'aquest estudi. La part A és la regió a l'espai dels paràmetres on apareix el punt d'inflexió i la part B on no hi apareix. La frontera entre ambdues regions és una corba donada per la següent expressió

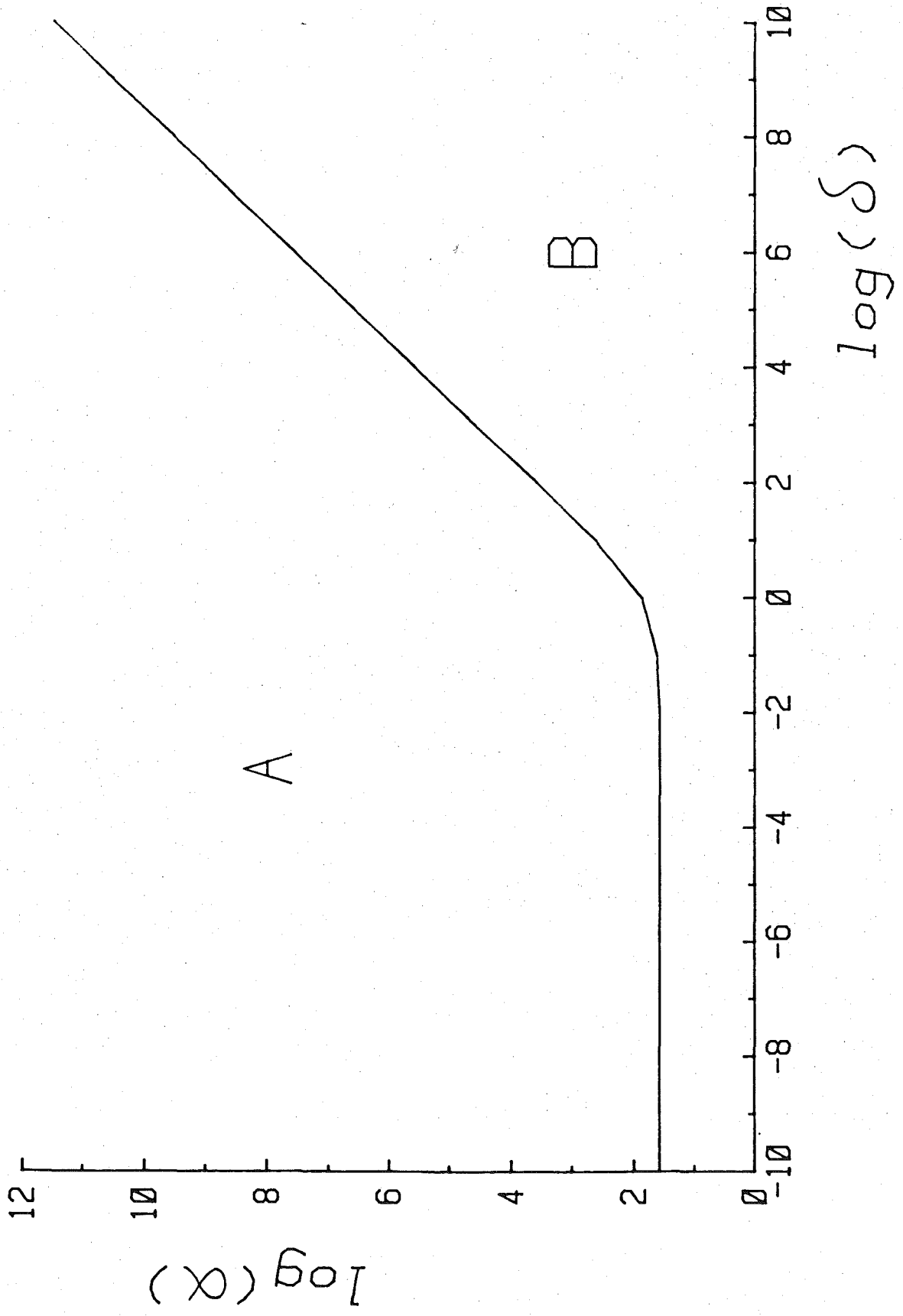
$$\alpha = \begin{cases} 38\delta & \delta > 10^{-2} \\ 38 & \delta < 10^{-2} \end{cases}$$

FIGURA 4.-

Corba de  $\log(\alpha)$  versus  $\log(\delta)$ .

Existeix un punt d'inflexió a la regió A  
però no a la regió B.





quan  $\delta \in (10^{-2}, 10^2)$ , no s'ha trobat cap expressió analítica, però els valors per a aquesta regió són obtinguts fàcilment, d'una forma gràfica, juntant d'una manera contínua ambdues funcions.

Això, si haguéssim fet l'estudi per a la funció  $\varphi(\lambda)$  que només depèn d'un paràmetre,  $w$ , hauríem trobat que el valor crític que ens separa ambdós comportaments seria

$$w = 38$$

També s'ha observat que a la regió A, quan apareix el punt d'inflexió, aquest apareix a  $t = t_m$ , quan estem lluny de la frontera i a  $t > t_m$  a mesura que ens anem aproximant a la frontera fins que desapareix en atrevessar-la.

Quan  $\delta \ll 1$ , l'equació integral (53) en termes de la funció  $f(\tau)$  esdevé independent del paràmetre  $\delta$ , i això ens justifica el fet de què per a valors petits de  $\delta$ , l'equació de la frontera no depengui de  $\delta$ . De fet això correspon al següent comportament límit del paràmetre  $w$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} w = \alpha \quad (64)$$

#### 7.4.4.- INTENSITAT DEL PROCÉS.

L'equació per a la intensitat (1), en el cas particular de la isoterma d'adsorció de Langmuir, que és una isoterma del tipus particular (V-5) i per tant es podrà posar en termes de  $\theta_t(\lambda)$  però la posarem en funció de  $\varphi(\lambda)$  ja que la isoterma d'adsorció de Langmuir permet obtenir  $\varphi(\lambda)$  en funció de  $\theta_t(\lambda)$

$$\gamma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \delta \lambda^{1/24} + \frac{2}{7} \lambda^{-1/7} \omega \left[ \frac{\delta(\beta-1)}{1+\beta\delta} \right] \right. \\ \left. \left[ \frac{7\lambda\varphi'(\lambda) + 2\varphi(\lambda) \{1 + \omega\varphi(\lambda)\}}{(1 + \omega\varphi(\lambda))^2} \right] \right\} \quad (65)$$

que en funció de la variable temporal adimensional  $\tau$ , s'escriurà

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ \delta \tau^{1/6} + \frac{2}{7} \tau^{-1/3} \omega \left[ \frac{\delta(\beta-1)}{1+\beta\delta} \right] \right. \\ \left. \left[ \frac{3\tau\varphi'(\tau) + 2\varphi(\tau) \{1 + \omega\varphi(\tau)\}}{\{1 + \omega\varphi(\tau)\}^2} \right] \right\} \quad (66)$$

#### 7.4.5.- RESULTATS NUMÈRICS PER A LA FUNCIO $\gamma(\tau)$ .

Segons aquestes equacions,  $\gamma(\tau)$  dependrà de tres paràmetres  $\omega$ ,  $\beta$  i  $\delta$ . Les figures 5-7 mostren la forma general d'aquestes corbes quan considerem el cas de preones ( $\beta > 1$ ). Es pot observar una relació entre l'existència d'un punt d'inflexió per  $f(\tau)$  al voltant de  $\tau=1$  i una caiguda brusca de la intensitat al mateix temps, seguida d'un canvi de comportament. Per a les postones ( $\beta < 1$ ) la intensitat augmentarà bruscament al voltant de  $\tau=1$ . Aquestes caigudes o augments esdevenen més bruscos al fer-se més nítid l'existència del punt d'inflexió.

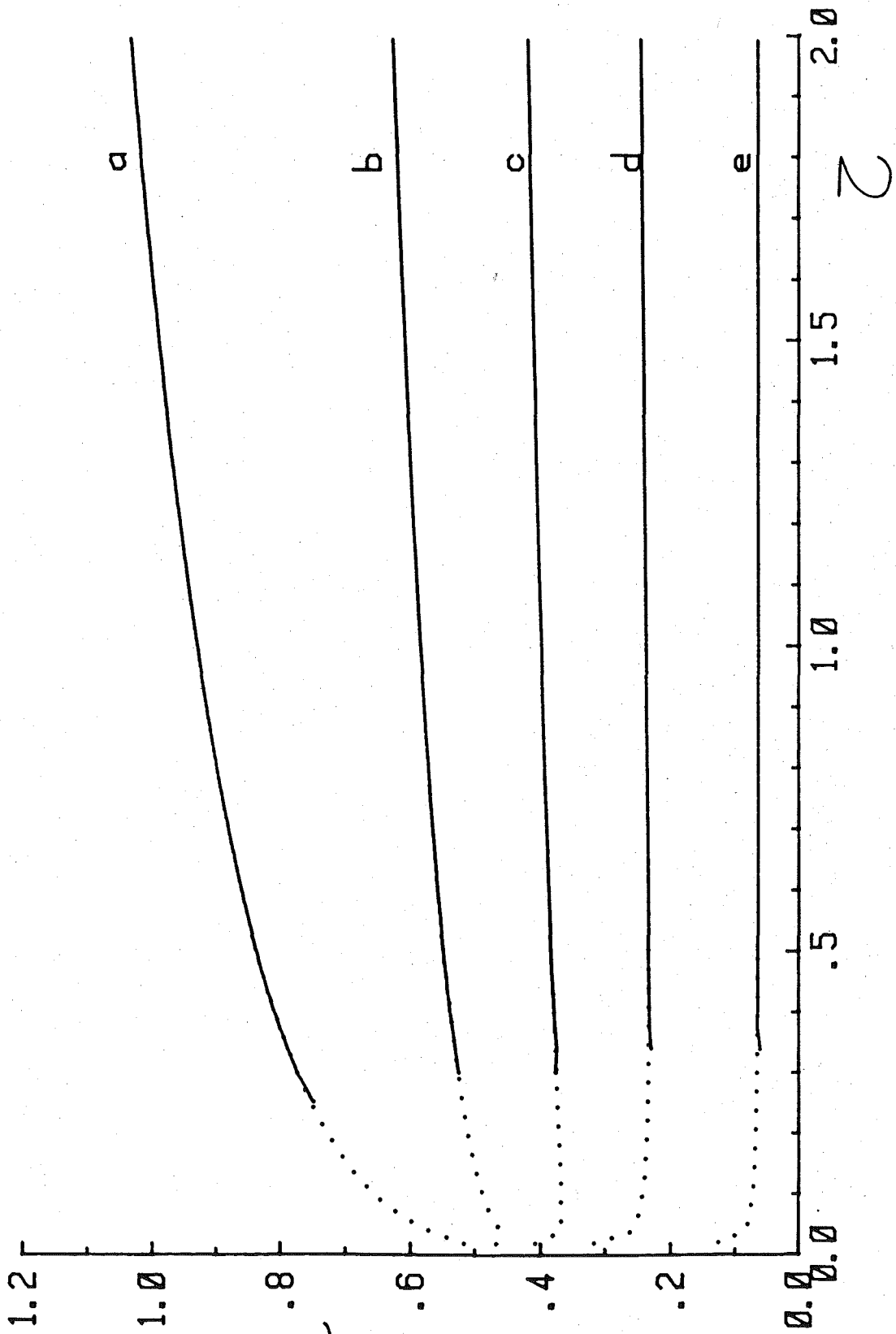
En el cas límit d'adsorció forta ( $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\beta_n \rightarrow \infty$ ), que és quan es verifica l'aproximació de Koryta-Laviron (15), existeix una discontinuïtat en la derivada de  $\Theta_t^{\gamma-L}(t)$  a  $t = t_m$ . Aquesta discontinuïtat en causa un altra a  $f(\tau)$  o  $\varphi(\tau)$  i per tant a  $\gamma(\tau)$ , que és ben coneguda (Laviron - 1969, 1974).

Les corbes  $\gamma(\tau)$  en aquesta aproximació solament s'han dibuixat en les figures 6 i 7. D'aquestes figures s'observa

FIGURA 5.-

Corbes de  $\gamma(\tau) = i(\tau) / i_d(t_m)$  versus  $\tau = t / t_m$  amb  $\beta = 100$ ,  $K_R = 0.1 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  i  $E - E_0 = -0.03 \text{ V}$  (a);  $0 \text{ V}$  (b);  $0.01 \text{ V}$  (c);  $0.02 \text{ V}$  (d);  $0.04 \text{ V}$  (d).

La línia contínua representa els resultats numèrics, la puntejada representa els resultats obtinguts dins de l'aproximació de Levich-Guidelli i la línia de guions representa els resultats obtinguts dins de l'aproximació de Koryta-Laviron.

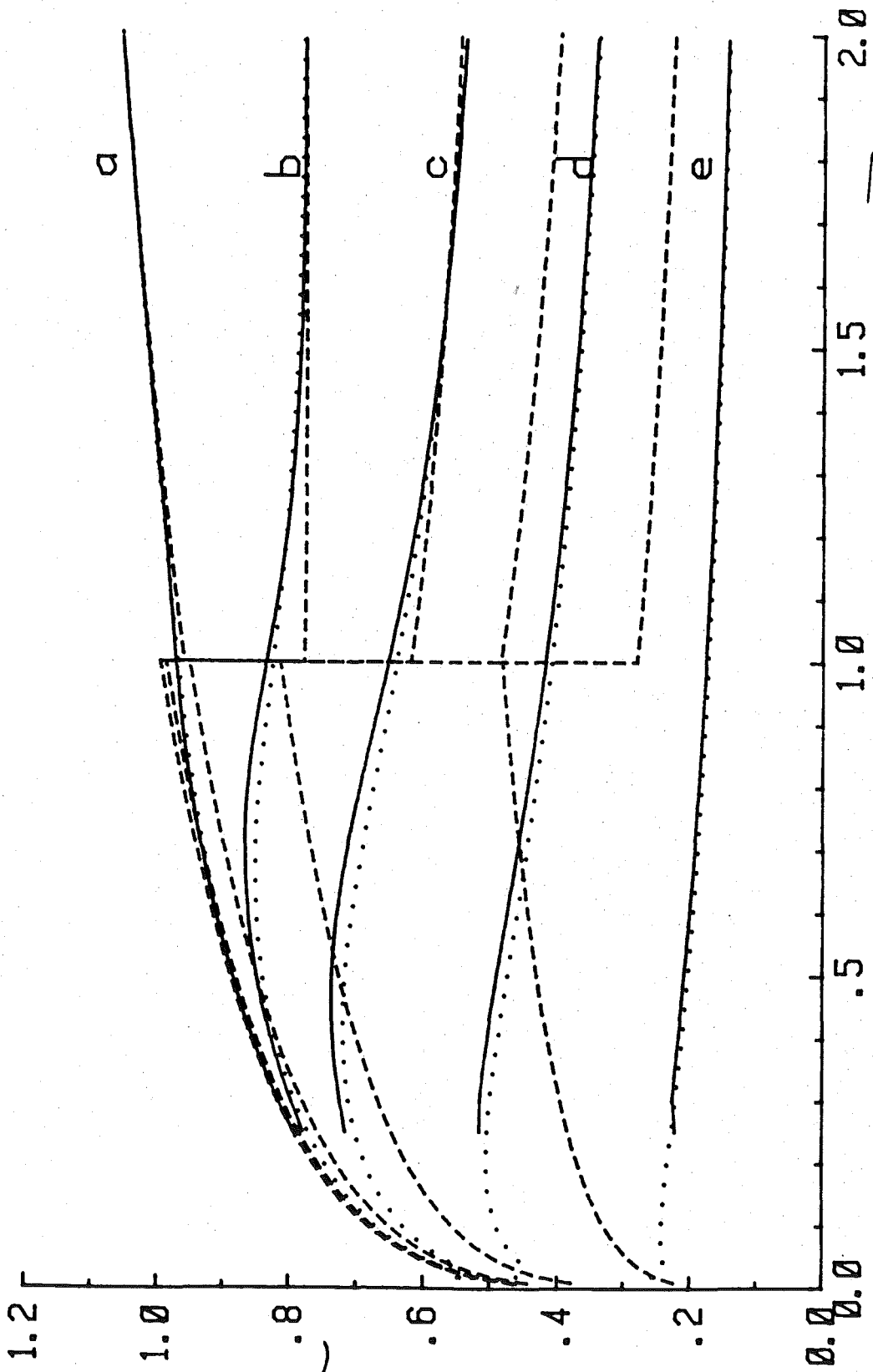


(2) 4

2

FIGURA 6.-

Com a la figura 5, amb  $K_R = 10^3 \text{ mol}^{-1}$  i  
 $E - E_0 = -0.03 \text{ V}$  (a);  $0 \text{ V}$  (b);  $0.02 \text{ V}$  (c);  $0.04 \text{ V}$   
(d);  $0.06 \text{ V}$  (e).



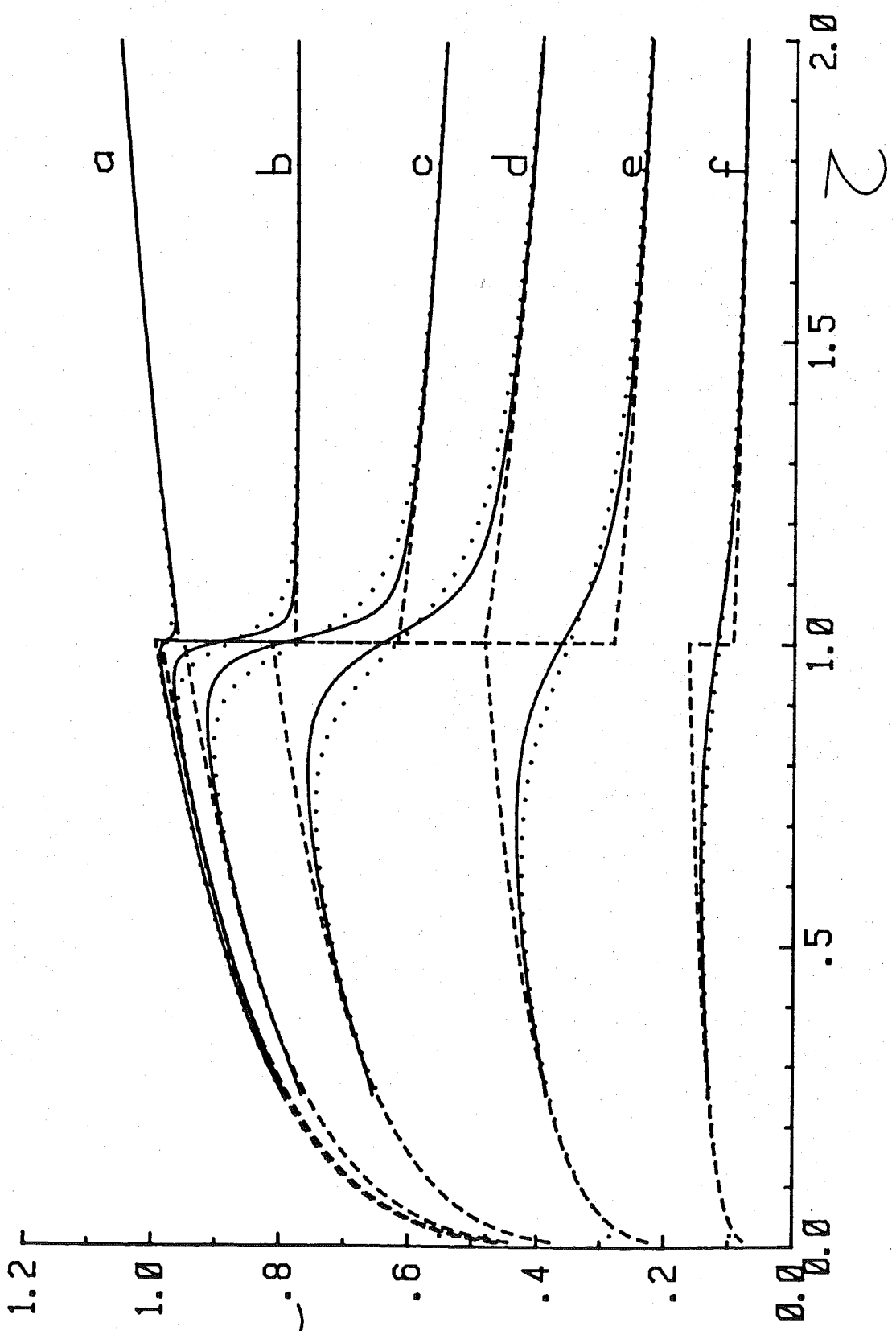
(2) 4

2

FIGURA 7.-

Com a la figura 5, amb  $K_R = 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$   
i  $E - E_0 = -0.03 \text{ V}$  (a);  $0 \text{ V}$  (b);  $0.02 \text{ V}$  (c);  $0.04$   
 $\text{V}$  (d);  $0.06 \text{ V}$  (e);  $0.08 \text{ V}$  (f).





(2) u

2

claríssimament que les formes exactes per a aquestes corbes no tenen un comportament tant brusc com les dibuixades dins de l'aproximació de Koryta-Laviron. Això resulta independentment de l'existència d'una passivació deguda a la capa adsorbida, com ocorreix en el cas de què es produeixi inhibició per una substància electroinactiva, que segons E. Laviron (1982) podria donar el mateix efecte. Aquest cas no l'hem considerat aquí.

Per un altre cantó, les corbes  $\gamma(\tau)$  dibuixades dins de l'aproximació de Levich-Guidelli (18) mostren petites diferències amb les exactes, diferenciant-se més al augmentar el valor del coeficient d'adsorció ( $\omega, \beta_a$ ).

#### 7.4.6.- CORBA POLAROGRAFICA.

L'expressió general per a la corba polarogràfica en el cas d'adsorció Langmuiriana, ve donada per (9) ja que la isoterma d'adsorció de Langmuir és del tipus particular d'isotermes d'adsorció (V-5).

La intensitat mitja depèn del recobriment total en el temps de goteig,  $\Theta_t(\tau_d)$ . Per tant, l'exactitud del mètode per a trobar  $\bar{y}(\delta, \tau_d)$  dependrà de la manera en què  $\Theta_t(\tau_d)$  s'avalui.

Com una nova aproximació, és possible considerar el comportament límit per a trobar el valor límit de  $\Theta_t(\tau)$  quan  $\tau \rightarrow \infty$ , com el valor per a  $\Theta_t(\tau_d)$ . Aquesta aproximació esdevindrà més exacta al augmentar  $\tau_d$ . El valor límit per a  $\Theta_t(\tau)$  a partir del comportament límit per a  $\varphi(\tau)$  (suposant el cas en què  $\varepsilon = 0$ ), serà

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Theta_t(\tau) = \frac{\omega}{1 + \omega} \quad (67)$$

el qual també el podem trobar com a valor límit del desenvolupament en sèrie de potències de  $\theta_t(\tau)$  al voltant de  $\tau = \infty$  (comportament a llargs temps) fet per Sluyters-Rehbach i Sluyters (1977). Amb aquesta aproximació, l'equació per a la corba polarogràfica (9) esdevé una expressió analítica, la qual només dependrà del temps de go-teig,  $\tau_d$ , i dels paràmetres  $\delta$ ,  $w$  i  $\beta$ .

Les altres aproximacions (Koryta-Laviron i Levich-Guidelli) també ens donaran expressions analítiques per a  $\bar{y}(\tau_d)$ , però més complexes.

#### 7.4.7.- RESULTATS NUMÈRICS PER ALS POLAROGAMES.

El valor de  $\theta_t(\tau_d)$  s'ha calculat per a trobar el valor de  $\bar{y}(\delta; \tau_d)$  a partir de l'equació general (9), pels mateixos casos que els fets per a trobar la corba  $y(\tau)$ . A la figura 8 hem representat les corbes polarogràfiques per a alguns casos.

També s'ha dibuixat les corbes polarogràfiques segons l'aproximació de Levich-Guidelli, junt amb els resultats numèrics exactes. S'observa una excel·lent concordància quan el paràmetre d'adsorció,  $\omega$ , és petit (adsorció feble), també quan és gran (adsorció forta), mentre que a valors intermitjos del paràmetre d'adsorció, hi ha una lleugera discrepància.

En general, l'aproximació de Levich-Guidelli, dóna bons resultats per a adsorció forta. Els bons resultats que dóna per a adsorció forta és un efecte de compensació d'errors, com es veu a la figura 7, ja que les corbes polarogràfiques són una mitja de la intensitat.

A la taula I es resumeix, d'una forma quantitativa,

FIGURA 8.-

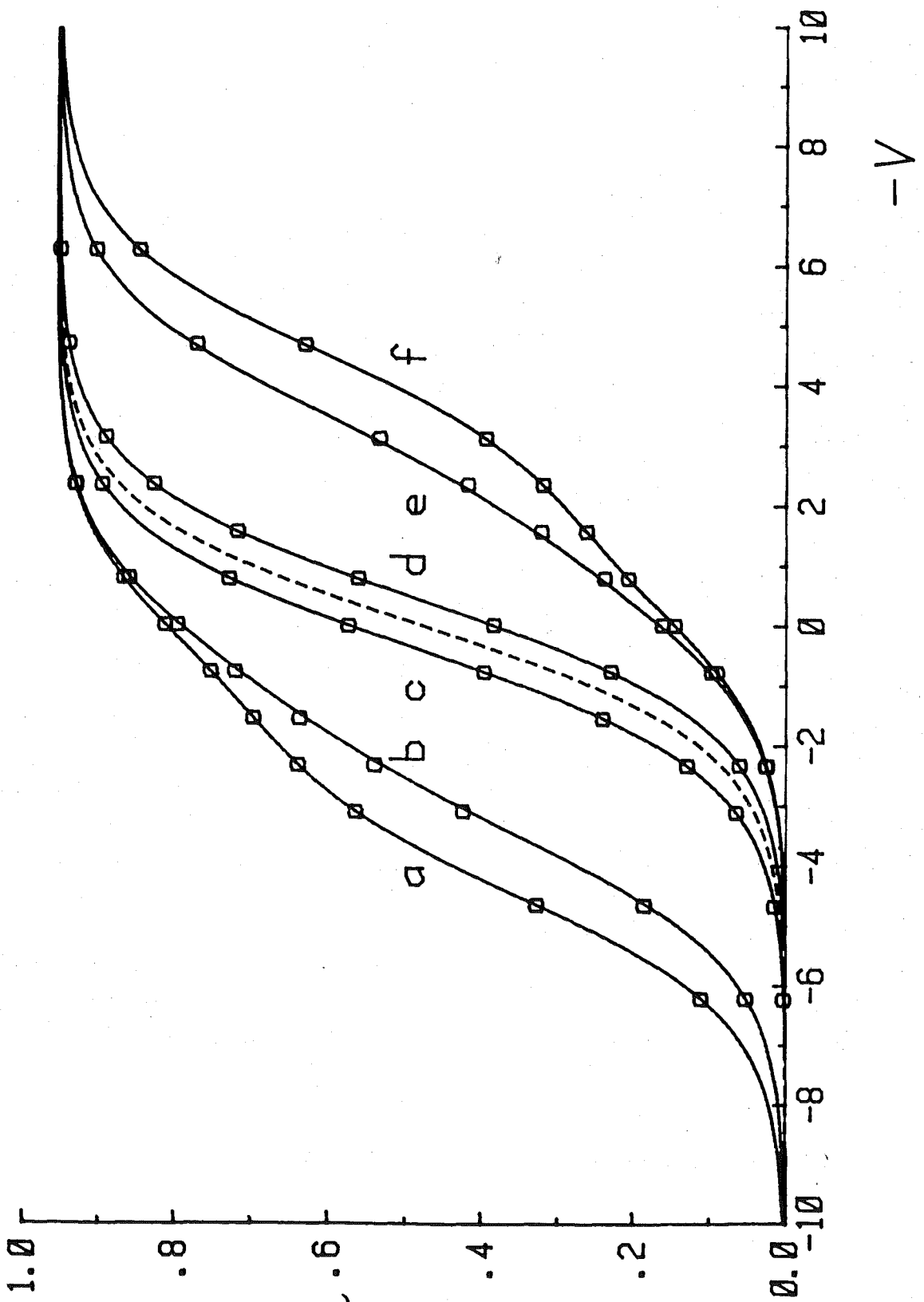
Corbes de  $\bar{\gamma}(\tau_d) = \bar{i}(\tau_d) / i_d(t_m)$  versus  $V \equiv (nF/RT)(E-E_0)$  (polarogrames), amb  $\tau_d = t_d / t_m = 1.9932$ .

La corba ratllada representa un procés de reducció sense adsorció o amb  $\beta = 1$ .

La corba contínua representa els polarogrames obtinguts dins de l'aproximació de Levich-Guidelli.

Els punts corresponen als valors numèrics exactes.

Els paràmetres considerats són  $\beta = 100$  per a les preones amb  $K_R = 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  (a); 10 (b); 0.1 (c); i  $\beta = 0.01$  per a les postones amb  $K_R = 10 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  (d);  $10^3$  (e);  $10^5$  (f).



(2) 4

TAULA I.-

Errors relatius, màxims i mínims (en %)  
dels models aproximats per a la corba polarogrà-  
fica ( $\tau \sim 2$ ).

| K <sub>P</sub> /K <sub>R</sub><br>approx. K <sub>R</sub><br>models | 10 <sup>2</sup> |       |                  | 10              |       | 10 <sup>-1</sup> |                 | 10 <sup>-2</sup> |                 |       | ε <sub>r</sub> (%)<br>maximum |
|--|-----------------|-------|------------------|-----------------|-------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|-------------------------------|
|  | 10 <sup>3</sup> | 10    | 10 <sup>-1</sup> | 10 <sup>3</sup> | 10    | 10 <sup>4</sup>  | 10 <sup>2</sup> | 10 <sup>5</sup>  | 10 <sup>3</sup> | 10    |                               |
|  |                 |       |                  |                 |       |                  |                 |                  |                 |       |                               |
| a<br>K-L   | 0.002           | 0.177 | 3.99             | 0.017           | 1.10  | 0.265            | 6.27            | 0.086            | 6.14            | 11.4  | 3500.                         |
|  | 2.17            | 118.  | 3494.            | 1.87            | 86.7  | 0.484            | 24.4            | 0.282            | 6.71            | 58.6  |                               |
| b<br>ζ <sub>d</sub> → ∞  | 0.001           | 2.18  | 0.306            | 0.010           | 0.506 | 0.158            | 0.938           | 0.059            | 1.02            | 0.002 | 18.                           |
|  | 1.30            | 17.8  | 0.463            | 1.12            | 13.0  | 0.289            | 11.3            | 0.169            | 3.65            | 6.79  |                               |
| c<br>D-L   | 0.001           | 0.059 | 0.124            | 0.006           | 0.239 | 0.089            | 0.330           | 0.041            | 0.359           | 0.001 | 6.                            |
|  | 0.731           | 6.28  | 0.159            | 0.628           | 4.56  | 0.159            | 5.34            | 0.095            | 2.05            | 2.33  |                               |
| d<br>L-G   | 0.001           | 0.045 | 0.010            | 0.005           | 0.100 | 0.069            | 0.11            | 0.006            | 0.120           | 0.001 | 2.                            |
|  | 0.576           | 2.21  | 0.055            | 0.498           | 1.55  | 0.172            | 2.20            | 0.074            | 1.53            | 0.812 |                               |

a Approximation of Koryta-Laviron

b Approximation of limiting value:  $\theta_t(z_d) \approx \theta_t(z \rightarrow \infty)$

c Diffusion Layer Model

d Approximation of Levich-Guidelli

e The K<sub>R</sub> values are in S. I. units (m<sup>3</sup>/mols)

la desviació dels resultats obtinguts en les diferents aproximacions dels valors exactes. Es veu que la que dona millors resultats és la de Levich-Guidelli, i així es justifica l'ús de la hipòtesi de l'estat estacionari. L'aproximació que considera el recobriment  $\theta_t(\tau_d) \sim \theta_t(\tau \rightarrow \infty)$  és interessant, ja que dona una relació analítica molt més senzilla per a la corba polarogràfica que l'obtinguda en les demés aproximacions, encara que els resultats no siguin tant bons com els obtinguts en les altres aproximacions. La pitjor aproximació és la de Koryta-Laviron, encara que és molt bona aproximació en el límit d'adsorció forta.

#### 7. - ADSORCIÓ SEGONS UNA ISOTERMA DE FRUMKIN.

Si es suposa que les molècules de les espècies adsorbides interaccionen entre elles, la isoterma de Langmuir ja no es verifica. El cas més senzill de suposar la interacció en fase adsorbida és mitjançant la isoterma de Frumkin, que prové de la següent equació d'estat

$$\gamma = -RT \Gamma_m \left\{ 1 - \frac{\Gamma_r}{\Gamma_m} \right\} + g(\Gamma_r^2) \quad (68)$$

on s'ha introduït un terme de correcció a l'equació d'estat (46), vàlida en el cas de Langmuir.

A partir d'aquí, la isoterma d'adsorció que s'estableix quan entren en joc dues substàncies és (Laviron - 1982)

$$K_r c_r(o,t) = \frac{\theta_r(t)}{n_r (1 - \theta_t(t))^{n_r}} \exp \left\{ -2n_r \left[ a_{rr} \theta_r(t) + \sum_{j \neq r} a_{rj} \theta_j(t) \right] \right\} \quad (69)$$

on  $a_k$  i  $a_{RP}$  són les constants d'interacció entre molècules de la mateixa substància, k, o entre substàncies diferents, R i P, respec-



tivament.

Segons la forma (69) per a la isoterma de Frumkin, es veu que no és del tipus particular (V-5) degut als coeficients d'interacció, i per tant no podem trobar una expressió explícita que ens relacioni ambdues  $\Gamma_k(t)$  a partir de la relació de reversibilitat electroquímica, sinó que en trobarem una d'implícita (V-4)

$$\theta_P(t) = \beta \delta \theta_R(t) \frac{n_P}{n_R} \left\{ 1 - \theta_t(t) \right\}^{n_P - n_R} \cdot \exp \left\{ z \left[ \theta_P(t) (n_P a_P - n_R a_{RP}) - \theta_R(t) (n_R a_R - n_P a_{RP}) \right] \right\} \quad (70)$$

### 7.5.1.- EQUACIÓ INTEGRAL.

Ara no tindrem una equació integral tant senzilla, com en el cas de Langmuir, ja que tenim una relació implícita per a les  $\theta_k(t)$  (70). Aleshores, si expressem l'equació integral en termes de  $\theta_k(\lambda)$ , en comptes de posar-la en funció de  $\theta_t(\lambda)$  i  $\varphi_t(\lambda)$ , tindrem el següent sistema d'equacions integrals implícit, per a resoldre:

i) l'equació integral

$$\theta_P(\lambda) + \theta_R(\lambda) = \lambda^{3/24} - \frac{1}{z} \lambda^{-2/7} \int_0^\lambda \frac{1}{\sqrt{\lambda - \mu}} \cdot \left\{ \frac{(1+\delta)}{\beta n} \frac{\theta_R(\lambda)}{n_R [1 - \theta_R(\lambda) - \theta_P(\lambda)]^{n_R}} \exp \left\{ -z n_R [a_R \theta_R(\lambda) + a_{RP} \theta_P(\lambda)] \right\} \right\} d\mu \quad (71)$$

ii) la relació de reversibilitat electroquímica (70)

el qual haurem de resoldre numèricament i ens donarà com a solució els valors numèrics de les funcions  $\theta_k(\lambda)$  a diferents temps.

7.5.2.- ALGORISME DE CÀLCUL PER A RESOLDRE EL SISTEMA D'EQUACIONS INTEGRALS EN FORMA IMPLÍCITA.

Per a resoldre el terme integral a l'equació (71) no podrem aplicar el mètode de Huber degut a la complexitat de l'integrand. Aplicarem el mètode de la funció graó (step function method), aleshores agafarem com a nucli de l'equació integral el mateix que agafavem en el cas de Langmuir, considerant la resta com a la funció incògnita, la qual se suposarà constant

$$g(\lambda - \mu) = \frac{1}{\sqrt{\lambda - \mu}} \quad (72)$$

i el terme integral el podrem posar com (44)

$$I_m = b_m s_1 + \sum_{\nu=1}^{m-1} b_\nu s_{m-\nu+1} \quad (73)$$

on, com en el cas de Langmuir, hem agafat el valor inicial zero.

A partir de la definició (45) per a la funció  $s_k$ , tindrem

$$I_m = 2\sqrt{d} \left\{ b_m + \sum_{\nu=1}^{m-1} b_\nu [\sqrt{\nu} - \sqrt{\nu-1}] \right\} \quad (74)$$

Amb això simplificarem el sistema d'equacions (70)-(71) i obtindrem un sistema d'equacions funcionals implícit per a  $\Theta_\nu(\lambda)$ , el qual haurem de resoldre de forma recurrent, degut a l'expressió (74)

Per a simplificar les expressions, definim les següents magnituds vectorials

$$\vec{F} \equiv \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \end{pmatrix} \quad (75)$$

$$\vec{r}(\lambda) \equiv \begin{pmatrix} x(\lambda) \\ y(\lambda) \end{pmatrix} \quad (76)$$

aleshores, el sistema d'equacions (70)-(71), el podem representar per

$$\vec{F} \{ \vec{r}(\lambda) \} = \vec{0} \quad (77)$$

on es verificaran les següents igualtats

$$\left. \begin{aligned} x(\lambda) &\equiv \theta_n(\lambda) \simeq \theta_n(kd) \equiv x_k \\ y(\lambda) &\equiv \theta_p(\lambda) \simeq \theta_p(kd) \equiv y_k \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

és a dir

$$\vec{r}(\lambda) \simeq \vec{r}_k \quad (79)$$

i

$$\begin{aligned} F_1(x_k, y_k) &\equiv x_k + y_k + (dk)^{3/2} \left\{ \frac{(1+\delta)}{\beta_n} \cdot \frac{1}{\sqrt{v}} \right. \\ &\quad \left. \left[ \frac{x_k}{\sqrt{(1-x_k-y_k)}} \cdot \exp \left\{ -2\delta [a_n x_k + a_{np} y_k] \right\} + c_k \right] - 1 \right\} \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} F_2(x_k, y_k) &\equiv \beta_n x_k \exp \left\{ 2\delta [y_k (a_p - a_{np}) - x_k (a_n - a_{np})] \right\} \\ &\quad - y_k \end{aligned} \quad (81)$$

on

$$c_k \equiv \beta_n \sum_{i=1}^{k-1} b_i [\sqrt{i} - \sqrt{i-1}] \quad (82)$$

i

$$b_i \equiv f(i, d) = \frac{1}{\beta_n} \frac{x_i}{\sqrt{(1-x_i-y_i)}} \cdot \exp \left\{ -2\delta [a_n x_i + a_{np} y_i] \right\} \quad (83)$$

on hem assumit que  $n_R = n_P = \sqrt{\quad}$  (cas simètric).

Per a solucionar (77) emparem un mètode de Newton-Raphson bidimensional. El procés iteratiu l'efectuarem mitjançant la següent relació:

$$\vec{r}_k^{i+1} = \vec{r}_k^i - J^{-1}(\vec{r}_k^i) \vec{F}(\vec{r}_k^i) \quad (84)$$

on  $J$  és la matriu jacobiana de  $\vec{F}(\vec{r}_k)$  ( $\partial \vec{F} / \partial \vec{r}_k$ ).

Hem escollit  $\vec{r}_{k=0} = \vec{0}$  com a valors inicials, ja que sabem quins han de ser, i el procés s'efectuarà fins a arribar a l'autoconsistència, segons la següent condició:

$$\left| \frac{\vec{r}_k^{i+1} - \vec{r}_k^i}{\vec{r}_k^{i+1}} \right| < 10^{-7}$$

Els valors dels paràmetres del càlcul numèric,  $d$  i  $N$ , són els mateixos que els agafats en el cas de Langmuir.

### 7.5.3.- RESULTATS NUMÈRICS PER A LES FUNCIONS $\theta_k(\tau)$ .

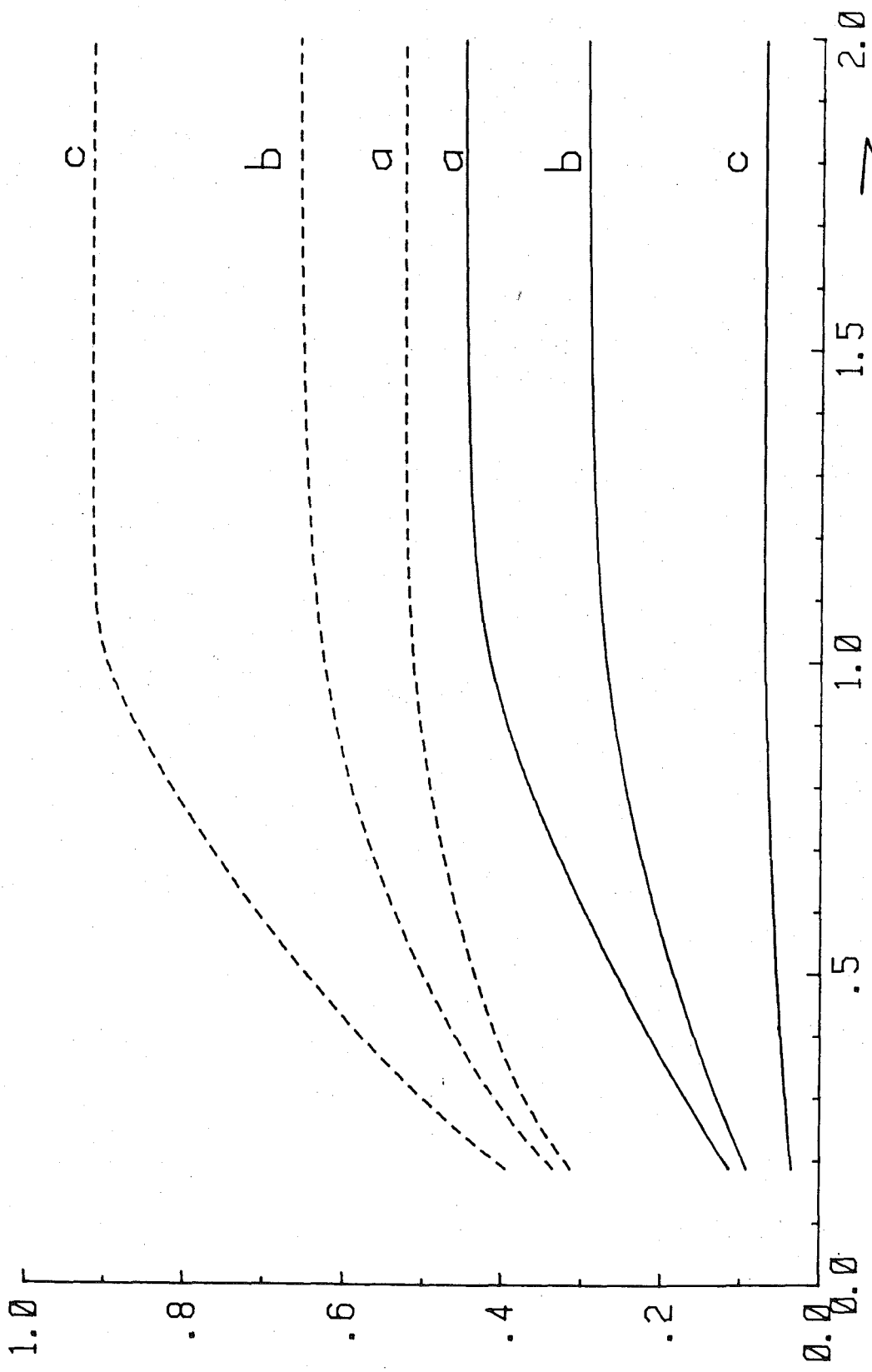
Un estudi paramètric, com l'efectuat en el cas de Langmuir, del sistema d'equacions (70)-(71) esdevé massa complex degut al nombre de paràmetres a tenir en compte  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\beta_R$ ,  $a_R$ ,  $a_P$ ,  $a_{RP}$ ,  $n_R$  i  $n_P$ . Per a això, solsament els paràmetres d'interacció  $a_k$  i  $a_{RP}$  s'han considerat per a veure llur influència en les corbes polarogràfiques.

La figura 9 mostra la dependència de  $\theta_k(\tau)$  en  $a_k$  tenint en compte que un valor negatiu de  $a_k$  significa que existeix repulsió entre les molècules de la substància  $k$  en fase adsorbida, veiem en la figura 9 que si  $a_R > 0$  i  $a_P < 0$  (cas a) el creixement

FIGURA 9.-

Corbes de  $\Theta_k(z) \equiv \Gamma_k(z)/\Gamma_m$  versus  $z$   
amb  $\beta = 100$ ,  $K_R = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $n_R = n_P =$   
 $\sqrt{1}$ ,  $E - E_0 = 0.03 \text{ V}$  i  $a_P = -1$ ,  $a_R = 1$ ,  $a_{RP} = 1$   
(a);  $a_R = a_P = -1$ ,  $a_{RP} = 1$  (b);  $a_R = -1$ ,  $a_P = 1$ ,  
 $a_{RP} = 1$  (c).

La corba contínua és considerant  $k = R$  i la  
ratllada considerant  $k = P$ .



(2)  $\theta$

2

de  $\theta_R$  i la disminució de  $\theta_P$  s'afavoreix, en oposició al cas (c) en què  $a_R < 0$  i  $a_P > 0$ . El cas (b) és un cas intermig. També es veu que la influència de  $a_{RP}$  depèn del valor del potencial seleccionat. Quan els valors dels potencials són suficientment baixos ( $\theta_R > \theta_P$ ) i  $a_{RP} > 0$ , això provoca que  $\theta_P$  es faci més gran, en oposició al cas en què  $\theta_R < \theta_P$ .

La figura 10 ens mostra la funció  $f(\tau)$  i  $\theta(\tau)$ , i es veu que llurs formes estan relacionades, com en el cas de Langmuir. Així, comportaments bruscs de la funció  $f(\tau)$  correspon a valors grans de  $\theta_t(\tau)$  en concordància amb l'aproximació de Koryta-Laviron per a adsorció forta. De nou, es veu que les interaccions ( $a_k > 0$ ) entre les espècies adsorbides afavoreixen els creixements dels recubriments.

#### 7.5.4.- INTENSITAT DEL PROCÉS. RESULTATS NUMÈRICS.

Per a trobar la intensitat del procés, haurem de fer servir l'expressió general (1), ja que en aquest cas hem calculat les funcions  $\theta_k(\tau)$ .

Les figures 11 i 12 ens mostren un comportament semblant a l'obtingut en el cas de Langmuir, però ara ja no es veu tant clara la relació que hi havia entre les formes de les funcions  $f(\tau)$  o  $\theta_t(\tau)$  i  $\gamma(\tau)$ , ja que la intensitat dependrà d'ambdues funcions  $\theta_k(\tau)$ . Com un exemple il·lustratiu, es pot constatar la relació que hi ha entre els casos (c) i (d) a la figura 10 i els casos (d) i (a) a la figura 11, els quals tenen els mateixos valors dels paràmetres.

#### 7.5.5.- CORBES POLAROGRAFÍQUES.

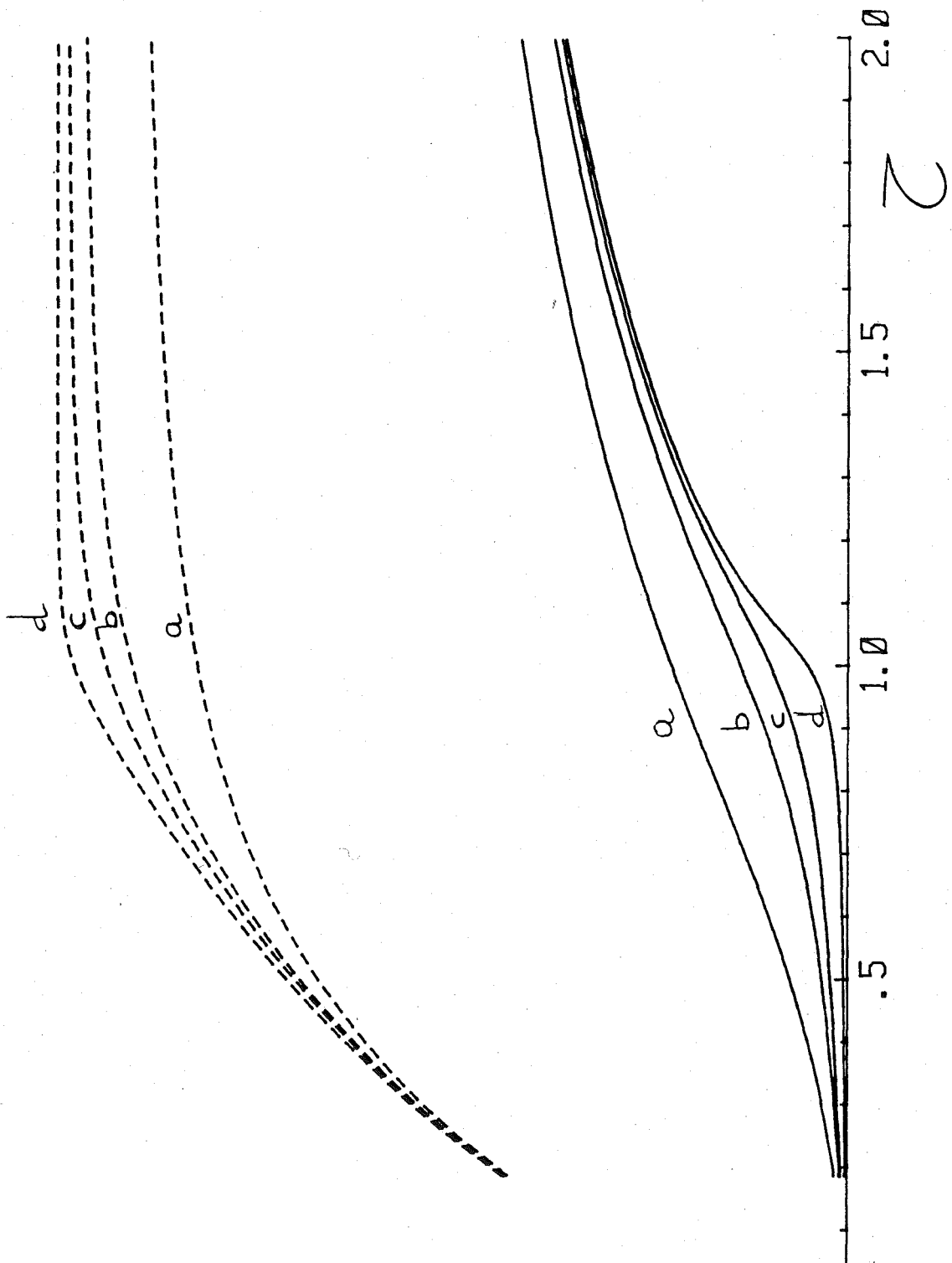
FIGURA 10.-

Corbes de  $\theta_t(\tau)$  (línia discontinua) i  $f(\tau)$  (línia contínua) versus  $\tau$ , amb  $\beta = 100$ ,  $K_R = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\nu = 1$ ,  $E - E_0 = 0.03 \text{ V}$  i  $a_R = a_P = a_{RP} = -1$  (a);  $a_R = a_P = -1$ ,  $a_{RP} = 1$  (b);  $a_R = 1$ ,  $a_P = -1$ ,  $a_{RP} = 1$  (c);  $a_R = -1$ ,  $a_P = 1$ ,  $a_{RP} = 1$  (d).



$\theta_f(2)$

1.0  
.8  
.6  
.4  
.2  
0.0



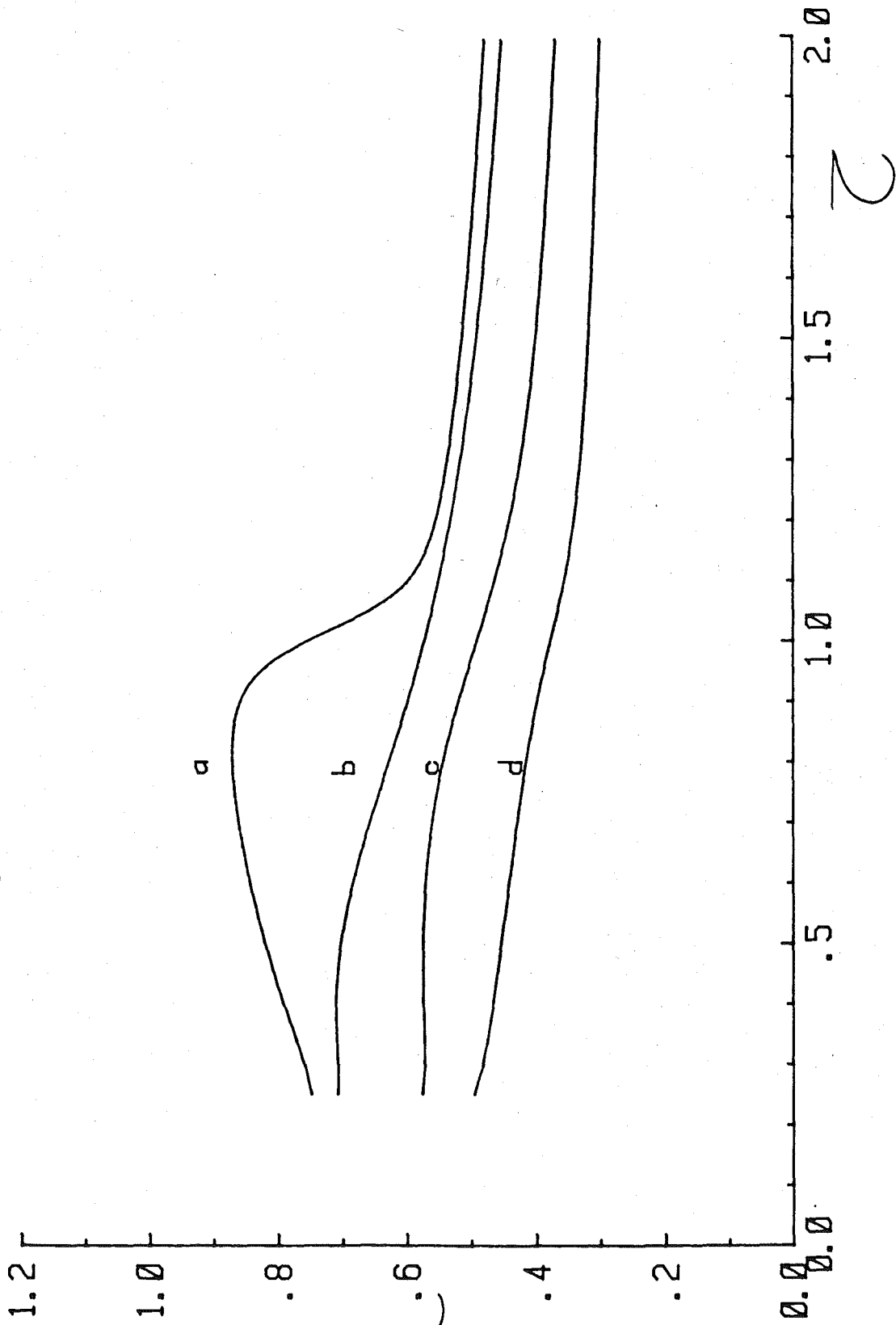
$\theta_f(2)$

0.0  
.2  
.4  
.6  
.8  
1.0

2.0  
1.5  
1.0  
.5  
0.0

FIGURA 11.-

Corbes de  $\gamma(\tau)$  versus  $\tau$  amb  $\beta = 100$ ,  
 $K_R = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\nu = 1$ ,  $E - E_0 = 0.03 \text{ V}$  i  
 $a_R = -1, a_P = 1, a_{RP} = 1$  (a);  $a_R = a_P = a_{RP} = -1$   
(b);  $a_R = a_P = -1, a_{RP} = 1$  (c);  $a_R = 1, a_P = -1,$   
 $a_{RP} = 1$  (d).



(2) a

2

FIGURA 12.-

Com a la figura 11 amb  $a_R = -1$ ,  $a_P = 1$ ,  
 $a_{RP} = 1$  i  $E - E_o = -0.03$  V (a); 0 V (b); 0.01 V  
(c); 0.03 V (d); 0.06 V (e).