

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

DEPARTAMENT DE QUÍMICA-FÍSICA

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

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

Francisc



BARCELONA, març del 1985

$$- \int_0^{\lambda} f'(u) \frac{A(\lambda-u)}{\sqrt{\lambda-u}} du - \frac{1}{B} \theta'_n(\lambda) \quad (438)$$

on el terme factor comú té dimensions d'intensitat i no és més que la intensitat límit de difusió obtinguda per Levich (1962)

$$i_d(\lambda) \equiv nFA D_n \frac{c_n^*}{\delta_d} \quad (439)$$

on aquesta expressió coincideix amb la que trobaríem a partir de la hipòtesis de la capa de difusió de Nernst (estat estacionari, essent δ_d l'amplada de la capa de difusió i ve donat per (V-142)

$$\delta_d \equiv 1.61166 D_n^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (440)$$

Aleshores, l'equació per a la intensitat en el límit de difusió (139) s'escriurà

$$i_d = 0.62 nFA c_n^* D_n^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \quad (441)$$

Recordem que per a deduir aquesta equació, i tal com ja vàrem dir al trobar el valor de δ_d (V-142), s'ha suposat que el nombre de Schmidt del fluid és suficientment gran ($Sc > 10^3$).

Aquest valor per a la intensitat límit de difusió (i_d (139)) ens permet fer adimensional la intensitat, fent la següent definició

$$y(\lambda) \equiv \frac{i(\lambda)}{i_d(\text{levich})} \quad (442)$$

Aleshores, (138) esdevindrà

$$\gamma(\lambda) = \left[1 - f(0^+) \right] \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} - \int_{0^+}^{\lambda} f'(\mu) \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu - \frac{1}{B} \theta_n'(\lambda) \quad (143)$$

d'on el terme integral que hi apareix, es pot eliminar a partir de l'equació integrodiferencial (136)

$$\int_{0^+}^{\lambda} f'(\mu) \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu = \frac{1}{1+\delta} \left\{ [(1+\epsilon) - \gamma(0^+)] \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{B} \theta_t'(\lambda) \right\} \quad (144)$$

d'on resultarà la següent equació per a la intensitat

$$\gamma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta - \epsilon) \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} + \frac{1}{B} \left[\theta_I'(\lambda) - \delta \theta_n'(\lambda) \right] \right\} \quad (145)$$

6.2.5.3.- EQUACIÓ PER A LA CÀRREGA TOTAL.

Anàlogament, si agafem l'equació (11) per a la càrrega total bescanviada en el procés, pel cas $k = R$, amb el corresponent canvi respecte de la variable temporal (V-141)

$$Q(\lambda) \equiv \int_0^{\lambda} i(\lambda) d\lambda = \frac{D}{\delta_d^2} \int_0^t i(t) dt = \frac{D}{\delta_d^2} Q(t) \quad (146)$$

tindrem

$$Q(\lambda) = Q(0) + nFA \frac{D_n}{\delta_d} \left\{ -\Gamma_n(\lambda) + \Gamma_n(0^+) + \delta_d \int_0^{\lambda} [c_n^* - c_R(0, \mu)] \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu \right\} \quad (147)$$

que en forma adimensional s'escriurà

$$Q(\lambda) = Q(0) + nFA D_{12} \frac{C_R^*}{\delta_d} \left\{ -\frac{1}{B} [\theta_n(\lambda) - \theta_n(0^+)] + \int_0^\lambda (1-f(\mu)) \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu \right\} \quad (148)$$

on ara, degut a la definició (146) per a $Q(\lambda)$ i pel fet d'ésser adimensional la variable temporal λ , la funció $Q(\lambda)$ té dimensions d'intensitat i no de càrrega. I com el terme factor comú no és més que i_d (139), el farem servir per a fer adimensional la càrrega.

$$\Sigma(\lambda) \equiv \frac{Q(\lambda)}{i_d} \quad (149)$$

de fet, aquesta equació adimensional en termes de $Q(t)$ es posarà

$$\Sigma(\lambda) \equiv \frac{Q(t)}{i_d \cdot \frac{\delta_d^2}{0}} \quad (150)$$

on ara el denominador sí que té dimensions de càrrega i és la càrrega total que ha passat en un temps ($t = \delta_d^2 / 0$, és a dir, $\lambda = 1$).

Aleshores, l'expressió per a la càrrega total bes-canviada (148) esdevindrà

$$\Sigma(\lambda) - \Sigma(0) = \int_0^\lambda [1-f(\mu)] \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu - \frac{1}{B} [\theta_n(\lambda) - \theta_n(0^+)] \quad (151)$$

on el terme integral (on hi apareix $f(\mu)$), que surt en aquesta expressió, es pot eliminar mintjançant l'equació integral (V-166)

$$\int_0^\lambda f(\mu) \frac{A(\lambda-\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (1+\epsilon) \int_0^\lambda \frac{A(\mu)}{\sqrt{\mu}} d\mu - \right. \\ \left. - \frac{1}{B} [\theta_t(\lambda) - \theta_t(0)] \right\} \quad (152)$$

resultant

$$\Sigma(\lambda) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\epsilon) R(\lambda) + \right. \\ \left. + \frac{1}{B} \left\{ [\theta_p(\lambda) - \theta_p(0^+)] - \delta [\theta_R(\lambda) - \theta_R(0^+)] \right\} \right\} \quad (153)$$

on $R(\lambda)$ és la funció definida a (V-237)

$$R(\lambda) \equiv \int_0^\lambda \frac{A(\mu)}{\sqrt{\mu}} d\mu \quad (154)$$

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

Pel cas particular d'isotermes d'adsorció del tipus (V-5), les expressions per a la intensitat (145) i per a la càrrega (154) es poden simplificar per a donar

$$y(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\epsilon) \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} + \frac{1}{B} \left[\frac{\pi-\delta}{1+\kappa} \right] \theta_t'(\lambda) \right\} \quad (155)$$

i

$$\Sigma(\lambda) - \Sigma(0) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\epsilon) R(\lambda) + \frac{1}{B} \left(\frac{\pi-\delta}{1+\kappa} \right) [\theta_t(\lambda) - \theta_t(0)] \right\} \quad (156)$$

6.2.5.5.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, aquestes expressions es-

devenen

$$\gamma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} (\delta - \epsilon) \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} \quad (457)$$

$$\Sigma(\lambda) = \frac{1}{1+\delta} (\delta - \epsilon) R(\lambda) \quad (458)$$

que en el límit de difusió ($\delta \rightarrow \infty$) es tradueixen en

$$\lim_{\delta \rightarrow \infty} \gamma(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\lambda}} \quad (459)$$

$$\lim_{\delta \rightarrow \infty} \Sigma(\lambda) = R(\lambda) \quad (460)$$

on veiem que no coincideixen amb l'expressió de Levich (139). Això és lògic, ja que l'equació de Levich (139) representa la intensitat del procés en el límit de difusió (tot el que arriba a la superfície de l'elèctrode, reacciona, és a dir, $c_R(0, \lambda) = 0$) un cop s'assolit l'estat estacionari ($t \rightarrow \infty$). Per tant, si volem que (159) i (160) es puguin comparar amb els resultats obtinguts al suposar estat estacionari, haurem de fer el límit per $\lambda \rightarrow \infty$ a (159) i (160), per la qual cosa farem servir el comportament asimptòtic de la funció $A(\lambda)$ (V-162)

$$\lim_{\substack{\delta \rightarrow \infty \\ \lambda \rightarrow \infty}} \gamma(\lambda) = 0.94 \quad (461)$$

$$\lim_{\substack{\delta \rightarrow \infty \\ \lambda \rightarrow \infty}} \Sigma(\lambda) = 0.94 \lambda \quad (462)$$

La diferència (6%) amb el valor de Levich (139) es deguda al mètode aproximat de resoldre l'equació diferencial (V-138) pel cas del rde, en particular el fet d'haver escollit la funció (V-152) com a solució del problema.

Com ja vàrem comentar al trobar el comportament asimptòtic (V-162) per a la funció $A(\lambda)$, es pot suposar assolit l'estat estacionari per $\lambda \gtrsim 3 \cdot 10$. Això és la clau en què es basen els investigadors (Filinovsky i Pleskov - 1984) per a dir que el rde presenta aventatges en front del dme degut a què es pot treballar amb la hipòtesi d'estat estacionari. Naturalment, diuen veritat en quan sempre suposen que no hi ha adsorció i per tant poden fer servir les equacions (159)-(160) si treballem en el límit de difusió o bé les equacions (157)-(158) en el cas d'un procés reversible. Ara bé, en el cas en què hi hagi adsorció, les equacions en què s'ha de treballar (pel cas reversible) són les (145) per a la intensitat i (153) per a la càrrega total i no està gens clar que s'assoleixi l'estat estacionari. Resultats provisionals, suposant una adsorció dels components de la reacció segons la isoterma de Langmuir donen que l'assoliment de l'estat estacionari depèn molt dels coeficients d'adsorció considerats (β_k) i de la velocitat angular de rotació (ψ) del disc.

VII.- APLICACIÓ DEL FORMALISME A UN PROCÉS

ELECTRÒDIC CONCRET. EL DME.

7.1.- REPÀS DE FÒRMULES BASIQUES.

Fins ara només hem vist com el formalisme matemàtic desenvolupat en el capítol IV ens conduïa a unes expressions concretes per a trobar el senyal resposta, $i(t)$ o $Q(t)$, d'un sistema elèctrodic quan era pertorbar per l'aplicació d'un senyal d'entrada, potencial constant. Vèiem que aquestes expressions pel cas del dme dins del model d'Ilkovič eren (VI-73) i (VI-83)

$$\psi(\tau) = \frac{1}{1+\delta} \left\{ (\delta-\epsilon) \tau^{1/6} + \frac{2}{7} \tau^{-1/3} \left[\left\{ 3\tau \theta_P'(\tau) + 2\theta_P(\tau) \right\} - \delta \left\{ 3\tau \theta_R'(\tau) + 2\theta_R(\tau) \right\} \right] \right\} \quad (1)$$

$$\Sigma(\tau) = \frac{\tau}{1+\delta} \left\{ (\delta-\epsilon) \tau^{1/6} + \tau^{-1/3} \left[\theta_P(\tau) - \delta \theta_R(\tau) \right] \right\} \quad (2)$$

on necessitàvem haver calculat, prèviament, les funcions $\theta_r(\tau)$, les quals eren solució de l'equació integral (V-83)

$$\theta_t(\lambda) = (1+\epsilon) \lambda^{3/14} - \frac{1}{2} \lambda^{-2/3} \int_0^\lambda \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu \quad (3)$$

on ens apareix una altra funció, $\varphi(\lambda)$, que està relacionada amb la concentració total de les espècies en dissolució (dels reactants) al costat de la interfície electròdica, el potencial (δ) i porta implícita la relació de reversibilitat electroquímica (V-2).

Naturalment, per a resoldre (3) necessitarem de les expressions per a les isoterms d'adsorció (V-3) que ens lliguen $\varphi(\lambda)$ amb les $\theta_r(\lambda)$. Per tant, ens haurem de restringir a uns tipus particulars d'isoterms d'adsorció per a poder fer un estudi a fons del procés, en particular dels senyals resposta.

7.2. - POLAROGRAFIA.

7.2.1. - CORBA POLAROGRÀFICA (POLAROGRAMA).

Normalment en polarografia, nom amb què es coneix la tècnica experimental que empra el dme com a elèctrode de treball (Bond - 1980), el senyal d'entrada és un senyal de potencial constant durant la vida d'una gota, t_d (dropping time), i que canvia el seu valor de gota a gota (no ens centrem en els diferents mètodes d'aconseguir això de forma experimental). El senyal de sortida, no és el current, com a funció del temps, durant la vida d'una gota, sinó que es fa la mitja de la intensitat passada durant el temps de vida de la gota i es representa en funció del potencial aplicat, constant a cada gota, és a dir

$$\bar{i}(\varepsilon; t_d) \equiv \frac{1}{t_d} \int_0^{t_d} i(\varepsilon; t) dt \quad (4)$$

on posem explícitament la dependència del potencial aplicat, ε . L'equació (4) es pot posar en termes de la càrrega total bescanviada durant el procés, $Q(t)$ (VI-10)

$$\bar{i}(\varepsilon; t_d) = \frac{Q(t_d, \varepsilon)}{t_d} \quad (5)$$

Amb la definició (VI-79) de la càrrega total adimensional pel dme i definint la intensitat mitja en forma adimensional

$$\bar{y}(\delta; \tau_d) \equiv \frac{\bar{i}(\varepsilon, \tau_d)}{i_d(t_m)} \quad (6)$$

on $i_d(t_m)$ definit a (VI-68) és l'equació d'Ilković que ens dona el current en el límit de difusió, tenim que la intensitat mitja en forma adimensional s'escriurà

$$\bar{y}(\delta; \tau_d) = \frac{6}{7} \frac{\Sigma(\tau_d)}{\tau_d} \quad (7)$$

o bé, explicitant $\Sigma(\tau_d)$ segons (2), com

$$\bar{y}(\delta; \tau_d) = \frac{b}{\tau} \frac{1}{(1+\delta)} \left\{ (\delta-\varepsilon) \tau_d^{1/6} + \tau_d^{-2/3} \left[\theta_L(\tau_d) - \delta \theta_R(\tau_d) \right] \right\} \quad (8)$$

on ara el temps de goteig, τ_d , és un dels paràmetres de control del sistema.

Aquesta equació és, dins de les hipòtesis esmentades, una equació general exacta per a la corba polarogràfica, o polarograma, independent del tipus d'isoterma considerat. No s'han fet hipòtesis respecte de la dependència dels coeficients d'adsorció amb el potencial (hem suposat d'entrada la congruència de les isoterms amb el potencial), així com dels altres paràmetres de la isoterma, ja que aquesta equació ha estat obtinguda a potencial constant.

Pel cas particular d'isotermes del tipus (V-5), l'equació pel polarograma (8) s'escriu

$$\bar{y}(\delta; \tau_d) = \frac{b}{\tau} \frac{1}{(1+\delta)} \left\{ (\delta-\varepsilon) \tau_d^{1/6} + \left(\frac{\kappa-\delta}{1+\kappa} \right) \theta_t(\tau_d) \tau_d^{-2/3} \right\} \quad (9)$$

7.2.2.- COMPARACIÓ AMB LA HIPÒTESI D'ESTAT ESTACIONARI.

Les equacions generals deduides aquí, tant per a intensitats instantànies (1), càrrega total (2) com per a la intensitat mitja (3) o (9) ens donen compte de la contribució de dos termes independents: el primer ("difusional") que depèn de $\tau^{1/6}$ i és el que prové de la resolució de l'equació diferencial de difusió-convecció (IV-4) i el segon ("adsorccional") que depèn de $\tau^{-2/3}$, degut a l'expansió de l'àrea de l'elèctrode i dels recubriments, $\theta_r(\tau)$, degut al fet d'haver-hi adsorció dels components de la reacció elec

tròdica.

Això, està d'acord amb el tractament clàssic de Brdička (1942, 1947) que donava una expressió per a la intensitat del següent tipus

$$i(t) = A t^{2/3} + B t^{-1/3} \quad (10)$$

però éssent A i B constants, ja que ho va deduir a partir de la hipòtesi d'estat estacionari, la qual cosa el portava a incongruències en les corbes $i(t)$, encara que explicava l'aparició de preones i postones en els polarogrames, degudes al segon terme i que apareixen per l'adsorció dels components de la reacció.

El nostre tractament evita les incongruències del tractament de Brdička ja que B no és una constant, sinó que té una dependència funcional amb t , degut al procés d'adsorció.

Malgrat tot, la hipòtesi d'estat estacionari porta a una equació per a la intensitat mitja, formalment idèntica a (9) i reproduïx bastant bé els resultats experimentals, al menys d'una forma qualitativa, tal com M. Sluyters-Rehbach et al. (1976) han es senyalat, l'única diferència està en el càlcul de $\Theta_f(\tau_d)$, ja que ells l'agafen com a paràmetre constant el qual troben a partir de l'equació de balanç de matèria a l'elèctrode (V-10) on els fluxes els calculen a partir del model de la capa de difusió de Nernst. L'expressió a què arriben, en la nostra notació és

$$\frac{4}{7} \Theta_f(\tau) = \sqrt{\tau} \left\{ (1+\epsilon) - \varphi(\tau) \right\} \quad (11)$$

on τ és un paràmetre, que agafen igual al temps de goteig, τ_d .

Veiem la gran semblança d'aquesta equació amb l'a-

proximació de Levich (que consisteix en considerar $\varphi(\tau)$ constant, en primera aproximació) feta a l'equació integral (3) que condueix a (V-260)

$$\theta_t^L(\tau) = \sqrt{\tau} \left\{ (1+\varepsilon) - \varphi^L(\tau) \right\} \quad (12)$$

on l'única diferència és el factor $4/7$, a part de què a (12) τ és la variable temporal i no un paràmetre. Aquesta diferència surgeix pel fet de què (11) ha estat deduïda directament de l'equació de balanç de matèria i amb la hipòtesi d'estat estacionari es menysprea el terme $A(t)\theta_r'(t)$ en front de $\theta_r(t)A'(t)$, i (12) prové directament de l'equació integral que a la vegada prové de l'equació de balanç de matèria integrada.

Aleshores, ja que ambdues equacions (11) i (12) necessiten l'expressió per a la isoterma d'adsorció, per a poder trobar $\theta_t(\tau)$ eliminant $\varphi(\tau)$, a l'emprar l'equació (9) per a reproduir els polarogrames, aquesta diferència es tradueix en el valor de $\theta_t(\tau_d)$ que es troba a l'emprar o bé l'equació (11) (hipòtesi d'estat estacionari) o bé l'equació (12) (hipòtesi de Levich).

7.2.3.- APARICIÓ DE PREONES I POSTONES.

Una altra cosa que es veu a partir de l'equació (9) per al polarograma és l'aparició de les preones o postones (observades i explicades per primer cop per Brdička (1942)) segons $\mathcal{K} > \delta$ o $\mathcal{K} < \delta$, és a dir, pel cas particular de coeficients de difusió iguals ($\gamma = 1$) això es tradueix en dir que les preones apareixen quan $\kappa_P > \kappa_R$ i les postones quan $\kappa_P < \kappa_R$. Hi ha un cas particular, $\mathcal{K} = \delta$, en què s'anul·la el terme "adsorccional" i el resultat és equivalent al cas en què no es considera adsorció.

Aquest comportament es degut al terme "adsorcional" a l'equació general per a la intensitat (1). A aquesta equació es veu que el terme adsorcional és suma de dues contribucions, una per a cada component de la reacció. Si només s'adsorbeix un component dels dos, l'expressió per a la intensitat es dedueix fàcilment de (1) fent $\Theta_k(\tau) = 0$ on k és el component que no s'adsorbeix. Si solament P s'adsorbeix (el cas considerat per Brdička), la intensitat serà més gran que l'esperada en absència d'adsorció, ja que la reacció s'ha de produir per a poder tenir una quantitat de producte en fase adsorbida. Al contrari, si solament R s'adsorbeix, la intensitat serà més petita que l'esperada en el cas sense adsorció, ja que abans de reaccionar, una part de R s'haurà d'adsorbir. El cas intermig ($K = \delta$) serà un cas de compromís entre els dos comportaments extrems, anul·lant-se el terme "adsorcional". Aquest darrer comportament només és clar quan el tipus particular d'isotermes (V-5) es considera, en el cas general, dependrà de la resta dels paràmetres.

7.3.- MÈTODES APROXIMATS PER A RESOLDRE L'EQUACIÓ INTEGRAL.

Degut al fet de que l'equació integral (3) no se sap resoldre, excepte pel cas sense adsorció, ni considerant el cas més senzill d'adsorció (el d'una isoterma lineal o de Henry), hem de deixar de cantó el fet de voler trobar solucions analítiques de l'equació integral (3) i emprar mètodes aproximats.

Com ja vàrem parlar en el capítol IV de mètodes aproximats de resoldre equacions integrals, n'hi havia un molt emprat per alguns autors (Holub - 1968, Guidelli - 1971, Sluyters-Rehbach i Sluyters - 1977) que consistia en suposar un desenvolupament en sèrie de la solució ($\psi(\tau)$ o $\Theta_k(\tau)$, segons s'elimini una o l'altra funció a partir de la isoterma d'adsorció) amb la qual cosa, en principi, es podria realitzar la integració i l'equació resultant

seria una equació algebraica que de forma recurrent ens aniria donant els coeficients del desenvolupament.

Aquest mètode és molt fatigós i només es pot portar a terme amb isoterms senzilles (Henry, Langmuir,...) i no hi ha garanties de què la sèrie convergeixi per a tot temps. Nosaltres no el considerarem aquí, ja que, com en el fons s'haurà de recórrer a un càlcul numèric de la sèrie, preferim un càlcul numèric directe (apartat 7.3.2.) ja que ens permetrà resoldre l'equació integral per a qualsevol tipus d'isoterma d'adsorció considerada.

Una avantatge per a una expansió en sèrie és la possibilitat d'obtenir una expressió aproximada per a $\Theta_t(\tau_d)$, i així poder tenir una expressió analítica per al polarograma (9) quan es considera el tipus particular d'isoterms d'adsorció (V-5).

7.3.1.- MÈTODE DE LES APROXIMACIONS SUCCESIVES.

Com ja vàrem veure (capítol V), aquest mètode consistia en suposar una expansió analítica senzilla per a la funció de prova i a partir de l'equació integral trobar una primera aproximació (que en principi es podria introduir de nou en el terme integral i anar trobant aproximacions succesives a la solució). Les funcions de prova emprades, estaven d'acord amb les hipòtesis de flux màxim de Koryta (1953) i de Levich (1965).

El tractament de Koryta per a la difusió vers l'electrode d'una substància susceptible d'adsorbir-se però electroinactiva, es pot aplicar al nostre cas agafant com a funció de prova inicial $\varphi(\lambda) = 0$ (hipòtesi de flux màxim). Amb aquesta funció inicial, l'equació integral (3) esdevé

$$\Theta_t^*(\tau) = \sqrt{\tau} \quad (13)$$

on hem suposat que inicialment no hi havia producte ($\varepsilon = 0$).

Quan $\tau = 1$, l'elèctrode s'haurà recobert totalment, i l'equació (13) deixarà de verificar-se. E. Laviron (1969, 1974, 1982) va emprar aquesta hipòtesi al cas d'una reacció electroquímicament reversible on els components de la reacció s'adsorbeixen molt fortament.

Emprant isoterms d'adsorció, no del tipus general (V-3), sinó que es puguin expressar de la següent forma

$$\kappa_k c_k(0, t) = \frac{\theta_k(t)}{1 - \theta_k(t)} \psi_k \left\{ \theta_R(t), \theta_F(t); \varepsilon_k \right\} \quad (14)$$

i en el cas límit d'adsorció molt forta ($\kappa_k \rightarrow \infty$), el primer terme serà finit (encara que indeterminat) quan $c_k(0, t) = 0$ i sempre que $\theta_k(t) < 1$, això s'haurà de verificar. Per tant, aquesta hipòtesi coincideix amb la hipòtesi de flux màxim de Koryta. Pel cas en què $\tau > 1$ ($t > t_m$), Laviron va suposar que l'elèctrode romandria recobert, i per tant, l'única substància que s'adsorbia seria deguda al creixement de l'àrea. Amb el nostre formalisme, aquesta hipòtesi (a la qual nosaltres hem anomenat de Koryta-Laviron) es tradueix en suposar la següent expressió

$$\theta_t^{\kappa-L}(\tau) = \begin{cases} \sqrt{\tau} & \tau < 1 \\ 1 & \tau > 1 \end{cases} \quad (15)$$

Aleshores, quan el tipus particular d'isoterms (V-5) es considerat, l'equació (VI-84) per a la intensitat instantànea es converteix en

$$\bar{y}^{\kappa-L}(\tau) = \begin{cases} \frac{\kappa}{1+\kappa} \tau^{2/6} & \tau < 1 \\ \frac{1}{1+\delta} \left\{ \delta \tau^{2/6} + \frac{4}{7} \frac{(\kappa-\delta)}{(1+\kappa)} \tau^{-2/3} \right\} & \tau > 1 \end{cases} \quad (16)$$

i l'equació (9) per a la corba polarogràfica, es converteix en

$$\bar{y}^{\kappa-L}(\bar{\delta}; \tau_d) = \begin{cases} \frac{b}{7} \frac{\beta\delta}{1+\beta\delta} \tau_d^{2/6} & \tau_d < 1 \\ \frac{b}{7} \frac{1}{(1+\delta)} \left\{ \delta \tau_d^{2/6} + \frac{\delta(\beta-1)}{1+\beta\delta} \tau_d^{-2/3} \right\} & \tau_d > 1 \end{cases} \quad (17)$$

Aquestes expressions ja varen ésser obtingudes per Laviron (1969,1974), amb el conseqüent canvi de notació, excepte en el terme "difusional" que apareix en les expressions per $\tau > 1$, ja que ell suposà que un cop recobert l'elèctrode, la intensitat era deguda només al creixement de l'àrea ($\propto \tau^{-1/3}$), i no va tenir en compte la reacció en fase volúmica que és un terme purament "difusional" ($\propto \tau^{1/6}$).

El tractament de Levich (de tipus matemàtic) va ésser emprat per R. Guidelli et al. (Guidelli i Pezzatini - 1977, Guidelli i Pergola - 1977, Picardi, Pergola, Foresti i Guidelli - 1977, Pergola, Foresti, Alosi i Guidelli - 1982) en problemes similars i consisteix en suposar que $\varphi(\mu)$ varia molt més lentament que la funció $(\lambda-\mu)^{3/2}$ dins de l'interval $\mu \in [0, \lambda]$ i aleshores, l'equació integral (3) es redueix a (no suposem que hi hagi producte inicialment, $\mathcal{E} = 0$)

$$\theta_t^{\kappa-L}(\tau) = \sqrt{\tau} (1 - \varphi(\tau)) \quad (18)$$

on el superíndex L-G indica que estem dins de l'aproximació de Levich-Guidelli (així hem anomenat a l'aproximació de Levich aplicada a la polarografia clàssica, especialment al cas d'una reacció electroquímicament reversible).

Amb aquesta aproximació, l'equació (9) per a la corba polarogràfica amb el cas particular d'isotermes d'adsorció del tipus (V-5) és

$$\bar{y}^{L-G}(\delta; \tau_d) = \frac{b}{7} \tau_d^{3/2} \frac{1}{(1+K)} \left\{ K + \left[\frac{\delta - K}{1+\delta} \right] \varphi^{L-G}(\tau_d) \right\} \quad (49)$$

la qual és equivalent a l'obtinguda per Guidelli i Pezzatini (1977) amb el canvi addient de notació.

S'ha de fer notar que (19), a diferència de l'equació (17) (aproximació de Koryta-Laviron) depèn explícitament de la isoterma, ja que s'ha de calcular el valor de $\varphi(\tau_d)$.

Veiem que aquest mètode d'aproximacions successives ens porta a deduir expressions analítiques aproximades per a les senyals resposta i ens donen un marc unificat d'on es dedueixen les expressions aproximades que es troben a la literatura, d'una forma molt clara i senzilla.

Tant l'aproximació de Koryta-Laviron com la de Levich-Guidelli són aproximacions de primer ordre, ja que fem una sola iteració del mètode, essent la de K-L vàlida per als casos d'adsorció forta. L'aproximació de L-G serà tant més vàlida quan més estacionari sigui la funció $\varphi(\mu)$ dins de l'interval considerat ($[0, \lambda]$). Com que l'equació (18) ens dóna el comportament a llargs temps (capítol V, Reinmuth i Balasubramanian - 1972b) essent el valor límit asimptòtic la solució pel cas sense adsorció ($\varphi(\lambda) = 1$, constant), és fàcil veure que quan més feble sigui l'adsorció, més vàlida se-

rà la hipòtesi de considerar $\varphi(\mu)$ constant. Es per a això que l'aproximació de Levich-Guidelli és vàlida per a adsorció feble.

Dins d'aquest marc, també hi té cabuda el model de la capa de difusió de Nernst o de l'estat estacionari, essent una aproximació d'ordre zero, ja que suposa $\varphi(\tau)$ i $\theta_r(\tau)$ com a constants des d'un bon començament.

7.3.2.- MÈTODES NUMÈRICS.

Els mètodes numèrics són uns de les més convenientes i efectives formes disponibles avui en dia per a resoldre aquests tipus de problemes, especialment per la gran facilitat de disposar d'algorismes fàcilment traduïbles en programes i solucionats en qualsevol ordinador digital (especialment en microordinadors).

Un mètode especialment dissenyat per a solucionar equacions integrals del tipus aquí presentats és el desenvolupat per R.S. Nicholson i M.L. Olmstead (1972). Aquest mètode consisteix en desenvolupar expressions aproximades per al terme integral que apareix a l'equació integral (3)

$$I(\lambda) \equiv \int_0^{\lambda} \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}} d\mu \quad (20)$$

El resultat d'aquesta operació serà un sistema d'equacions algèbriques, el qual és fàcilment expressable en qualsevol llenguatge de programació (BASIC, FORTRAN, PASCAL,...) i solucionat en un ordinador digital.

Amb la notació de Nicholson i Olmstead, el terme integral (20) és un cas particular dels que ells estudien

$$I(x) \equiv \int_0^x g(x-z) f(z) dz \quad (21)$$

on $f(x)$ és la funció incògnita i $g(x-z)$ és el nucli (Kernel) de l'equació integral. Aquest nucli és de la forma que surt per convolució, ja que l'argument és $(x-z)$. Generalment, coneixem la forma explícita d'aquest nucli.

Per a obtenir expressions aproximades per al terme integral, es segueix un mètode semblant al de calcular numèricament integrals definides. Primer, l'interval d'integració es divideix en un nombre arbitrari de subinterval·ls igualment espaiats, llavors, a cada un d'aquests subinterval·ls, s'assumeix una forma explícita (i arbitrària) per a la funció incògnita. Les constants involucrades en la definició d'aquesta funció són, llavors, seleccionades de manera que la funció satisfaci l'equació integral a un nombre arbitrari de punts dins del subinterval. El resultat és una descripció completa (aproximada en la mesura de la dimensió del subinterval) per a la funció incògnita.

L'aproximació emprada per a la funció incògnita és arbitrària, però la majoria de les funcions polinòmiques són emprades. És clar que quan més gran sigui el grau del polinomi emprat més exacta serà l'aproximació. Tanmateix, com que el càlcul esdevé farragós a l'augmentar el grau del polinomi, s'escolleixen formes polinòmiques de graus petits (zero i un). El primer d'ells assumeix que la funció incògnita es pot aproximar per una constant a cada subinterval, i per tant, ens referirem a aquesta aproximació com el mètode de la funció graó (step function method). El segon mètode aproxima la funció per una línia recta dins de cada subinterval, aquesta aproximació va ésser introduïda originalment per A. Huber

(1939) i ens referirem a ella amb el nom de mètode de Huber.

Per a aplicar aquests mètodes hem de transformar el terme integral (21). Sigui d l'amplada del subinterval, aleshores la variable x es defineix com

$$x \equiv m d, \quad m \in \mathbb{N} \quad (22)$$

i el terme integral (21) esdevindrà

$$I(md) = \int_0^{md} f(z) g(md-z) dz \quad (23)$$

Aquí m representa el nombre de subintervalls en què s'ha subdividit el domini d'integració. L'enter i ($i \leq m$) ens especificarà cada un dels subintervalls d'integració $[(i-1)d, id]$. En cada un d'aquests subintervalls, la funció contínua, $f(x)$, la substituïrem per la funció aproximada, que la designarem per $f_i(x)$. Definirem el valor numèric de la funció aproximada al final de l'interval d'integració com

$$f_i \equiv f_i(id) \quad (24)$$

Amb aquestes definicions, podem expressar el terme integral (23) com una suma d'integrals sobre cada un dels subintervalls considerats

$$I_m \equiv I(md) = \sum_{i=1}^m \int_{(i-1)d}^{id} f_i(z) g(md-z) dz \quad (25)$$

i ara és quan hem de decidir quina expressió aproximada fem en lloc de f_i .

7.3.2.1.- EL MÈTODE DE HUBER

Sempre que poguem, emprarem aquest mètode, ja que serà més precís que el de la funció graó, i en el fons, aquest en seria un cas límit.

El tractament original que Huber va fer era aplicat a una equació integral específica de tipus Volterra (Tricomi - 1957). Aquí, i seguint Nicholson i Olmstead (1972), s'adapta aquest tractament al nostre cas.

Al suposar una línia recta per a la funció incògnita, dins del subinterval considerat, en realitat el que ens quedarà indefinit serà el pendent (a_i) i l'extrem superior f_i , ja que en principi coneixerem l'extrem inferior, f_{i-1} . Aleshores, l'expressió matemàtica per a $f_i(x)$ serà

$$f_i(x) = a_i(x - id) + f_i \quad (26)$$

on el pendent vindrà definit per

$$a_i = \frac{f_i - f_{i-1}}{d} \quad (27)$$

Es fàcil veure que f_i es pot expressar en termes dels punts ja calculats, f_j ($j < i$)

$$f_i = \sum_{j=1}^i (f_j - f_{j-1}) + f_0 \quad (28)$$

on f_0 és la condició inicial (solució de l'equació integral a $T = 0$).

Combinant (27) i (28), obtindrem

$$f_i = d \cdot \sum_{j=1}^i a_j + f_0 \quad (29)$$

i eliminant f_i entre (26) i (29) ens portarà a la següent expressió per a la funció incògnita dins del subinterval i .

$$f_i(x) = a_i(x - id) + d \sum_{j=1}^i a_j + f_0 \quad (30)$$

on aquesta expressió és la forma linial més fàcilment incorporable al terme integral (25). L'única incògnita és el pendent a_i , el qual es calcularà imposant que $f_i(x)$ verifiqui l'equació integral (25). Aleshores, substituint (30) dins de l'equació integral (25), tindrem

$$I_m = \sum_{i=1}^m \int_{(i-1)d}^{id} \left\{ a_i(z-id) + d \sum_{j=1}^i a_j + f_0 \right\} g(md-z) dz \quad (31)$$

El següent canvi de variables

$$y \equiv md - z \quad (32)$$

ens convertirà (31) en

$$\begin{aligned} I_m &= \left(\begin{array}{l} z = md - y ; \quad z = (i-1)d \Rightarrow y = (m-i+1)d \\ dz = -dy ; \quad z = id \Rightarrow y = (m-i)d \end{array} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^m \int_{(m-i)d}^{(m-i+1)d} \left\{ a_i [(m-i)d - y] + d \sum_{j=1}^i a_j \right\} g(y) dy \\ &\quad + f_0 \int_0^{md} g(y) dy \quad (33) \end{aligned}$$

El primer terme de (33) el podem escriure de la següent forma equivalent

$$\begin{aligned} I_m^{(1)} &= \sum_{i=1}^m \int_{(m-i)d}^{(m-i+1)d} a_i [(m-i)d - y] g(y) dy + \\ &+ d \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^i a_j \int_{(m-i)d}^{(m-i+1)d} g(y) dy \quad (34) \end{aligned}$$

on el darrer terme de (34) es pot simplificar, eliminant un sumatori, i dona (apèndix del treball de Nicholson i Olmstead - 1972)

$$I_m^{(1)} = \sum_{i=1}^m \left\{ \int_{(m-i)d}^{(m-i+1)d} a_i [(m-1)d - \gamma] g(\gamma) d\gamma + d a_i \int_0^{(m-i+1)d} g(\gamma) d\gamma \right. \quad (35)$$

Definint els següents paràmetres, com a resultat d'integrals definides que en sabem trobar el resultat

$$t_k \equiv \int_0^{kd} g(\gamma) d\gamma \quad (36)$$

$$u_k \equiv \int_0^{kd} \gamma g(\gamma) d\gamma \quad (37)$$

Amb aquestes definicions i l'expressió (35), el terme integral (25) ens quedarà

$$I_m = \sum_{i=1}^m a_i h_{m-i+1} + \int_0 \cdot t_m \quad (38)$$

on hem definit la funció de Huber (h_k) com

$$h_k \equiv d [k t_k - (k-1) t_{k-1}] - u_k + u_{k-1} \quad (39)$$

Ja que l'equació integral es calcularà subinterval a subinterval, per a cada un d'ells, la incògnita serà a_m , aleshores es bó separar, explícitament, aquest terme de la solució numèrica (38) per al terme integral (21)-(25)

$$I_m = a_m h_1 + \sum_{i=2}^{m-1} a_i h_{m-i+1} + \int_0 t_m \quad (40)$$

Aleshores, donada una equació integral en què hi apareixi $I(x)$, aquest terme es podrà substituir per I_m (40) i on apareixi $f(x)$ separatament, se l'haurà de substituir per (30). Com que l'expressió per h_k es pot calcular prèviament, el càlcul de l'equació integral es convertirà en un sistema d'equacions algèbriques on les incògnites seran els pendents, a_m .

7.3.2.2.- STEP FUNCTION METHOD.

Amb aquest mètode, la funció incògnita és aproximada per una constant dins de cada subinterval

$$f_i(x) = b_i \quad (41)$$

Amb aquesta aproximació, el terme integral (25) esdevé

$$I_m = \sum_{i=1}^m b_i \int_{(i-1)d}^{id} g(md-z) dz \quad (42)$$

que amb el canvi de variables (32) es converteix en

$$I_m = \sum_{i=1}^m b_i \int_{(m-i)d}^{(m-i+1)d} g(y) dy \quad (43)$$

on només hi intervenen termes integrals del tipus t_k (36). Aleshores, podem posar el terme integral com

$$I_m = b_m s_1 + \sum_{i=1}^{m-1} b_i s_{m-i+1} \quad (44)$$

on s_k és una funció anàlega a la funció de Huber

$$s_r \equiv t_r - t_{r-1} \quad (45)$$

Naturalment, per a la solució agafarem el valor d'aquestes constants, b_m , i les suposarem com el valor de $f(x)$ a $x = md$. El cas $m = 0$ (condició inicial) el pendrem directament com $b_0 \equiv f_0$.

7.4.- ADSORCIÓ SEGONS UNA ISOTERMA DE LANGMUIR.

Aquí, suposarem que les substàncies s'adsorbeixen segons una isoterma de Langmuir. Aquesta es dedueix a partir de la següent equació d'estat per a la fase interfacial (σ)

$$\gamma = -RT \Gamma_m \ln \left\{ 1 - \frac{\Gamma_r}{\Gamma_m} \right\} \quad (46)$$

on per a establir-la, s'ha suposat que es verificaven les següents hipòtesis, dins del model establert en el capítol II (II-9):

- i) tots els llocs d'adsorció són equivalents.
- ii) no hi ha interacció entre les molècules adsorbides.

Amb aquestes hipòtesis, la isoterma d'adsorció que s'estableix, quan entren en joc dues substàncies, és (Laviron - 1982)

$$K_r c_r (0, t) = \frac{\theta_r(t)}{n_r (1 - \theta_t(t))^{n_r}} \quad (47)$$

on n_k és el nombre de molècules de dissolvent que una molècula de substància k desplaça, dins del model de la reacció d'adsorció (II-9)

Aquest tipus d'isoterma és del tipus particular d'isotermes d'adsorció (V-5), i per tant, la hipòtesis de reversibilitat electroquímica (V-2) prent la forma (V-6), és a dir

$$\frac{\theta_r(t)}{\theta_r(t)} = \frac{K_r c_r (0, t)}{K_r c_r (0, t)} = K \quad (48)$$

Aleshores, l'expressió per a les isoterms (47) es pot posar en termes de la funció $\varphi(\lambda)$ i $\theta_t(\lambda)$, les quals són les que estan relacionades per l'equació integral (3), i així la isoterma d'adsorció, amb les hipòtesis de Langmuir i en el cas particular de què $n_R = n_P = 1$, s'escriurà

$$\omega \varphi(\lambda) = \frac{\theta_t(\lambda)}{1 - \theta_t(\lambda)} \quad (49)$$

on ω és un paràmetre adimensional, relacionat amb els coeficients d'adsorció

$$\omega \equiv \frac{\beta_n (1 + \pi)}{1 + \delta} \quad (50)$$

on β_n ja ha estat definit a (VI-30).

7.4.1.- EQUACIÓ INTEGRAL.

Introduint l'equació (49) dins de l'equació integral (3), s'obté una equació integral inhomogènia de Volterra per a la funció $\theta_t(\lambda)$, la qual només ens dependrà d'un paràmetre, ω . Aquesta equació és similar a l'obtinguda per Reinmuth i Balasubramanian (1972b) amb l'adequat canvi de notació.

$$\theta_t(\lambda) = \lambda^{3/24} - \frac{1}{2} \lambda^{-2/7} \int_0^\lambda \left[\frac{\theta_t(\mu)}{1 - \theta_t(\mu)} \right] \frac{1}{\sqrt{\lambda - \mu}} d\mu \quad (51)$$

Es possible, en el cas particular $n_R = n_P = 1$, invertir l'expressió per a la isoterma (49), és a dir, podem posar $\theta_t(\lambda)$ en funció de $\varphi(\lambda)$

$$\theta_t(\lambda) = \frac{\omega \varphi(\lambda)}{1 + \omega \varphi(\lambda)} \quad (52)$$

Això ens permet obtenir una equació integral per a

$\varphi(\lambda)$, on el terme integral serà més simple que a (51)

$$\frac{\psi \varphi(\lambda)}{1 + \psi \varphi(\lambda)} = \lambda^{3/4} - \frac{1}{2} \lambda^{-2/4} \int_0^\lambda \frac{\varphi(u)}{\sqrt{\lambda-u}} du \quad (53)$$

7.4.2.- ALGORISME DE CÀLCUL PER A RESOLDRE L'EQUACIÓ INTEGRAL.

El terme integral de l'equació (53) és del tipus que ens permet aplicar el mètode de Huber, ja descrit a l'apartat 7.3.2.1., i així procedir a una resolució numèrica per a trobar $\varphi(\lambda)$ i a la vegada $\theta_t(\lambda)$.

El nucli (kernel) de l'equació integral (21) és

$$g(\lambda-u) \equiv \frac{1}{\sqrt{\lambda-u}} \quad (54)$$

i el terme integral el podem posar com (40)

$$I_m = a_m h_1 + \sum_{i=1}^{m-1} a_i h_{m-i+1} \quad (55)$$

on hem agafat el valor inicial f_0 com a zero, ja que $\varphi(0^+) = 0$ (com ha vàrem discutir en el darrer capítol).

La funció de Huber, s'escriurà en el nostre cas, com

$$h_\kappa = \frac{4}{3} d^{3/2} \left\{ \kappa \sqrt{\kappa} - (\kappa-1) \sqrt{\kappa-1} \right\} \quad (56)$$

Així, l'equació integral (53) es converteix en una equació recurrent per a trobar els diferents pendents a_m , i llavors a partir de l'equació (29) podem trobar els valors numèrics de la funció incògnita $\varphi(\lambda)$ dins de cada interval.

L'equació recurrent per als pendents a_m , és

$$\frac{\psi d [a_m + A_m]}{1 + \psi d [a_m + A_m]} = (md)^{3/24} \left\{ 1 - \frac{2}{3} \frac{d}{\sqrt{m}} (a_m + B_m) \right\} \quad (57)$$

on hem definit

$$A_m \equiv \sum_{k=1}^{m-1} a_k \quad (58)$$

$$B_m \equiv \sum_{k=1}^{m-1} a_k \left\{ (m-k+1)^{3/2} - (m-k)^{3/2} \right\} \quad (59)$$

la qual és una equació de segon grau per a a_m

$$a_m^2 + b \cdot a_m + c = 0 \quad (60)$$

on

$$b \equiv \frac{3\sqrt{m}}{(md)^{3/24} \cdot 2d} \left(1 - (md)^{3/24} \right) + A_m + B_m + \frac{1}{\psi d} \quad (61)$$

$$c \equiv \frac{3\sqrt{m}}{(md)^{3/24} \cdot 2d} \left\{ A_m - (md)^{3/24} \left[\frac{1}{\psi d} + A_m \right] \right\} + B_m \left(\frac{1}{\psi d} + A_m \right) \quad (62)$$

De les dues possibilitats de l'equació de segon grau per al pendent a_m , escollim l'associada amb el signe més, ja que el pendent a_m ha de ser positiu pel fet de què les funcions incògnites $\psi(\lambda)$ i $\theta_t(\lambda)$ han de ser monòtones creixents.

Per a realitzar càlculs numèrics, haurem d'escollir un valor per a l'amplada del pas d'integració, d . Hem escollit el valor $d = 0.02$ per a la variable temporal λ amb uns 250 passos d'integració, ja que ens interessa que la variable temporal τ , varii entre 0 i 2, i que el nombre de passos d'integració no sigui massa gran. Aquest valor dóna unes diferències respecte dels resultats trobats amb càlculs més acurats (amb $d = 0.02$) menors del 0.1%.

7.4.3.- RESULTATS NUMERICIS PER A $f(\tau)$.

S'ha considerat un especial interès en estudiar les característiques de la concentració del reaccionant a la superfície electròdica, $f(\tau)$, com a solució de l'equació integral (53) tenint en compte la relació que hi ha entre $f(t)$ i $\varphi(t)$ (V-39), ja que la intensitat del current degut a l'adsorció dependrà d'aquesta funció, per tant, el seu comportament característic estarà fortament relacionat amb el de $\varphi(\tau)$.

Degut a l'equació integral (53) i a la relació entre $f(\tau)$ i $\varphi(\tau)$, la funció $f(\tau)$ dependrà de dos paràmetres w i δ , els quals inclueixen el potencial, la relació de coeficients d'adsorció i un d'aquests coeficients d'adsorció com els paràmetres de caire físic més importants. La resta de paràmetres no tenen tanta importància, donant solsament l'escala de temps, a través de t_m , l'escala de concentració, a través de c_R^* i l'escala de la intensitat de current, a través de $i_d(t_m)$, i permetent-nos posar-ho de forma adimensional.

Les figures 1-3 ens mostren alguns dels resultats obtinguts. La relació de coeficients d'adsorció $\beta (\propto K_P / K_R)$ s'ha mantingut constant, variant, però, $\beta_R (\propto K_R)$. Aquestes gràfiques mostren dos tipus diferents de corbes. El primer (figura 1) on β_R és molt petit (adsorció feble), la concentració a la superfície electròdica assoleix, ràpidament, un valor constant. En el segon (figura 3), on β_R és molt gran (adsorció forta), la concentració a la superfície electròdica és practicament zero fins arribar a $T = t_m$, llavors creix bruscament fins a un valor asimptòtic. La figura 2 correspon a un cas intermig entre ambdós casos de comportaments extrems. Una diferència essencial entre aquests comportaments és l'existència d'un punt d'inflexió en el cas d'adsorció forta

FIGURA 1.-

Corbes $f(\zeta) = c_R(0, \zeta)$ versus $\zeta = t / t_m$

En totes les figures s'ha considerat un procés elemental de reducció amb $n = 2$, $T = 298.16$ K, $D_R = D_P = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_m = 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ i $m = 10^{-6} \text{ kg. s}^{-1}$; $c_R = 0.0957 \text{ mol m}^{-3}$, $c_P = 0$, $t_m = 2.001 \text{ s}$ i $i_d(t_m) = 1.51643 \times 10^{-7} \text{ A}$. Per a aquest cas particular $\beta = 0.01$, $K_R = 10 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $E - E_0 = 0.03 \text{ V}$ (a); 0 (b); -0.02 V (c); -0.04 V (d).

La corba contínua representa els resultats numèrics i la ratllada els obtinguts dins de l'aproximació de Levich-Guidelli.