

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

Fernando MATA PEREZ, Catedràtic i
Director del Departament de Química-Física
de la Universitat de Barcelona,

FA CONSTAR: Que el present treball, titulat
"EL MÈTODE DE LES TRANSFORMADES
INTEGRALS EN L'OBTENCIÓ DE FUNCIONS
RESPOSTA EN PROCESSOS ELECTRODICS",
ha estat realitzat en aquest Depar-
tament sota la Direcció del Profes-
sor Dr. Fausto SANZ CARRASCO, amb
la seva revisió final.
Constitueix la memòria de Tesi
Doctoral del Llicenciat en Ciències
Químiques en Francesc MAS i PUJADAS.



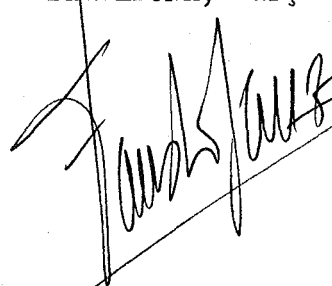
BARCELONA, març del 1.985

Fernando Mata Pérez
Doctor Fernando Mata Pérez
CATEDRATICO

Fausto SANZ CARRASCO, Professor
Titular del Departament de Química-Física de la
Universitat de Barcelona,

FA CONSTAR: Que el present treball, titulat
"EL MÈTODE DE LES TRANSFORMADES
INTEGRALS EN L'OBTENCIÓ DE FUNCIONS
RESPOSTA EN PROCESSOS ELECTRÒDICS",
ha estat realitzat sota la seva
Direcció pel Llicenciat en Ciències
Químiques en Francesc MAS i PUJADAS
i constitueix la seva memòria de
Tesi Doctoral, la presentació de
la qual s'autoritza.

BARCELONA, març del 1985

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Fausto Sanz Carrasco', is written over a diagonal line that extends from the bottom left towards the top right.

als meus pares

" El simple fet no és mesurable,
no hi ha experiment o observació
possible sense un marc teòric
relevant. "

D.S. Kothari - 1975

AGRAÏMENTS.

En primer lloc, vull deixar palès el meu profund agraïment al meu company en Jaume Puy i Llorens per la seva valuosa ajuda i comprensió en les llargues i a vegades difícils discussions que el present treball ha suscitat, i sense les quals m'hauria estat molt difícil la seva realització.

Molt especial és el meu agraïment al Dr. en Fausto Sanz i Carrasco que, com a director del treball, m'ha estimulat i aconsellat en tot moment en la realització del mateix.

També vull constatar el meu reconeixement al recentment traspassat Dr. en Josep Virgili i Vinadé, que en pau descansi, el qual com a director del departament de Química-Física va orientar-me i aconsellar-me en el tipus de treball més ecaient que, pel meu tarannà, podia realitzar.

Als meus companys de despatx, en Juan Carlos Paniagua, n'Eudald Vilaseca i en José Salvador, que m'han hagut d'aguantar durant la realització d'aquest treball, i dels quals sempre he rebut estímulo, ajuda i comprensió.

Als Drs. en Carlos Müller, en Josep Claret i en Joan Miquel Feliu per llur ajuda i estímulo en la realització del present treball, en especial per les orientacions rebudes en qüestions de tipus experimental, dins del camp propiament electroquímic.

A la resta de companys i col·legues del departament i de la facultat que a tothora m'han donat suport, ajuda i comprensió en la realització d'aquest treball, i molt especialment a na Queta, per moltes coses.

Finalment, vull remarcar l'estímul, comprensió i ajuda rebuts pels meus companys de pis durant la redacció de la present memòria, en Toni, na Teresa i especialment na Maria.

0.- ÍNDEX.

1.- INTRODUCCIÓ.	1
1.1.- Objectiu del treball.	6
2.- INTERFASES ELECTRÒDIQUES.	9
2.1.- Concepte d'interfase electròdica.	10
2.2.- Tractaments químic-físics.	11
2.2.1.- Tractaments termodinàmics.	11
2.2.1.1.- Model de Gibbs.	12
2.2.1.2.- Model de Verschaffelt-Guggenheim.	12
2.2.1.3.- Model basat en la termodinàmica local.	13
2.2.1.4.- Estudi i comparació dels models basats en la termodinàmica d'equilibri, no local.	14
2.2.1.4.1.- Variables independents per a descriure el sistema.	15
2.2.1.4.2.- L'equació electrocapil·lar.	18
2.2.1.4.3.- Isoterma d'adsorció.	21
2.2.1.5.- Recents avenços en l'estudi termodinàmic d'interfases electrificades.	24
2.2.2.- Tractaments estadístics.	24
2.2.2.1.- Teories clàssiques.	24
2.2.2.2.- Teories estadístiques basades en models hamiltonians.	25
2.2.2.3.- El model de "jellium".	27
3.- PROCESSOS ELECTRÒDICS.	30
3.1.- Concepte i classificació de processos electròdics.	31
3.2.- Etapes en què es poden dividir els processos electròdics.	32
3.2.1.- Transport de matèria.	32
3.2.1.1.- Equacions fonamentals.	32
3.2.1.1.1.- Flux i velocitat de les espècies.	33

3.2.1.1.2.- Forces termodinàmiques.	33
3.2.1.1.3.- Relació entre fluxes i forces termodinàmiques.	35
3.2.1.1.4.- Sistemes de referència.	36
3.2.1.2.- Aproximació de dissolucions diluïdes ideals.	37
3.2.1.2.1.- Dissolucions diluïdes.	37
3.2.1.2.2.- Dissolucions diluïdes ideals.	39
3.2.1.2.3.- Eliminació del potencial elèctric de les equacions bàsiques.	40
3.2.1.3.- Equacions de conservació.	40
3.2.1.3.1.- Conservació de la massa.	41
3.2.1.3.2.- Conservació del moment.	42
3.2.2.- Adsorció a la interfase electròdica.	43
3.2.3.- Transferència de càrrega.	44
3.2.3.1.- Relacions vàlides quan no hi ha transport.	45
3.2.3.2.- Relacions vàlides quan hi ha transport.	46
3.2.3.2.1.- Relació de reversibilitat electroquímica.	46
4.- TRACTAMENT MATEMÀTIC DELS PROCESSOS ELECTRÒDICS CONTROLATS PER TRANSPORT.	49
4.1.- Equació de difusió-convecció.	50
4.1.1.- Condicions de contorn.	51
4.2.- Tipus de tractaments matemàtics.	53
4.2.1.- Solució del cas estacionari.	54
4.2.2.- Simulació analògica.	55
4.2.3.- Simulació digital: Diferències finites.	57
4.2.3.1.- Mètodes implícits i explícits.	59
4.2.3.2.- L'algorisme HOPSCOTCH.	61
4.2.4.- Desenvolupament en sèries.	63
4.2.4.1.- Desenvolupament en sèrie de potències.	64
4.2.4.2.- Desenvolupament en sèrie de polinomis ortogonals.	68

4.2.4.2.1.- Col.locació ortogonal en medis finits.	69
4.2.4.2.1.1.- Aplicació a un exemple senzill.	69
4.2.4.2.1.2.- Altres aplicacions.	75
4.2.4.2.2.- Col.locació ortogonal en medis semiinfinites.	75
4.2.4.2.3.- Comparació amb el mètode de les diferèn- cies finites en un exemple concret.	77
4.2.5.- Transformades integrals.	77
4.2.5.1.- Transformada de Laplace.	78
4.2.5.1.1.- Propietats.	80
4.2.5.1.2.- Aplicació a la resolució de l'equació de difusió-convecció.	83
4.2.5.1.2.1.- Limitacions del mètode.	83
4.2.5.1.2.2.- Establiment d'un formalisme general de resolució.	84
4.2.5.1.2.2.1.- Restricció al cas d'una variable relevant.	85
4.2.5.1.2.2.2.- Visió bibliogràfica de la generalització del formalisme.	89
4.2.5.1.2.2.3.- Extensió del formalisme al cas de més d'una variable espacial relevant.	95
4.2.5.1.2.2.4.- Comentaris sobre l'establiment d'un formalisme general de processos electròdics.	96
4.2.5.1.3.- Resolució d'equacions integrals.	98
4.2.5.1.3.1.- Expansió en sèrie de potències.	98
4.2.5.1.3.2.- Mètode de les aproximacions succe- sives.	98
4.2.5.1.3.3.- Mètodes numèrics.	100
4.2.5.2.- Càlcul fraccional: diferintegrals.	101

4.2.5.2.1.- Aplicacions als problemes de difusió.	102
4.2.5.2.2.- Aplicació als problemes electroquímics.	104
4.2.5.3.- Alguns exemples d'aplicació del mètode de les transformades integrals a altres camps no electroquímics.	105
4.3.- Importància de l'elegància dins d'un formalisme matemàtic.	105
4.3.1.- Bellesa de les equacions.	106
4.3.2.- La irreconable efectivitat de les matemàtiques.	107
5.- APLICACIÓ A CERTS TIPUS D'INTERFÍCIES ELECTRÒDIQUES AMB GEOMETRIES UNIDIMENSIONALS.	109
5.1.- Hipòtesis físiques de treball.	110
5.1.1.- Transferència de càrrega.	111
5.1.2.- Isotherma d'adsorció.	111
5.1.3.- Transport de matèria vers la interfície electròdica.	112
5.1.4.- Procés a potencial constant.	114
5.2.- Tipus de geometries unidimensionals.	116
5.2.1.- Difusió semiinfinita sense convecció.	117
5.2.1.1.- Geometria plana.	117
5.2.1.1.1.- Resolució de l'equació diferencial.	118
5.2.1.1.2.- Equació integral.	119
5.2.1.1.3.- Cas sense adsorció.	122
5.2.1.2.- Geometria esfèrica.	123
5.2.1.2.1.- Resolució de l'equació diferencial.	123
5.2.1.2.2.- Equació integral.	125
5.2.1.2.3.- Cas sense adsorció.	126
5.2.2.- Difusió semiinfinita amb convecció.	127
5.2.2.1.- Elèctrode de gotes de mercuri. DME.	127
5.2.2.1.1.- Velocitat del fluid relativa a la superfície electròdica.	128

5.2.2.1.2.- Model de pla en expansió.	130
5.2.2.1.2.1.- Resolució de l'equació diferencial.	131
5.2.2.1.2.2.- Equació integral.	132
5.2.2.1.2.3.- Cas sense adsorció.	134
5.2.2.1.3.- Model d'esfera en expansió.	135
5.2.2.1.3.1.- Resolució de l'equació diferencial.	136
5.2.2.1.3.2.- Equació integral.	142
5.2.2.1.3.3.- Cas sense adsorció.	144
5.2.2.2.- Elèctrode de disc rotatori. RDE.	145
5.2.2.2.1.- Velocitat del fluid.	145
5.2.2.2.1.1.- Hipòtesis sobre el moviment hidrodinàmic del fluid.	146
5.2.2.2.1.2.- Resolució de l'equació de Navier-Stokes.	147
5.2.2.2.2.- Resolució de l'equació diferencial.	151
5.2.2.2.3.- Equació integral.	156
5.2.2.2.4.- Cas sense adsorció.	157
5.3.- Aplicació del mètode de les aproximacions successives a la resolució de les equacions integrals.	157
5.3.1.- Tipus d'aproximacions emprades.	157
5.3.1.1.- Hipòtesi de Koryta de flux màxim.	157
5.3.1.2.- Hipòtesi de Levich.	158
5.3.2.- Tipus de geometries.	159
5.3.2.1.- Difusió semiinfinita amb geometria plana.	159
5.3.2.1.1.- Aproximació de flux màxim.	159
5.3.2.1.2.- Aproximació de Levich.	160
5.3.2.2.- Difusió semiinfinita amb geometria esfèrica	161
5.3.2.2.1.- Aproximació de flux màxim.	161
5.3.2.2.1.1.- Temps de recobriment màxim.	162
5.3.2.2.1.1.1.- Límit pla.	163
5.3.2.2.1.1.2.- Límit de microelèctrode esfèric	164
5.3.2.2.2.- Aproximació de Levich.	165

5.3.2.3.- DME dins del model de pla en expansió.	166
5.3.2.3.1.- Aproximació de flux màxim.	166
5.3.2.3.2.- Aproximació de Levich.	166
5.3.2.4.- DME dins del model d'esfera en expansió.	167
5.3.2.4.1.- Aproximació de flux màxim.	167
5.3.2.4.1.1.- Temps de recobriment màxim.	167
5.3.2.4.1.1.1.- Límit pla.	168
5.3.2.4.1.1.2.- Límit de microelèctrode esfèric.	169
5.3.2.4.2.- Aproximació de Levich.	170
5.3.2.5.- RDE.	171
5.3.2.5.1.- Aproximació de flux màxim.	171
5.3.2.5.1.1.- Temps de recobriment màxim.	172
5.3.2.5.1.1.1.- Límit de baixes freqüències.	173
5.3.2.5.1.1.2.- Límit d'altres freqüències.	173
5.3.2.5.2.- Aproximació de Levich.	174
6.- PROCESSOS FARADAICS. FUNCIONS RESPOSTA $i(t)$ i $Q(t)$.	176
6.1.- Obtenció de funcions resposta.	177
6.1.1.- Intensitat del corrent elèctric.	177
6.1.1.1.- Obtenció dels gradients de concentració a la interfície electròdica.	179
6.1.1.2.- Equació integrodiferencial.	180
6.1.2.- Càrrega total bescanviada a la interfície electròdica.	181
6.2.- Tipus d'interfícies electròdiques.	182
6.2.1.- Elèctrode pla estacionari.	182
6.2.1.1.- Equació integrodiferencial.	183
6.2.1.2.- Equació per a la intensitat.	183
6.2.1.3.- Equació per a la càrrega total.	185
6.2.1.4.- Restricció a un tipus particular d'isotermes d'adsorció.	186

6.2.2.- Elèctrode esfèric estacionari.	187
6.2.2.1.- Equació integrodiferencial.	187
6.2.2.2.- Equació per a la intensitat.	188
6.2.2.3.- Equació per a la càrrega total.	189
6.2.2.4.- Restricció a un tipus particular d'isoter- mes d'adsorció.	191
6.2.2.5.- Cas sense adsorció.	191
6.2.3.- DME dins del model de pla en expansió.	192
6.2.3.1.- Equació integrodiferencial.	192
6.2.3.2.- Equació per a la intensitat.	194
6.2.3.3.- Equació per a la càrrega.	196
6.2.3.4.- Restricció a un tipus particular d'isoter- mes d'adsorció.	198
6.2.4.- DME dins del model d'esfera en expansió.	199
6.2.4.1.- Equació integrodiferencial.	200
6.2.4.1.1.- Model de Koutecký.	201
6.2.4.1.1.1.- Equació per a la intensitat.	201
6.2.4.1.1.2.- Equació per a la càrrega total.	204
6.2.4.1.1.3.- Restricció a un tipus particular d'isotermes d'adsorció.	206
6.2.4.1.1.4.- Cas sense adsorció.	206
6.2.4.1.2.- Primera correcció a l'esfericitat.	207
6.2.4.1.2.1.- Equació per a la intensitat.	207
6.2.4.1.2.2.- Equació per a la càrrega total.	208
6.2.4.1.2.3.- Restricció a un tipus particular d'isotermes d'adsorció.	210
6.2.4.1.2.4.- Cas sense adsorció.	210
6.2.5.- RDE dins del model de Levich.	211
6.2.5.1.- Equació integrodiferencial.	212
6.2.5.2.- Equació per a la intensitat.	212
6.2.5.3.- Equació per a la càrrega total.	214

6.2.5.4.- Restricció a un tipus particular d'isotermes d'adsorció.	216
6.2.5.5.- Cas sense adsorció.	216
7.- APLICACIÓ DEL FORMALISME A UN PROCÉS ELECTRODÍIC CONCRET. EL DME.	219
7.1.- Repàs de fòrmules bàsiques.	220
7.2.- Polarografia.	221
7.2.1.- Corba polarogràfica (polarograma).	221
7.2.2.- Comparació amb la hipòtesi d'estat estacionari.	222
7.2.3.- Aparició de preones i postones.	224
7.3.- Mètodes aproximats per a resoldre l'equació integral.	225
7.3.1.- Mètode de les aproximacions succesives.	226
7.3.2.- Mètodes numèrics.	230
7.3.2.1.- El mètode de Huber.	232
7.3.2.2.- Step function method.	236
7.4.- Adsorció segons una isoterma de Langmuir.	237
7.4.1.- Equació integral.	238
7.4.2.- Algorisme de càlcul per a resoldre l'equació integral.	239
7.4.3.- Resultats numèrics per a $f(\tau)$.	241
7.4.4.- Intensitat del procés.	251
7.4.5.- Resultats numèrics per a la funció $\gamma(\tau)$.	252
7.4.6.- Corba polarogràfica.	259
7.4.7.- Resultats numèrics per als polarogrames.	26
7.5.- Adsorció segons una isoterma de Frumkin.	265
7.5.1.- Equació integral.	266
7.5.2.- Algorisme de càlcul per a resoldre el sistema d'equacions integrals en forma implícita.	267
7.5.3.- Resultats numèrics per a les funcions $\Theta_k(\tau)$.	269
7.5.4.- Intensitat del procés. Resultats numèrics.	272

7.5.5.- Corbes polarogràfiques.	272
8.- CONCLUSIONS.	286
9.- BIBLIOGRAFIA.	312

I.- INTRODUCCIÓ.

L'electroquímica ha experimentat un salt significatiu en els darrers anys, donada la possibilitat de control dels sistemes experimentals mitjançant les innovacions tecnològiques. Malgrat això, el caire heterogeni dels processos electroquímics no permet el tractament teòric d'aquests sistemes, tant des d'un punt de vista macroscòpic, ja que un estudi així requeriria l'ús de la termodinàmica de processos irreversibles, la qual és inaplicable donat que a la regió interfacial no es verifica la hipòtesi d'equilibri local, peça clau d'aquesta teoria, com des d'un punt de vista microscòpic, ja que l'estructura de la regió interfacial és d'una gran complexitat i encara no hi ha models microscòpics que ens descriguin les interfases d'una forma bastant general a menys que es simplifiqui molt el model. Això fa que existeixin formalismes aproximats que permeten estudiar els processos electròdics des d'un punt de vista cinètic on la interfase juga un paper secundari o té una definició purament geomètrica de separació de fases.

Cal esmentar que recentment s'ha desenvolupat una teoria general de sistemes (Kalman, Falb i Arbib - 1969, von Bertalanffy et al. - 1972, Aracil - 1978, Epelboin, Gabrielli i Keddam - 1984, entre d'altres) en el cas de no disposar d'una teoria concreta que descriu el comportament del sistema i la seva evolució davant de pertorbacions externes.

Aquesta teoria és basada en la modelització del sistema mitjançant la definició d'un cert nombre de quantitats, entre les quals cal distinguir les variables d'estat que ens descriuen el sistema (\vec{X}), les variables de control (\vec{W}) que seran els lligams a què està sotmès el sistema i les variables d'entrada (input), i les variables de sortida (\vec{Y}) (output), que seran els observables del sistema.

Aleshores, si coneixem un estat inicial del sistema, $\vec{X}(t_0)$ i les variables de control, $\vec{W}(t)$, per a conèixer l'estat del sistema a qualsevol temps $t > t_0$, existeix una llei d'evolució causal que ens donarà $\vec{X}(t)$

$$\vec{X}(t) = \mathcal{F} \left\{ t_0, t, \vec{X}(t_0), \vec{W}(t) \right\} \quad (1)$$

on \mathcal{F} és l'anomenada funció de transició d'estats que ens descriu el comportament del sistema. Aquesta funció sol ésser molt difícil de trobar, dependrà del model considerat, i generalment serà la solució d'un sistema d'equacions integrodiferencials.

Les funcions resposta (variables de sortida, observables, output) dependran de l'estat del sistema, i en general vindran donades per

$$\vec{Y}(t) = \mathcal{X} \left\{ t_0, t, \vec{X}(t_0), \vec{W}(t) \right\} \quad (2)$$

Recentment, i degut a la no aplicabilitat dels mètodes termodinàmics per a caracteritzar l'estat del sistema, en especial la interfase, s'ha justificat les equacions que ens descriuen el comportament macroscòpic del sistema a partir del seu comportament microscòpic (molt més ben conegut), emprant els mètodes de la mecànica estadística. Aquesta aproximació ens diu que l'estat de la interfase es pot caracteritzar per un conjunt de magnituds internes, per exemple, la concentració de l'espècie k , $c_k(\vec{r}, t)$, la temperatura del sistema, $T(\vec{r}, t)$, i el potencial elèctric, $\mathcal{E}(\vec{r}, t)$, com a camps escalars, entre d'altres.

Les lleis que ens donen la distribució espacial i temporal d'aquestes quantitats són ben conegudes (equacions de conservació de l'energia i de la matèria, equacions de la hidrodinàmi-

ca en general, lleis fenomenològiques per al transport de la matèria i de la calor, encara que el seu ús no sigui del tot justificable en segons quins problemes, i lleis de Maxwell. Aquestes lleis ens portaran a un conjunt d'equacions integrodiferencials, la solució de les quals ens donarà la funció \mathcal{F} , que a la vegada ens permet descriure l'estat del sistema.

Les variables d'entrada (i de control) es poden classificar en dos tipus diferents:

i) les magnituds externes, imposades per l'experimentador i l'entorn, les quals constitueixen les condicions experimentals. Aquestes variables de control s'introdueixen en el model com a condicions inicials i de contorn de les equacions diferencials que ens descriuen l'evolució de les variables d'estat. Entre les més importants cal destacar, la concentració en el sí de la dissolució de les espècies que entren en joc, la diferència de potencial entre l'elèctrode de referència i el de treball, la temperatura absoluta, la pressió, l'àrea de l'elèctrode i la velocitat angular de rotació de la superfície electròdica, entre d'altres.

ii) les magnituds internes, anomenades fonts de soroll, les quals ens pertorbaran el sistema i que no es poden controlar per l'experimentador. El fet de considerar-les ens obligarà a generalitzar la descripció mitjançant l'ús d'equacions diferencials estocàstiques (van Kampen - 1982), ja que aquestes fonts de soroll s'introdueixen de forma probabilística.

Per fi, un cop coneixem l'evolució de les variables d'estat, $X(t)$, i el funcional χ que ens dona les funcions resposta $Y(t)$ (2), podrem obtenir les funcions resposta, per exemple la intensitat del procés de transferència de càrrega a l'elèctrode si el potencial és una variable d'entrada del sistema.

Conèixer les funcions resposta és important, ja que ens permetrà comparar el model que hem efectuat del sistema a estudi amb els resultats experimentals i així veure fins a quin punt és fiable el model i com millorar-lo, si s'escau.

L'elaboració d'un model per al comportament de la interfase s'ha de derivar de les equacions generals de la Física que tenen en compte el caràcter, en general no lineal, del procés involucrat. La comparació del model amb les dades experimentals requereix càlculs que poden ser més o menys complicats segons sigui la complexitat del model que es volgui tractar. Hi ha moltes maneres de simplificar els càlculs, essent una de les més interessants la linearització de les equacions no lineals que ens descriuen l'estat del sistema.

La pertorbació del sistema electroquímic des de l'estat estacionari en què es troba inicialment, permet la relaxació del sistema vers un nou estat estacionari. Com que els diversos processos elementals (difusió, adsorció/desorció, reaccions heterogènies,...) relaxen amb diferents velocitats, la resposta transitòria es pot analitzar dividint el procés electroquímic global en les seves etapes elementals i extraure'n així la informació cinètica desitjada.

Les quantitats emprades més freqüentment per a identificar els processos que governen el comportament de les interfases (processos electròdics) són quantitats elèctriques. Com que la velocitat de les reaccions heterogènies són sovint dependents del potencial, una pertorbació del potencial de l'elèctrode ens donarà informació respecte dels processos electroquímics que es produeixen a la interfase. De la mateixa manera, com que les constants de velocitat de les reaccions en fase homogènia acoblades al procés electrò-

dic estan relacionades amb la intensitat del current a l'elèctrode, una pertorbació d'aquesta ens donarà una informació semblant. Tanmateix, aquestes quantitats no són les úniques variables de control que s'empren en l'estudi de processos electròdics.

La realització d'una experiència que permeti d'un cantó la regulació i llavors l'anàlisi de processos electròdics i per una altra banda, l'elaboració de models, els quals s'han de comparar amb les dades experimentals, requereix una descripció acurada de les lleis que governen el comportament elèctric i cinètic de la interfase.

1.1.- OBJECTIU DEL TREBALL.

Dins d'aquesta línia, el present treball es troba orientat a l'obtenció de funcions resposta de sistemes electroquímics tot utilitzant el mètode matemàtic de les transformades integrals. Si bé aquest mètode ha estat utilitzat en la resolució de de terminats sistemes simples, la forma de tractar el problema havia deixat pas a mètodes de linearització o de simulació numèrica per a resoldre problemes més complexos.

El mètode, que consisteix en transformar el conjunt d'equacions diferencials que descriuen l'evolució de les variables d'estat en un conjunt d'equacions integrals més fàcils de resoldre, s'ha generalitzat per a sistemes en què imposen unes poques hipòtesis de caràcter físic. La funció resposta s'obté de forma exacta i permet garantir la bondat de possibles mètodes aproximats a proposar a partir de les equacions integrals. En efecte, en utilitzar el mètode de les aproximacions successives, s'obtenen solucions analítiques per a aquestes equacions, o sinó sistemes d'equacions funcionals implícites més senzilles que el sistema d'equacions integrals,

tot retrobant les aproximacions possibles donades a la bibliografia per a estudiar els mateixos sistemes, la qual cosa ens dóna un marc general i unificat per a deduir de les equacions generals les solucions aproximades.

En el capítol II, s'ha fet un petit resum de l'estat actual de les teories físiques que ens descriuen les interfases electrificades, en particular les electròdiques. Això ens permet escollir quines són les variables d'estat que ens caracteritzaran la interfase.

El capítol III es centra en l'establiment de les equacions diferencials que ens descriuen l'evolució de les variables que ens caracteritza l'estat del sistema, així com de les condicions inicials i de contorn associades amb les característiques del procés i amb els lligams del sistema (variables de control).

Dins dels mètodes matemàtics més emprats per a resoldre aquest tipus d'equacions, que trobem en el capítol III, en el capítol IV esmentem els més importants, i d'entre ells destaquem el mètode de les transformades integrals que és el que desenvolupem en els capítols V i VI, dedicats l'un a trobar les variables d'estat i l'altra a trobar les funcions resposta, en especial la intensitat i la càrrega total, d'un procés elemental de transferència de càrrega, bescanviada a la interfase electròdica. Els sistemes estudiats, centrant-nos en llur geometria i règim hidrodinàmic, són l'elèctrode pla estacionari, l'elèctrode esfèric estacionari, l'elèctrode de gotes de mercuri, tant dins del model de pla en expansió com d'esfera en expansió i l'elèctrode de disc rotatori.

En el capítol VII, es fa l'aplicació d'aquest formalisme a un exemple concret, el de la polarografia, que ha estat

molt estudiat en casos sense complicacions degudes a l'adsorció a la interfase electròdica. En aquest cas s'han resol les equacions plantejades per a descriure el procés, amb les hipòtesis fetes en els darrers capítols, i quan l'adsorció dels components de la reacció segueixen una isoterma de Langmuir o de Frumkin. Això ens permetrà valorar l'exactitud de les altres tècniques matemàtiques emprades per a resoldre aquest problema, generalment de forma aproximada, algunes de les quals es dedueixen de les equacions generals plantejades al aplicar el mètode d'aproximacions successives per a resoldre les equacions integrals que surten. Ademés es veu l'aplicabilitat del mètode per a resoldre casos en què les tècniques convencionals no reixeixen o porten a equacions d'un grau molt elevat de complexitat per a dur-ho a la pràctica.

Aquest estudi es troba restringit als processos electròdics convencionals, puix que pot estendre's a la caracterització d'altres tipus de processos en què s'escaiguin hipòtesis similars. En particular, i a títol d'exemple, cal destacar l'ús d'aquest mètode en el futur esclariment de certs processos biològics, com ara el transport d'informació al cervell (González - 1984, Chizmadzhev i Pastushenko - 1985) mitjançant el sistema nerviós.

II.- INTERFACES ELECTRODIQUES.

2.1.- CONCEPTE D'INTERFASE ELECTRÒDICA.

Quan dos medis polaritzables es posen en contacte, generalment apareix una diferència de potencial a través de la interfase (regió no homogènia de canvi entre dues fases) associada amb una separació de càrregues, coneguda amb el nom de doble capa elèctrica (nom que creiem que no reflecteix la realitat), i que nosaltres ens referirem amb el nom d'interfases electrificades.

Els exemples més ben coneguts d'interfases electrificades són els de les interfases que apareixen, al posar en contacte una dissolució d'electròlits forts amb un elèctrode metàl·lic (a la qual li donarem el nom específic d'interfase electròdica i és la que tractarem en aquest treball), i al voltant de les partícules d'una dispersió col·loidal estabilitzada elèctricament. Les interfases electrificades també jugen un paper molt important en molts sistemes biològics, per exemple, les propietats de transport de membranes cel·lulars estan determinades, en part, per la distribució de càrregues al voltant de llur superfície.

Ja que els sistemes físics (químico-físics per a concretar més) en què apareixen interfases electrificades són generalment molt complicats, una teoria detallada i completa no és encara factible. En lloc seu, un esforç teòric considerable ha estat dirigit vers la determinació de les propietats d'un gran nombre de models simplificats que solsament incorporen algunes característiques de les interfases electrificades reals.

No pretenem fer cap "review" exhaustiu de tots els models teòrics que s'han fet per a estudiar el fenomen interfacial, sinó citar a grans trets el tipus de tractaments que s'han emprat per a estudiar les interfases electrificades, en particular l'electròdica (coneguda amb el nom, gens escaient per cert, de doble capa elèctrica)

i les característiques més importants d'aquests tractaments.

2.2.- TRACTAMENTS QUÍMICO-FÍSICS D'INTERFASES.

La interfase és un concepte macroscòpic, per tant, des d'un punt de vista químic-físic hi ha dos grans tipus de tractaments; els purament macroscòpics basats en conceptes de termodinàmica, i els mesoscòpics que a partir de les teories microscòpiques de la matèria, mitjançant conceptes estadístics, volen trobar les variables macroscòpiques que agafem per a descriure les interfases. Dins d'aquests tractaments mesoscòpics cal destacar la mecànica estadística propiament dita, tant des d'un punt de vista analític com de simulació per ordinador.

2.2.1.- TRACTAMENTS TERMODINÀMICS.

Generalment, la termodinàmica de l'equilibri a l'estudiar un sistema multifàsic fa dues aproximacions molt fortes (Criado-Sancho - 1983):

1.- L'energia total del sistema és suma de les energies dels subsistemes.

$$U = \sum_{\alpha=1}^F U^{(\alpha)} \quad (1)$$

és a dir, es menyspreen els efectes superficials de les interfases.

2.- L'energia de cada fase solsament depèn de les variables termodinàmiques de la mateixa fase.

Amb aquestes dues hipòtesis es pot demostrar que l'estat d'equilibri multifàsic implica, que qualsevol variable d'estat intensiva té el mateix valor en totes les fases del sistema.

Els intents fets per a tractar els sistemes hetero-

genis (multifàsics) on es té en compte la interacció entre fases (degut a la presència d'interfases) són pocs i molt idealitzats. Nosaltres els considerem models molt intel·ligents de tractar aquest problema. Cal esmentar que el fet de no considerar les hipòtesis 1 i 2 darreres és un dels reptes que avui en dia estan plantejats en l'estudi de sistemes que no compleixen la cèlebre màxima de què "el tot és suma de les parts". D'aquests models en citarem tres, que creiem que són els més importants.

2.2.1.1.- MODEL DE GIBBS.

J. W. Gibbs (1878) va ésser el primer en considerar aquest problema i va emprar l'artifici de representar el sistema real (que consisteix en dues fases en equilibri termodinàmic amb una interfase entre elles) per un sistema equivalent en el qual les propietats de les dues fases es mantenen constants fins a una superfície matemàtica que les separa, anomenada interfície (mot acceptat recentment per la Gran Enciclopèdia Catalana en el seu primer suplement com a traducció de l'anglicisme "interface"). Totes les diferències de les propietats entre el sistema real i el sistema ideal són degudes a la interfície.

L'aplicació d'aquest model a les interfases electrificades, en particular a les electròdiques, es troba a molts textos d'electroquímica, en particular d'electròdica. Cal citar l'excel·lent review de D.M. Mohilner (1965).

2.2.1.2.- MODEL DE VERSCHAFFELT-GUGGENHEIM.

El model de Gibbs és considerat massa abstracte i porta a grans dificultats quan la interfase és corba o no està en un estat d'equilibri (Defay - Prigogine et al. - 1966). Per a corret

gir això, J.E. Verschaffelt (1936) i E.A. Guggenheim (1940) van suposar la interfase com una altra fase volúmica d'amplada finita.

Tant el model de Gibbs com el de Verschaffelt-Guggenheim tenen l'arbitrarietat de la col·locació de les superfícies de separació a la interfase. De fet ambdós models coincideixen quan la interfase és plana i està en equilibri mecànic (Defay - Prigogine et al. - 1966).

Com el model de Gibbs, l'aplicació del model de Verschaffelt-Guggenheim al cas d'interfases electrificades es troba a molts textos d'electròdica, d'entre els quals cal esmentar el recent review de R. Parsons (1980).

2.2.1.3.- MODEL BASAT EN LA TERMODINÀMICA LOCAL.

L'escola belga de la Universitat lliure de Brussel·les, arran dels treballs de Th. de Donder (1927) sobre l'afinitat química i de L. Onsager (1931 a i b) on va establir les seves cèlebres relacions de reciprocitat, i especialment de I. Prigogine (1947) on va establir les bases de la termodinàmica dels processos irreversibles, es va basar en la hipòtesi d'equilibri local, on es considera un sistema continu descrit per les lleis de la termodinàmica però amb les variables intesives no constants, sinó descrites per camps escalars, és a dir, depenents de la posició i del temps, alshores es suposa cada element del volum del sistema, dV , en el punt (\vec{r}, t) com suficientment petit per a què se li puguin aplicar el càlcul diferencial i suficientment gran per a què contingui un nombre de molècules macroscòpic i es pugui considerar en equilibri termodinàmic (d'aquí el nom de termodinàmica local, ja que s'apliquen les lleis de la termodinàmica clàssica d'equilibri en forma local).

Cal esmentar el llibre de A. Sanfeld (1968) "Intro-

duction to the Thermodynamics of Charged and Polarized Layers" on s'intenta aplicar la termodinàmica local a l'estudi de l'estabilitat de sistemes interfacials, especialment al cas de les interfases electrificades, amb especial ènfasi a l'estabilitat hidrodinàmica.

L'intent no ha estat reïxit, sobretot en el camp de les interfases electròdiques i pel cas de fenòmens d'adsorció específica (acumulació de substàncies prop de la fase metàl·lica deguda a la interacció amb l'elèctrode), pel fet de la no aplicabilitat de la hipòtesi d'equilibri local en zones molt properes a la superfície de l'elèctrode metàl·lic.

Aquesta escola ha derivat cap a estudis d'inestabilitat hidrodinàmica i estructures dissipatives (fenòmens que surten en la moderna teoria dels processos irreversibles no lineal) (Glansdorff i Prigogine - 1971), especialment en el cas d'interfases líquides i amb condicions de no-equilibri, així com pel cas de sistemes d'amplada petita (thin layer films) de gran interès en l'estudi de membranes lipídiques (Sanfeld i Steinchen - 1984).

Dins d'aquest apartat cal fer esment del recent treball de J.K. Percus (1984) on fa un model per a una interfase lineal líquid-gas que separa un fluid bidimensional i incompressible. Obté l'energia lliure del sistema com a funcional de la densitat del líquid, la qual és local, però altament singular i no pot ésser fàcilment interpretada com una extensió de la termodinàmica local.

2.2.1.4. ESTUDI I COMPARACIÓ DELS MODELS BASATS EN LA TERMODINÀMICA CLÀSSICA D'EQUILIBRI, NO LOCAL.

Dins d'aquests tractaments macroscòpics d'interfases ens restringirem al model de Verschaffelt-Guggenheim de suposar la interfase com una nova fase i suposarem que pels casos en què la in-

terfase com una nova fase i suposarem que pels casos en què la interfase no sigui plana, segueix essent equivalent al model de Gibbs, és a dir, menysprearem els efectes mecànics que apareixen, especialment al formular l'estabilitat hidrodinàmica, degut a la curvatura de la interfase. A més, l'ús d'un model amb una interfase d'amplada finita té avantatges al discutir el cas d'interfases que contenen partícules carregades, degut al fet de l'alcanç de llarg abast de les forces electrostàtiques. També suposarem que no hi haurà separació macroscòpica de càrregues, encara que hi hagi un moviment lliure de les càrregues dins d'una fase o a través de la interfase.

2.2.1.4.1.- VARIABLES INDEPENDENTS PER A DESCRIBRE EL SISTEMA.

Per a simular una interfase electròdica, suposarem un sistema amb dues fases, una metàl·lica amb m metalls i els electrons com a espècies químiques diferents, i l'altra, una dissolució on les espècies iòniques estaran totalment dissociades, i considerarem a anions, c cations i b espècies neutres com a espècies químiques diferents. Ademés considerarem la interfase plana i suposarem que és una nova fase on les superfícies de separació seran arbitràries i la interfase tindrà $m + a + c + b + 1$ espècies químiques diferents. Com es veu a la figura (1), considerarem al sistema global en equilibri

T, \mathcal{I}	T, P	T, P
$m+1$	γ	$a+c+b$
d	$m+a+c$ $+b+1$	
	σ	β

fig. (1)

termodinàmic (tèrmic, mecànic i electroquímic), per tant les variables intensives que ens descriuen el sistema seran constants, ja que al suposar la nova fase \mathcal{T} que porta la interacció de la interfase, podem aplicar les hipòtesis 1 i 2 de l'apartat 2.2.1 al sistema heterogeni format per les tres fases ($\alpha, \beta, \mathcal{T}$) en equilibri termodinàmic. Aleshores tindrem que només necessitarem ($m + a + c + b + 1$) potencials químics (quan són ions es diu que són potencials electroquímics pel fet de què poden produir treball elèctric, però nosaltres considerem que no hi pot haver distinció ja que l'efecte químic d'un ió degut a la seva massa i estructura interna i l'efecte elèctric degut a la seva càrrega són inseparables) i 3 variables intensives més, T, P i γ (on γ és la tensió superficial de la interfície de separació, que és una aproximació macroscòpica que va molt bé). Aleshores l'equació de Gibbs-Duhem per a la interfase (fase \mathcal{T}) descrita per $m + a + c + b + 4$ variables intensives, co-neguda amb el nom d'isoterma d'adsorció de Gibbs, ens dona

$$d\gamma = -S^{\mathcal{T}}dT - c dP - \Gamma_e d\tilde{\mu}_e - \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\tilde{\mu}_i - \sum_{j=1}^a \Gamma_j d\tilde{\mu}_j - \sum_{r=1}^c \Gamma_r d\tilde{\mu}_r - \sum_{h=1}^b \Gamma_h d\mu_h \quad (2)$$

on hem definit les següents variables intensives:

$$S^{\sigma} \equiv \frac{S_t - S^{\alpha} - S^{\beta}}{A} \quad (3)$$

essent A l'àrea de la interfície electròdica,

$$c \equiv \frac{V_t - V^{\alpha} - V^{\beta}}{A} \quad (4)$$

on c representa l'amplada de la fase interfacial \mathcal{T} , i

$$\Gamma_x \equiv \frac{n_t(x) - n^{\alpha}(x) - n^{\beta}(x)}{A} = \frac{n^{\sigma}(x)}{A} \quad (5)$$

on la magnitud Γ_x representa el nombre de mols de l'espècie x per unitat d'àrea dins de la fase \mathcal{T} (té dimensions d'una concentració

superficial). Aquest terme rep molts noms dins de la literatura especialitzada, des d'excés superficial, concentració superficial fins a la mesura del fenomen que s'ha vingut a anomenar "adsorció".

Evidentment, aquest terme Γ_x (5), no està ben definit ja que dependrà de la localització real de les superfícies fictícies de separació de la interfase de les fases homogènies α i β . Passa el mateix amb la densitat d'entropia de la fase \mathcal{T} ($s^{\mathcal{T}}$) i l'amplada de la interfase (τ). Això ens porta a dir que l'equació (2) per a la isoterma de Gibbs no ens dóna cap tipus d'informació física. El que passa és que les $m + a + c + b + 4$ variables intensives amb que hem descrit el sistema no són totes elles independents (fins i tot treient-ne una per l'equació de Gibbs-Duhem (2)) degut al fet de què s'ha de considerar el sistema global que està en equilibri termodinàmic i com que hem considerat espècies iòniques, i pel fet d'ha_uver suposat que no hi ha separació macroscòpica de càrrega, haurem d'imposar condicions d'electroneutralitat. Hi ha moltes maneres de veure quans lligams hi ha al sistema descrit per la figura (1). Pot-ser el més clar és dir que, en el fons, la fase \mathcal{T} és una fase composta per un tros de la fase α i un tros de la fase β , les quals les suposarem en equilibri termodinàmic i sense càrrega neta. Aleshores, pel fet de què les espècies de α i β són, en principi, diferents i no hi ha cap tipus de reacció química, tindrem quatre equacions de lligam, dues equacions de Gibbs-Duhem i dues condicions d'electroneutralitat. És a dir, el nombre de variables intensives independents serà $m + a + c + b$.

Això, també es podria veure a partir del model de Gibbs, ja que si tinguèssim dues fases (α i β) en equilibri termodinàmic amb $m + 1$ espècies químiques diferents la fase metàl·lica (α) i amb $a + c + b$ espècies químiques diferents la dissolució (fase β), tindríem $m + 3$ variables intensives que ens descriurien

la fase α amb dos lligams (electroneutralitat i equació de Gibbs-Duhem), i $a + c + b + 2$ variables intensives que ens descriurien la fase β amb dos lligams (els mateixos que els de la fase α). Aleshores tindriem $m + a + c + b + 1$ variables intensives, en principi, independents, per a descriure'ns el sistema global, però el fet de considerar la interfase ens fa aparèixer un nou grau de llibertat degut a la possibilitat de bescanviar treball superficial (γ) i pel fet de considerar equilibri tèrmic i mecànic entre fases (T i P constants), tindrem una variable intensiva més i dos graus de llibertat menys. En resum, el sistema global ens vindrà descrit per $m + a + c + b$ variables intensives independents.

2.2.1.4.2.- L'EQUACIÓ ELECTROCAPIL·LAR.

A un sistema, com el descrit en l'apartat darrer, que ens descriu una interfase electròdica i en què no hem permès cap tipus de reacció electroquímica (reacció química heterogènia entre espècies iòniques, produïda a la interfase), es coneix amb el nom d'elèctrode idealment polaritzable. Si haguèssim suposat que hi podria tenir lloc algun tipus de reacció electroquímica i que es podria considerar en equilibri, hauríem tingut un lligam més per a cada reacció permesa. A una interfase electròdica en què té lloc una reacció electroquímica entre espècies iòniques d'ambdues fases (α i β) i que suposem que està en equilibri, se la coneix amb el nom d'elèctrode idealment no polaritzable.

Per a tenir en compte els lligams del sistema se sol eliminar les següents variables intensives:

- 1.- el potencial químic d'una substància neutra de la dissolució que s'agafarà com a substància de referència i que generalment serà el dissolvent.

- 2.- el potencial químic dels electrons de la fase metàl·lica.
- 3.- el potencial químic d'un metall, el qual agafarem com a metall de referència.
- 4.- el potencial químic de l'ió de la dissolució que a l'elèctrode indicador (un altre elèctrode que es posa al sistema per a tancar el circuit elèctric) sigui reversible, és a dir, que formi part d'una reacció electroquímica reversible.

Amb això ens quedarà una sola variable dependent, la qual cosa és com si la fase σ la consideréssim única amb equilibri termodinàmic i aleshores tindriem una equació de lligam (l'equació de Gibbs-Duhem associada).

Pel fet de què és més còmode treballar amb el potencial químic de substàncies neutres en comptes de les iòniques, ja que ens seria molt difícil variar el potencial químic d'un ió mantenint els altres constants, haurem de seleccionar a $\pm c - 1$ potencials químics iònics independents (on ja es té en compte la condició d'electroneutralitat) de la fase σ (la dissolució) i mitjançant les relacions d'equilibri de dissociació corresponents, substituir-les pels potencials químics dels compostos neutres corresponents.

Seguint aquest procediment (Mohilner - 1965) i considerant que el metall que agafem de referència és i' , que la substància neutra de referència és h' , que l'elèctrode de referència fos reversible al catió j' , i que la condició d'electroneutralitat ha estat aplicada a la interfase (fase σ), la qual cosa ens dirà que la interfase es comporta com si fos un condensador de plaques paral·leles (designades per M, la fase metàl·lica, i per S, la dissolució), és a dir, es verificarà

$$q^M = -q^S \quad (6)$$

s'arriba a la següent expressió (notació emprada per Mohilner i explicitada en l'apèndix B del seu review)

$$\begin{aligned}
 d\gamma = & - \left\{ \left[S^\sigma - \left(\frac{S^\alpha}{n_{i'}} \right) \Gamma_{i'} - \left(\frac{S^\beta}{n_{h'}} \right) \Gamma_{h'} \right] + \left(\frac{q^\gamma s_i^+}{z_{j'} F} \right) \right\} dT \\
 & - \left\{ \left[\left(\frac{V^\alpha}{n_{i'}} \right) \Gamma_{i'} + \left(\frac{V^\beta}{n_{h'}} \right) \Gamma_{h'} \right] - \left(\frac{q^\gamma \cdot v_i^+}{z_{j'} F} \right) \right\} dp - \\
 & - q^\gamma dE^+ - \sum_{i \neq i'} \left[\Gamma_{i'} - \left(\frac{n_{i'}}{n_{i'}} \right) \Gamma_{i'} \right] d\mu_{i'} - \\
 & - \sum_{j \neq j'} \left[\left(\frac{\Gamma_j}{\nu_{j',k'}} \right) - \left(\frac{n_{j',k'}}{n_{h'}} \right) \Gamma_{h'} \right] d\mu_{j',k'} - \\
 & - \sum_{k \neq h'} \left[\left(\frac{\Gamma_k}{\nu_{j',k}} \right) - \left(\frac{n_{j',k}}{n_{h'}} \right) \Gamma_{h'} \right] d\mu_{j',k} - \\
 & - \sum_{h \neq h'} \left[\Gamma_{h'} - \left(\frac{n_{h'}}{n_{h'}} \right) \Gamma_{h'} \right] d\mu_{h'} - \\
 & - \left\{ \left[\left(\frac{\Gamma_{h'}}{\nu_{j',k'}} \right) - \left(\frac{n_{j',k'}}{n_{h'}} \right) \Gamma_{h'} \right] - \left(\frac{1}{z_{k'} \nu_{j',k'}} \right) \sum_{j \neq j'} z_j \Gamma_j \right\} d\mu_{j',k'} \quad (7)
 \end{aligned}$$

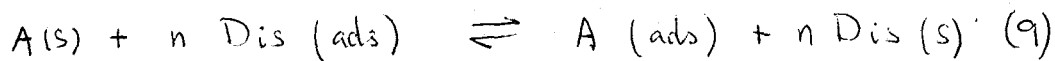
on E és la diferència de potencial imposada a través dels terminals de la cel·la (tanquem el circuit amb un elèctrode idealment no polaritzable reversible al catió i). Tant E com q^M són les variables elèctriques que s'han de tenir en compte per a caracteritzar la condició d'equilibri termodinàmic a un elèctrode idealment polaritzable, però que depenen de les variables termodinàmiques que ja teníem per a descriure la interfase considerada, és a dir, a l'equació (7) només hi tenim $m + a + c + b$ variables intensives independents, que ja varem veure que havia d'ésser aquest el nombre.

L'equació (7) és propiament l'anomenada equació electrocapil·lar, la qual està expressada en una forma on ara sí que es pot emprar per a comprovar resultats experimentals i on totes les magnituds que estan entre claus o claudàtors són mesurables experimentalment. Ara es parlarà d'excessos o concentracions superficials relatius a les espècies agafades com a referència, que són les magnituds amb sentit físic, i es deduiran de (7)

$$\Gamma_{xx'} \equiv \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_x} \right)_{T, P, \mu_{y \neq x}} \quad (8)$$

2.2.1.4.3.- ISOTERMA D'ADSORCIÓ.

Ara ja estem en condicions de poder estudiar l'adsorció, com l'efecte produït per la interfase, des d'un punt de vista macroscòpic. Ens centrarem en el cas d'espècies no iòniques per a una major simplicitat del problema (per a l'estudi d'espècies iòniques cal fer esment del recent review de M.A. Habib i J.O.M. Bockris (1980)) i ens centrarem en el cas més simple de tractar l'adsorció com una reacció de substitució de molècules de dissolvent per molècules de l'espècie que sofreix adsorció específica dins de la interfase (fase τ)



on n serà el nombre de molècules de dissolvent desplaçades per una molècula de la substància A.

L'equació d'equilibri per a aquesta reacció s'escriurà

$$K \cdot \frac{a_A(s)}{a_{\text{Dis}}^n(s)} = \frac{a_A(\text{ads})}{a_{\text{Dis}}^n(\text{ads})} \quad (10)$$

on K serà la constant d'equilibri termodinàmica. De fet aquest supòsit és des d'un punt de vista cinètic i la condició d'equilibri de la reacció (9) el fa equivalent al tractament purament termodinàmic seguit en els darrers apartats.

Si considerem el procés a pressió i temperatura constant, podrem expressar el segon membre en funció de $\Gamma_{A, Dis}$ (excés superficial relatiu) a partir de l'equació d'estat per a la interfase (la qual no coneixem i haurem de fer supòsits de tipus modelístic per a trobar-la) i d'una variable elèctrica z . Això ens permetrà escriure (10) de la següent forma

$$K(z) \frac{a_A(s)}{a_{Dis}^n(s)} = \psi \left\{ \Gamma_{A, Dis} \right\} \quad (11)$$

on ψ representa un funcional generalitzat de l'excés superficial relatiu $\Gamma_{A, Dis}$. A aquesta expressió se la coneix amb el nom d'isoterma d'adsorció.

L'expressió (11) ha portat molta polèmica, especialment als anys 60 entre l'escola russa de'n Frumkin (Frumkin - 1964, Damaskin - 1964 i Frumkin et al. - 1968) i R. Parsons (1964), sobre quina variable elèctrica s'hauria de considerar, si el potencial o la càrrega i el fet de què tota la dependència amb l'estat elèctric estigui a la constant d'equilibri termodinàmic s'ha denominat congruència de la isoterma amb l'estat elèctric. P. Delahay (1965) fa una revisió crítica d'aquesta polèmica, però no s'aclareix la situació fins que Mohilner et al. (1976, 1977) veuen que la congruència de les isotermes amb la variable elèctrica és una aproximació, ja que el funcional que apareix a (11) també depèn de l'estat elèctric, és a dir, que l'expressió general per a una isoterma d'adsorció serà

$$a_A(s) = \psi \left\{ \Gamma_{A, Dis} ; z \right\} \quad (12)$$

on hem suposat que $a_{Dis}(s) = 1$ (aproximació que no portarà a gaires

errors).

La forma explícita del funcional Ψ dependrà de l'equació d'estat considerada per a la interfase i de l'equació electrocapil·lar (7) integrada que ens permetrà eliminar la tensió superficial γ , en particular del tipus d'interaccions que suposem entre les espècies de què consta el sistema. A la literatura hi ha tota una casuística d'isotermes d'adsorció segons es considerin espècies iòniques, per a les quals es considera congruència respecta de la càrrega (Schuhmann - 1978, Habbib i Bockris - 1980), o espècies neutres, per a les quals es considera congruència respecte del potencial (Schuhmann - 1967, Trasatti - 1974, Damaskin i Kazarinov - 1980).

En aquest treball ens restringirem al cas d'espècies neutres per a les quals suposarem que el procés d'adsorció a la interfase ve descrit per una isoterma d'adsorció congruent amb el potencial, on no considerarem el dissolvent ja que l'hem agafat com a substància de referència, per a això farem servir els excessos superficials absoluts en comptes dels relatius, que són els que ens donarà l'equació d'estat considerada. Amb aquestes hipòtesis les isotermes d'adsorció que considerarem, quan només tinguem una substància present en dissolució susceptible d'adsorbir-se a la interfase, serà del següent tipus:

$$\chi(E) a_A(s) = \psi(\Gamma_A) \quad (43)$$

on E és una de les variables intensives independents que escollim per a descriure la interfase en el cas límit d'elèctrode idealment polaritzable, l'anomenarem potencial d'elèctrode i serà una variable de control en estudiar els processos electròdics.

Des d'un punt de vista teòric, el potencial d'elèctrode encara no està del tot definit. En aquest treball no entrarem en detalls i suposarem que el puc controlar externament. Per a veure

una discussió més detallada, cal consultar els treballs de S. Trasatti (1980, 1982 i 1984)

2.2.1.5.- RECENTS AVENÇOS EN L'ESTUDI TERMODINÀMIC D'INTERFASES ELECTRIFICADES.

En l'actualitat s'estan fent intents per a fer una teoria general d'isotermes d'adsorció des d'un punt de vista termodinàmic, però sempre dins dels models de Gibbs i de Verschaffelt-Guggenheim per a tractar la interfase. Dins d'aquests intents cal citar els treballs de les dues escoles més importants dins d'aquest camp:

i) L'escola de Montpeller (Llenguadoc - França) (Benne - 1979, i Tronel-Peyroz - 1984).

ii) L'escola de Mohilner (Colorado - USA) (Karolozak - 1981, Karolozak i Mohilner - 1982).

el tret fonamental de les quals és la no-congruència amb la variable elèctrica de les isotermes d'adsorció considerades.

2.2.2.- TRACTAMENTS ESTADÍSTICS.

Quan volguem descriure un sistema a partir de les propietats microscòpiques de les molècules que el componen, s'ha de recórrer a la mecànica estadística, la qual ens relacionarà les magnituds microscòpiques amb les termodinàmiques, que són magnituds propiament macroscòpiques.

2.2.2.1.- TEORIES CLÀSSIQUES.

G. Gouy (1910) i D.L. Chapmann (1913) van fer el primer model d'una interfase electrificada (model de Gouy-Chapmann) en què consideraven una distribució de potencial mitja normal a la su-

perffície de l'elèctrode, determinada de forma autoconsistent, per ions puntuals dins d'un medi dielèctric continu, emprant l'equació de distribució de Poisson-Boltzmann. O. Stern (1924) va considerar el tamany dels ions com a correcció del model de Gouy-Chapmann i va introduir l'anomenada capa de Stern, que és la regió que hi ha entre la superfície metàl·lica i la distància de màxima aproximació dels centres dels ions. A aquesta teoria se l'anomena teoria modificada de Gouy-Chapmann o també de Gouy-Chapmann-Stern (Blum - 1977).

2.2.2.2.- TEORIES ESTADÍSTIQUES BASADES EN MODELS HAMILTONIANS.

Des dels primers treballs de Gouy-Chapmann -Stern, no es va realitzar cap innovació fins que F.P. Buff i F.H. Stillinger (1956) van aplicar els resultats de la mecànica estadística a un nivell de hamiltonià molecular d'un electròlit i una superfície molt simplificat. I no és fins els darrers deu anys, més o menys, que no s'ha fet cap tipus de tractament d'aquest caire per a l'estudi de les interfases electròdiques.

Per un model de hamiltonià molecular s'entèn un en el qual la separació i dependència de la orientació de totes les forces externes i intermoleculares estiguin explícitament especificades. Els efectes del dissolvent són molt importants per a descriure el comportament de les interfases electròdiques sota certes condicions experimentals, però un tractament explícit de les molècules del solvent produeixen unes formidables dificultats a l'hora de trobar resultats, i és per això que en un primer estudi, aquests efectes, s'han de menysprear.

Per a tenir en compte aquests efectes, s'haurà de fer ús de l'aproximació de considerar el hamiltonià molecular en el nivell de McMillan - Mayer, basat en el treball de W.G. McMillan i

J.E. Mayer (1945) per a estudiar les dissolucions des d'un punt de vista estadístic. En aquesta aproximació, el dissolvent pur es considera com el sistema de referència i les funcions termodinàmiques i de correlació de la dissolució es desenvolupen en sèrie de potències de les activitats o concentracions dels soluts. Aleshores els potencials d'interacció ió-superfície i ió-ió són potencials efectius que dependran de la temperatura i de la concentració iònica.

El model més ben estudiat per a l'electròlit en dissolució es suposar que són esferes dures amb una càrrega puntual, i s'anomena model primitiu (PM de l'anglès primitive model). A l'emprar aquest model, necessàriament s'ha de negligir la polaritzabilitat iònica i els efectes de solvatació. Per a la superfície metàl·lica s'agafa el model d'una paret impenetrable idealment polaritzable i amb una densitat de càrrega superficial uniformament distribuïda, i aleshores es tenen en compte els efectes de les forces imatge. Aquest model s'ha emprat molt a la literatura, especialment en conjunció amb una equació de Poisson-Boltzmann modificada (MPB) per a descriure la distribució iònica (Outhwaite i Bhuiyan - 1980 i Levine et al. - 1981), o aplicant funcions de correlació amb una aproximació de camp mig (MSA, de l'anglès mean spherical approximation) (Henderson i Blum - 1981).

Recenment s'han fet modificacions al model primitiu d'interfases electròdiques i cal destacar els treballs de S.L. Carnie et al. (1980 i 1981), L.B. Bhuiyan, L. Blum i D. Henderson (1983), D. Henderson, L. Blum i M. Lozada-Cassou (1983), F. Vericat, L. Blum i D. Henderson (1983), L. Blum, J. Hernando i J.L. Lebowitz (1983), D. Henderson, M. Lozada-Cassou i L. Blum (1983) i A.F. Khater, D. Henderson, L. Blum i L.B. Bhuiyan (1984), els quals aporten un bagatge teòric dels mètodes de la mecànica estadística, molt important però de difícil confrontació amb els resultats experimentals degut

al gran nombre d'aproximacions realitzades. És per a això la importància que tenen avui en dia els resultats obtinguts via simulació numèrica per ordinador, que ja es considera com un nou laboratori per a trobar i testar teories que no tenen solució analítica fàcil de calcular. Dins d'aquests mètodes cal destacar el mètode de Monte Carlo (MC) (Binder - 1979), el qual ha estat emprat bàsicament per G.M. Torrie, J.P. Valleau et al. (Torrie et al.- 1980, 1982 i Valleau et al. - 1982) i W. Schmickler (1983) com a test de les teories d'interfases electròdiques abans esmentades.

Ambdós tipus de tractaments, teòric i per simulació per ordinador, per a la doble capa elèctrica (empreu aquest nom, perquè ara si suposem el model de les dues capes) porten a resultats per als potencials mitjos i densitats de càrrega superficials que estan en desacord qualitatiu amb les dades experimentals, en la forma de corbes de capacitat diferencial. Segons els autors d'un recent review d'aquests tractaments (Cooper i Harrison - 1984), aquesta disconformitat amb l'experiència és deguda al fet de tractar les dues capes (compacta i difusa) d'una manera diferenciada i independent. Ells creuen que s'ha de realitzar un tractament unificat per a la interfase, i amb això estan d'acord amb un tipus de tractament diferent emprat per a estudiar interfases basat en el model de xarxa i desenvolupat per S.H. Liu i J. Ross MacDonald (Liu - 1980, Ross MacDonald - 1981, 1982, Ross MacDonald i Liu - 1983, Ross MacDonald i Kenkel - 1984 i Kenkel i Ross MacDonald - 1984).

2.2.2.3.- EL MODEL DE "JELLIUM".

Tots aquests tractaments exposats fins ara no tenen en compte el dissolvent, que com ja hem indicat, s'hauria de considerar dins del nivell de McMillan-Mayer. Però, per a sistemes reals, l'aplicació d'aquesta teoria no pot ésser feta sense aproxima-

cions considerables ja que es necessitarien, per exemple, les funcions de correlació d'ordre arbitrari en el límit del solvent pur i que no són conegudes.

Recenment, un model de fluid, exactament soluble, ha estat desenvolupat (Alastuey i Jaconvici - 1981 i Jaconvici - 1981), es tracta d'un plasma bidimensional i d'un sol component (anomenat també "jellium") a un valor especial de la temperatura reduïda. Partint d'aquest model, un sistema de partícules puntuals de càrrega e immerses en un medi uniforme inert i neutralitzant, i afegint-hi com a solut partícules de càrrega Ze, és possible dur a terme el programa de MacMillan-Mayer, almenys per als primers ordres del desenvolupament en sèrie (Jaconvici - 1984).

Aquest model ha estat aplicat a la interfase electròdica, especialment per a descriure el metall i on ja no fa falta suposar a priori les dues, ja clàssiques, regions (la capa compacta i la capa difusa). Cal citar els treballs de W. Schmickler (1983), J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, F. Vericat i L. Blum (1983), L. Blum i B. Jancovici (1984), B. Jancovici (1984), M.L. Rosinberg i L. Blum (1984), W. Schmickler i D. Henderson (1984) i M.L. Rosinberg i L. Blum (1984b).

Aquest tractament té l'avantatge de tractar el sistema interfacial complet des d'un punt de vista microscòpic, tant per al metall com per a la dissolució, però és molt difícil de tractar i encara som lluny de trobar una solució numèrica de la mecànica estadística d'aquest model, així com de la seva simulació per ordinador. L'únic que s'estudien són models simples, que es puguin tractar matemàticament, i que considerin la totalitat de la interfase des d'un punt de vista microscòpic. Aquests models volen representar els casos límits ben estudiats per a interfases electròdiques, l'electrode idealment polaritzable i idealment no polaritzable.

Una característica important de l'ús del model de "jellium", especialment en el darrer treball de Rosinberg i Blum (1984b) en què estudien el cas d'un sistema de dos plasmes unicomponents separats per una membrana permeable o impermeable, és que si la membrana és impermeable aquest fet és equivalent a una variació brusca en l'activitat dels ions mòbils i que per al cas de què la membrana sigui permeable, no hi ha aquesta discontinuïtat, i per tant no hi ha caiguda de potencial a través de la interfície. Això és sens dubte la primera il·lustració rigurosa de que l'elèctrode idealment polaritzable existeix solsament quan no hi ha miscibilitat entre les dues fases. En resum, podem dir que el comportament d'aquest model exhibeix un paral·lelisme remarcable amb el dels elèctrodes reals, ja que ens diu que la variable elèctrica natural per a descriure les interfases és la diferència de potencial a través de la interfície i no la densitat superficial de càrrega.

Amb aquest breu apartat hem volgut constatar que l'estudi teòric de les interfases electrificades es troba encara en el seu començament (veure els recents reviews de S.L. Carnie i G.M. Torrie (1984) i de M.A. Korotyntsev i A.A. Kornyshev (1984)), i que tant una bona teoria macroscòpica com estadística que ens descriués el comportament de les interfases ens donaria un marc teòric sobre el qual basar qualsevol estudi de processos electròdics on la presència de la interfase juga un paper crucial.

III.- PROCESSOS ELECTRODICS.

3.1.- CONCEPTE I CLASSIFICACIÓ DE PROCESSOS ELECTRÒDICS.

Per procés electròdic entendrem qualsevol tipus de canvi temporal experimentat per un sistema heterogeni on hi ha una interfase electròdica, quan sobre el sistema, inicialment en estat d'equilibri termodinàmic, s'hi aplica una pertorbació externa, per exemple, l'aplicació d'una diferència de potencial a la interfase electròdica, que afectarà especialment a l'estudi de la interfase electròdica. Degut a aquesta pertorbació externa i mentres es mantingui, el sistema, en principi, evolucionarà cap a un nou estat estacionari compatible amb les noves condicions de lligam a que està sotmés el sistema. Diem que en principi evolucionarà cap a un nou estat estacionari que no té perquè ésser d'equilibri degut a la presència de processos irreversibles produïts per a mantenir les condicions de lligam externes, i pot passar que degut al tipus de procés irreversible no s'assoleixi cap estat estacionari.

Els processos electròdics que estudiarem seran aquells en què la pertorbació externa modificarà el nombre de mols de les substàncies presents en la interfase i es produirà un flux de substància vers la interfase o de la interfase per a compensar aquesta pèrdua o guany de substància. A aquest procés se li diu transport de matèria i suposarem que de totes les etapes en què es pot subdividir el nostre procés, el transport de matèria vers o de la interfase és l'etapa lenta, i per a això en diem processos electròdics controlats per transport.

Els tipus de processos electròdics que més comunament s'estudien a la pràctica es poden classificar en dos grans apartats:

- i) faradaics.
- ii) no faradaics.

on aquesta distinció prové del fet de què a la interfase electròdica, pel fet de pertorbar el sistema externament, s'hi produeixi o no una reacció de transferència de càrrega on el procés global segueixi les lleis de Faraday, és a dir, que la quantitat de càrrega bescanviada sigui un múltiple enter de \mathcal{F} (on \mathcal{F} es coneix amb el nom de constant de Faraday i és la càrrega associada a un mol d'electrons).

3.2.- ETAPES EN QUÈ ES PODEN DIVIDIR ELS PROCESSOS ELECTRÒDICS.

En aquest treball ens restringirem al cas de processos faradaics encara que tot el que direm és fàcilment extensible al cas de processos no faradaics. Per a això suposarem el procés global dividit en tres etapes ben diferenciades:

i) transport de matèria vers la interfase electròdica.

ii) adsorció dels components de la reacció a la interfície electròdica.

iii) transferència de càrrega a la interfície electròdica.

on la presència de la interfase electròdica i la seva contribució en el procés ve exemplificada en el procés d'adsorció, tal com ja l'hem descrit a (II-9).

3.2.1.- TRANSPORT DE MATERIA.

3.2.1.1.- EQUACIONS FONAMENTALS.

En aquest apartat ens centrarem en les equacions bàsiques i llurs condicions de validesa que ens descriuen el transport de matèria en sistemes on hi ha electròlits (Ibl - 1983).

3.2.1.1.1.- FLUX I VELOCITAT DE LES ESPECIES.

Si considerem una fase multicomponent, el flux (o millor dit la densitat de flux), \vec{j}_k , de l'espècie k en un punt donat del fluid és un vector que ens indica cap a on es mou l'espècie k i és igual al nombre de mols de l'espècie k que passen per la unitat de temps a través d'una superfície d'àrea unitat normal a \vec{j}_k .

La velocitat \vec{v}_k de l'espècie k és una velocitat macroscòpica promig, diferent de la velocitat d'una molècula individual i està relacionada al flux \vec{j}_k d'una manera molt simple:

$$\vec{j}_k(\vec{r}, t) = c_k(\vec{r}, t) \cdot \vec{v}_k(\vec{r}, t) \quad (1)$$

on es posa de manifest la dependència d'aquestes magnituds amb la posició de l'element de fluid i del temps, i on $c_k(\vec{r}, t)$ representa la concentració de l'espècie k en el punt \vec{r} i a l'instant t.

3.2.1.1.2.- FORCES TERMODINÀMIQUES.

A partir de la termodinàmica dels processos irreversibles (De Groot - Mazur - 1962) es veu que l'únic potencial termodinàmic que ens descriu l'evolució d'un sistema cap a l'equilibri de forma espontània (procés irreversible) és la producció d'entropia, que en forma local (ja que és bàsica la hipòtesi d'equilibri local, la qual ens donarà una dependència explícita en la posició i el temps de totes les magnituds termodinàmiques) és

$$\sigma(\vec{r}, t) \equiv \frac{ds(\vec{r}, t)}{dt} \quad (2)$$

on $s(\vec{r}, t)$ és l'entropia molar associada a l'element del fluid descrit per les coordenades (\vec{r}, t) .

A partir d'un balanç entròpic del sistema i consi-

derant que l'entropia verifica una equació de continuïtat (com si es tractés de la densitat d'un fluid) es veu que el terme de font (producció d'entropia deguda als processos irreversibles) es pot escriure com

$$\sigma = \sum_{\kappa=1}^l j_{\kappa} \cdot \bar{X}_{\kappa} \quad (3)$$

on j_{κ} és el flux generalitzat associat a la força termodinàmica X_{κ} i que han de tenir el mateix caràcter tensorial (el punt representa l'operació de contracció de tensors per a donar un escalar, per exemple, quan ambdós siguin vectors, serà el producte escalar ordinari).

Pel cas del flux de matèria a pressió i temperatura constant, es veu que la força termodinàmica associada és el gradient de potencial electroquímic

$$\bar{X}_{\kappa}(\vec{r}, t) = - \frac{1}{T} \text{grad} \tilde{\mu}_{\kappa}(\vec{r}, t) \quad (4)$$

A la literatura sempre s'empra el potencial electroquímic com l'equivalent al potencial químic per a substàncies amb una càrrega elèctrica neta, i s'expressa com a suma d'un terme químic i un d'elèctric

$$\tilde{\mu}_{\kappa} \equiv \mu_{\kappa} + z_{\kappa} F \phi \quad (5)$$

on ϕ és el potencial elèctric en el punt considerat i z_{κ} és la càrrega elemental de l'espècie κ (en unitats de e). Nosaltres creiem que no hi ha diferència entre ambdós, ja que no té cap mena de sentit separar les dues contribucions, elèctrica i química, a (5) pel fet de no poder separar la massa i la càrrega de l'ió en qüestió.

Aleshores, la força termodinàmica associada al transport de matèria (4) s'expressarà com

$$\bar{X}_{\kappa}(\vec{r}, t) = - \frac{1}{T} \left\{ \text{grad} \mu_{\kappa}(\vec{r}, t) + z_{\kappa} \text{grad} \phi(\vec{r}, t) \right\} \quad (6)$$

3.2.1.1.3.- RELACIÓ ENTRE FLUXES I FORCES TERMODINÀMIQUES.

Es coneix de forma empírica que per una gran classe de fenòmens irreversibles i sota un ample rang de condicions experimentals, els fluxes irreversibles són funcions lineals de les forces termodinàmiques, com s'expressa per les lleis fenomenològiques que s'introdueixen ad hoc en les teories purament fenomenològiques de processos irreversibles. Si ens restringim a aquesta regió lineal, podem escriure de forma bastant general

$$\dot{y}_\kappa = \sum_{i=1}^l L_{\kappa i} X_i \quad (7)$$

on les magnituds $L_{\kappa i}$ s'anomenen els coeficients fenomenològics (a vegades s'els coneix amb el nom de coeficients fenomenològics d'Onsager) i a les relacions (7) se les coneix amb el nom d'equacions fenomenològiques.

Pel nostre cas, en què només hi hauran les forces termodinàmiques degudes al transport (4), els fluxes (1) s'expressaran

$$\begin{aligned} \vec{y}_\kappa^o(\vec{r}, t) &\equiv \vec{y}_\kappa(\vec{r}, t) - c_\kappa(\vec{r}, t) \vec{J}_o(\vec{r}, t) = \\ &= - \sum_{i=1}^n L_{\kappa i}^o \cdot \text{grad} \tilde{\mu}_i(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (8)$$

on el superíndex o denota el sistema de referència que escollim. Els coeficients fenomenològics $L_{\kappa i}^o$ no poden dependre de les forces termodinàmiques, però sí que podran dependre de la composició de la fase, de la seva pressió i temperatura. Naturalment dependran del sistema de referència escollit.

Degut a la relació de Gibbs-Duhem per a la fase considerada que ens lligarà els potencials electroquímics de les diferents substàncies k , no tots els sumands del segon membre de (8)

seran independents, sinó que podrem eliminar-ne un (l'associat a k'). Aleshores tindrem que $L_{kk'}^0 = 0$. Generalment, s'agafarà k' com el dis solvent.

3.2.1.1.4.- SISTEMES DE REFERÈNCIA.

Com ja hem esmentat abans en el darrer apartat, els coeficients fenomenològics dependran del sistema de referència emprat. Hi ha diverses convencions per a escollir aquest sistema de referència.

Una possibilitat és seleccionar la velocitat d'una de les espècies com a referència, per exemple l'espècie k' , de la qual hem eliminat un coeficient fenomenològic.

$$\vec{j}_k^{k'} = \vec{j}_k - c_k \vec{v}^{k'} = - \sum_{i \neq k'} L_{ki}^{k'} \vec{j}_i^{\text{rad}} \quad (9)$$

on $L_{kk'}^{k'}$ és zero. Com que el flux de l'espècie de referència serà nul, de l'equació (9) tindrem que

$$L_{k'i}^{k'} = 0 \quad (10)$$

Una altra possibilitat serà agafar una velocitat promitjada com a velocitat de referència, la més comunment emprada és la velocitat en què es mou el centre de masses del sistema, \vec{v}_b

$$\vec{v}_b \equiv \rho^{-1} \cdot \sum_{i=1}^n M_i c_i \vec{v}_i \quad (11)$$

o la velocitat molar mitja, \vec{v}_m

$$\vec{v}_m \equiv c_T^{-1} \sum_{i=1}^n c_i \vec{v}_i = c_T^{-1} \sum_{i=1}^n \vec{j}_i \quad (12)$$

amb

$$c_T \equiv \sum_{i=1}^n c_i \quad (13)$$

on M_i és el pes molecular de la substància i , c_T la concentració total del sistema i ρ la densitat mitja del fluid.

El flux de l'espècie k referit a la velocitat molar mitja serà

$$\vec{y}_k^m = \vec{y}_k - c_k \vec{v}_m \quad (14)$$

on podem dir que el primer terme del segon membre és el flux degut propiament al procés irreversible, i el segon terme és un flux convectiu degut al moviment del fluid com a un tot.

Per al cas particular d'un sistema de dos components (solut i dissolvent), en el qual el dissolvent (l'espècie majoritària) s'agafa com a substància de referència, tindrem de (9) i (10) que L_{sd}^d , L_{ds}^d i L_{dd}^d són zero (De fet els dos primers són iguals a partir del teorema de reciprocitat d'Onsager (De Groot i Mazur - 1962)). Només ens quedarà un coeficient fenomenològic diferent de zero, i aleshores tindrem

$$\vec{y}_s^d = - L_{ss}^d \cdot \text{grad } \tilde{\mu}_s \quad (15)$$

3.2.1.2.- APROXIMACIÓ DE DISSOLUCIONS DILUIDES IDEALS.

3.2.1.2.1.- DISSOLUCIONS DILUIDES.

Si l'espècie k (i les demés espècies, j , presents en dissolució a excepció del dissolvent) és present en dissolució a baixes concentracions, aleshores els coeficients fenomenològics d'acoblament, L_{kj}^d ($k \neq j$), es poden negligir. Ademés és convenient redefinir el coeficient fenomenològic L_{kk}^d de manera que sigui funcionalment menys dependent de la concentració

$$L_{kk}^d \equiv \frac{c_k c_T}{RT c_d} D_k \quad (16)$$

on D_k és l'anomenat coeficient de difusió de l'espècie k en el dissolvent d . Com que hem agafat el dissolvent d com a espècie de referència és evident que D_k dependrà del dissolvent, però d'ara en en davant ja no escriurem explícitament el superíndex d . Per a dissolucions extremadament diluïdes, es pot considerar que $c_T \sim c_d$, i aleshores (16) es reduirà a l'expressió més coneguda de

$$L_{kk}^d \equiv \frac{c_k}{RT} D_k \quad (17)$$

Amb aquestes condicions, a l'equació (8) que ens relaciona el flux de la substància k amb les forces termodinàmiques, podem menysprear tots els efectes creuats, tant els d'interdifusió com el transport de matèria degut a un gradient de temperatura o de pressió, i així la podem escriure de la següent forma

$$\vec{j}_k^d = \vec{j}_k - c_k \vec{v}_d \doteq - \frac{c_k}{RT} D_k \text{grad} \tilde{\mu}_k \quad (18)$$

Recordant la definició del potencial electroquímic (5) i expressant el potencial químic en termes d'activitats

$$\text{grad} \mu_k = RT \text{grad} (\ln a_k) \quad (19)$$

podrem escriure l'equació (18) com

$$\vec{j}_k^d = -c_k D_k \text{grad} (\ln a_k) - \frac{F}{RT} z_k c_k D_k \text{grad} \phi \quad (20)$$

on hem referit els fluxes a un sistema de referència en el qual el dissolvent està en repós.

El cas més emprat a la pràctica és considerar el sistema de referència fix al laboratori, aleshores (18) s'escriurà

com

$$\vec{j}_K = -c_K D_K \vec{\text{grad}} (\ln a_K) - \frac{z_K}{RT} c_K D_K \vec{\text{grad}} \psi + c_K \vec{v} \quad (21)$$

on \vec{v} representa la velocitat del dissolvent (\vec{v}_d), i per dissolucions molt diluïdes es pot substituir per la de la dissolució.

El darrer terme que apareix en (21) se'l coneix amb el nom de densitat de flux convectiu i en molts tractats elementals de fenòmens de transport s'introdueix amb l'argument de que és la part del flux corresponent al moviment del sistema respecte d'un sistema de referència inercial fix al laboratori. En realitat prové de la definició dels coeficients de difusió (els quals estan comunament referits al dissolvent en el cas de dissolucions diluïdes) en comptes del fet de que els fluxes estan referits a un sistema de referència fix. És aquest canvi, en el sistema de referència considerat, el que introdueix el terme convectiu ($c_K \cdot \vec{v}$).

3.2.1.2.2.- DISSOLUCIONS DILUÏDES IDEALS.

Si la dissolució és ideal a més d'ésser diluïda, podem substituir les activitats per les concentracions, aleshores el terme d'activitats en (21) esdevindrà

$$\vec{\text{grad}} (\ln a_K) = \frac{1}{c_K} \vec{\text{grad}} c_K \quad (22)$$

i l'expressió general (21) s'escriurà

$$\vec{j}_K = -D_K \vec{\text{grad}} c_K - \frac{z_K}{RT} c_K D_K \vec{\text{grad}} \psi + c_K \vec{v} \quad (23)$$

que és la coneguda equació de Nernst-Planck (Bard i Faulkner - 1980) per a trobar el flux de matèria un cop coneixem els gradients de concentració, de potencial elèctric i la velocitat del medi. Aquesta

equació ens diu que el flux de matèria rep la contribució de tres fenòmens: difusió, migració i convecció, associats a cada un dels termes del segon membre de (23), respectivament.

Per a trobar l'equació de Nernst-Planck (23) s'ha suposat que no hi havia efectes inercials (efectes deguts a acceleracions). Aquests efectes poden tenir una influència considerable en els resultats derivats d'emprar l'equació de Nernst-Planck (amb la incorporació d'efectes inercials) en estudis experimentals (McLaughlin - 1984).

3.2.1.2.3.- ELIMINACIÓ DEL POTENCIAL ELÈCTRIC DE LES EQUACIONS BASIQUES.

Quan en la dissolució hi ha un excés d'electròlit indiferent (també anomenat suport) d'una gran concentració respecte de la substància en consideració, el transport de càrrega (current elèctrica en dissolució), anàleg al de matèria i inseparable, ja que la massa i la càrrega d'un ió no es poden separar, és realitzat bàsicament per l'electròlit suport i el terme degut, en (23), a la migració es pot menysprear, ja que l'espècie k quasi no contribueix al transport de càrrega.

3.2.1.3.- EQUACIONS DE CONSERVACIÓ.

Les equacions obtingudes en els apartats darrers no són suficients per a calcular les quantitats d'interés pràctic per a unes condicions experimentals donades. Per tant, haurem de considerar una o més equacions que expressin la conservació de la massa, energia i moment. Si tinguèssim el terme de migració, com que hi apareix el potencial elèctric, hauríem de considerar les equacions de Maxwell per a determinar-lo, millor dit les equacions de l'electrostàtica.

3.2.1.3.1.- CONSERVACIÓ DE LA MASSA.

De la mecànica dels medis continus, ja sabem que la conservació de la massa s'expressa mitjançant un balanç de matèria dins d'un element estacionari del fluid (Bird et al. - 1975, Katchalsky i Curran - 1975)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \operatorname{div} (\rho \vec{v}) \quad (24)$$

on ρ és la densitat de matèria del fluid considerat. A aquesta equació se la coneix amb el nom d'equació de continuïtat.

El cas més important, al qual ens restringirem en aquest treball, serà el d'un fluid de densitat constant i homogènia

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} &= 0 \\ \operatorname{grad} \rho(\vec{r}, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Aleshores, l'equació general (24) esdevindrà

$$\operatorname{div} \vec{v}(\vec{r}, t) = 0 \quad (26)$$

Un fluid que verifiqui la condició (26) i equivalentment, les condicions (25), s'anomena fluid incompressible.

En aquestes equacions hem agafat com a sistema de referència el d'un observador en repòs amb el laboratori, és a dir, que no es mou amb el fluid. Aleshores $\vec{v}(\vec{r}, t)$, representarà la velocitat en què es mou el fluid respecte d'aquest observador.

Si fem el mateix per a una substància en particular, la k per exemple, al fer el balanç de matèria dins del mateix element de volum abans considerat, hi haurem d'afegir un terme de font

degut a la possibilitat de què la substància k participi en una sèrie de reaccions químiques en fase homogènia. Aleshores podrem escriure (Ibl - 1983)

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{j}_k + r_k(\{c_j\}) \quad (27)$$

on $r_k(\{c_j\})$ és el terme de font que dependrà de les concentracions de les substàncies que participin en la reacció i vindrà donat per les lleis usuals de la cinètica química. Posem \vec{j}_k explícitament ja que està referit a un sistema de referència fix al laboratori, i per a això hem aplicat l'equació (1).

Aquesta equació és fonamental, i com ja veurem en el capítol IV, ens permetrà trobar el flux \vec{j}_k , la qual cosa ens resoldrà el problema del control per transport de la substància vers la interfase.

3.2.1.3.2.- CONSERVACIÓ DEL MOMENT.

La conservació del moment lineal es tradueix en un balanç semblant a l'efectuat per a trobar l'equació de continuïtat, però on s'efectuarà per al moment lineal. Aquest balanç ens dona la següent equació (Bird et al. - 1975)

$$\frac{\partial(p\vec{v})}{\partial t} = - \operatorname{div}(p\vec{v}\otimes\vec{v}) - \operatorname{grad} p - \operatorname{div}(\pi\mathcal{L}) + \rho\vec{g} \quad (28)$$

on p és la pressió del sistema, $\pi\mathcal{L}$ és el tensor d'esforços que dependrà de la viscositat del fluid i \vec{g} és l'acceleració de la gravetat.

L'equació (28) no és més que la segona llei de Newton expressada en forma local.

Ens restringirem al cas de fluids newtonians, on el

tensor d'esforços és proporcional al gradient de la velocitat, essent la constant de proporcionalitat, la viscositat del fluid, μ ($\tau = -\mu \text{grad } \vec{v}$) i incompressibles ($\text{div } \vec{v} = 0$). Per a aquest cas, l'equació (28), que expressa la conservació del moment, s'escriurà com

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\rho \vec{v} \cdot \text{grad } \vec{v} - \text{grad } p + \mu \Delta \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (29)$$

on Δ és l'operador laplaciana.

Aquesta equació se la coneix amb el nom d'equació de Navier-Stokes que juntament amb l'equació de continuïtat (24) i l'equació d'estat $p = p(\rho)$ ens determinen la pressió p i la velocitat \vec{v} .

3.2.2.- ADSORCIÓ A LA INTERFASE ELECTRÒDICA.

Com ja hem comentat en el capítol II, l'efecte de la interfase sobre el procés electròdic considerat serà el de provocar el que s'anomena un procés d'adsorció, el qual tractarem dins del model de Gibbs o de Verschaffelt-Guggenheim.

Pel fet de suposar el procés controlat pel transport de matèria vers la interfície electròdica podrem considerar una situació de quasi-equilibri entre la dissolució (fase β) i la interfase electròdica (fase ∇). Aleshores podrem parlar d'isotermes d'adsorció, les quals suposarem congruents amb el potencial i del tipus (II-11,12), les quals amb la hipòtesi de dissolucions molt diluïdes ens permetrà substituir l'activitat de l'espècie que s'adsorbeix, en la dissolució per la concentració d'aquesta espècie al costat de la interfície electròdica, ja que hi haurà un gradient de concentració. Aleshores, podrem escriure la isoterma d'adsorció de la següent forma generalitzada

$$K_{\nu} c_{\nu} (\bar{r} = \bar{r}_{\Sigma}, t) = \varphi \left\{ \Gamma_{\nu}(t); \varepsilon_{\nu} \right\} \quad (30)$$

on hem posat una dependència explícita amb el temps degut al transport que ens farà variar, amb el temps, les concentracions i excessos superficials. A K_k se la coneix amb el nom de coeficient d'adsorció i està relacionat amb la constant d'equilibri del procés (II-9) i ε_{ν} seran els diferents paràmetres que s'han de tenir en compte i que dependran de l'equació d'estat que s'escolleixi per a la descripció de la interfase.

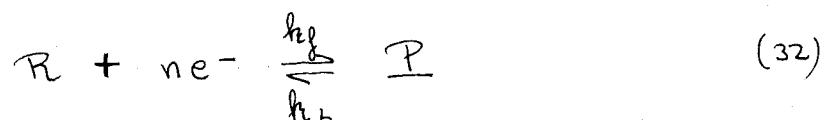
Degut a la congruència amb el potencial que s'ha considerat per a les isoterms d'adsorció, tant el coeficient d'adsorció K_k com els diferents paràmetres, ε_{ν} , de la isoterma, dependran del potencial de l'elèctrode.

3.2.3.- TRANSFERÈNCIA DE CÀRREGA.

Ja hem vist que en les anomenades interfases no polaritzables, elèctrode-dissolució, pot existir una reacció entre components d'ambdues fases, la qual produeixi un pas de current a través de la interfície electròdica. Això ens introdueix un nou lligam, que disminueix el nombre de graus de llibertat del sistema. Així, per exemple, podem posar el potencial a què està sotmesa la interfase (potencial de l'elèctrode) en funció dels potencials químics dels components de la reacció, aquesta equació és la ben coneguda equació de Nernst. Es a dir, si exteriorment controlem el potencial a què està sotmesa qualsevol interfase no polaritzable, un canvi de potencial fa desplaçar la reacció química de manera que se segueixi complint la relació de Nernst

$$E_{eq} = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_P} \quad (34)$$

on hem suposat que la reacció és del següent tipus



on E_{eq} és el potencial d'equilibri, E_0' és l'anomenat potencial normal (relatiu als estats de referència per a les activitats dels components de la reacció) i la prima indica que treballam amb concentracions en comptes d'activitats, la qual cosa seria més correcta.

Aquesta relació és vàlida quan no existeix transport de les substàncies que intervenen en la reacció vers l'elèctrode.

3.2.3.1.- RELACIONS VALIDES QUAN NO HI HA TRANSPORT.

Naturalment, a nosaltres ens interessa l'evolució d'un sistema cap a un nou estat estacionari quan se'l pertorba de la seva posició inicial, que haurà de venir descrit per les lleis de la termodinàmica de processos irreversibles, en particular de la cinètica electròdica.

Sempre que no hi hagi transport dels reaccionants vers l'elèctrode, és ben conegut la relació fenomenològica de Butler-Volmer (Bard i Faulkner - 1980) que ens relaciona la intensitat del current bescanviat a l'elèctrode amb el potencial aplicat

$$i = i_0 \left\{ e^{-\alpha nF\eta/RT} - e^{(1-\alpha) nF\eta/RT} \right\} \quad (33)$$

on

$$y \equiv E - E_{eq} \quad (34)$$

és l'anomenada sobretensió,

$$i_0 \equiv nFA k^0 c_R^* e^{-\alpha nF(E_{eq} - E_0')/RT} \quad (35)$$

és l'anomenat current de bescanvi, i

$$k^0 \equiv k_f^0 e^{-\alpha nFE_0'/RT} = k_b^0 e^{(1-\alpha)nFE_0'/RT} \quad (36)$$

és l'anomenat constant intrínseca de transferència de càrrega, la qual està definida pel cas en què $c_R^* = c_P^*$ i la intensitat neta és nul·la ($k_f = k_b$).

3.2.3.2.- RELACIONS VÀLIDES QUAN HI HA TRANSPORT.

Quan existeixen gradients de concentració, és a dir, el transport de matèria s'haurà de tenir en compte, aquestes expressions deixen d'ésser vàlides i s'hauran de substituir per

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_R(\vec{r}_z, t)}{c_R^*} e^{-\alpha nFy/RT} - \frac{c_P(\vec{r}_z, t)}{c_P^*} e^{(1-\alpha)nFy/RT} \right\} \quad (37)$$

ja que la relació té lloc a la interfície electròdica, i són les concentracions a $\vec{r} = \vec{r}_z$ les que entren en joc dins de l'equació de Butler-Volmer.

3.2.3.2.1.- RELACIÓ DE REVERSIBILITAT ELECTROQUÍMICA.

Un cas límit, però molt important, de la relació (37) és quan el current de bescanvi, i_0 , sigui molt gran, $i_0 \rightarrow \infty$

de manera que $i \ll i_0$, és a dir, $i / i_0 \rightarrow 0$. Aleshores podem posar (37) de la següent forma

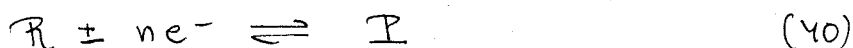
$$\frac{c_P(\vec{r}_Z, t)}{c_R(\vec{r}_Z, t)} = \frac{c_P^*}{c_R^*} e^{-nF(E - E_{eq}) / RT} \quad (38)$$

i emprant l'equació de Nernst (31) per a eliminar el quocient de les concentracions en el si de la dissolució, podem escriure

$$\frac{c_R(\vec{r}_Z, t)}{c_P(\vec{r}_Z, t)} = \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E - E_0') \right\} \quad (39)$$

que és una relació de tipus Nernst que ens relaciona les concentracions volúmiques a la interfície electròdica.

Quan considerem un cas més general de procés que el descrit a (32), per a tenir en compte tant processos de reducció com processos d'oxidació



tindrem que l'equació de tipus Nernst (39) esdevindrà

$$\frac{c_R(\vec{r}_Z, t)}{c_P(\vec{r}_Z, t)} = \exp \left\{ \pm \frac{nF}{RT} (E - E_0') \right\} \quad (41)$$

Aquesta relació, anomenada de reversibilitat electroquímica, és molt important, ja que es pot considerar sempre que el transport sigui una de les etapes limitants del procés electròdic (Ibl-1983), i això fa que no haguem de tenir en compte cap paràmetre de tipus cinètic, la qual cosa ens simplifica considerablement el problema.

Naturalment, el fet de considerar aquesta relació dependrà de l'escala de temps característica del procés electròdic considerat, ja que la relació de reversibilitat electroquímica (41) ens diu que la intensitat de bescanvi és molt més ràpida que, o el sistema assoleix l'equilibri en un temps més petit que, on aquest que es refereix a alguna cosa característica del procés.

IV .- TRACTAMENT MATEMATIC DELS PROCESSOS

ELECTRODICS CONTROLATS PER TRANSPORT.

4.1.- EQUACIÓ DE DIFUSIÓ - CONVECCIÓ.

A partir de l'equació de Nernst-Planck (III-23) i pel cas particular en què no considerem la migració, el flux d'una substància k vers l'elèctrode ve donat per

$$\vec{j}_k(\vec{r}, t) = -D_k \vec{\text{grad}} c_k(\vec{r}, t) + c_k(\vec{r}, t) \cdot \vec{v}(\vec{r}, t) \quad (1)$$

on ja ens hem restringit al cas d'una dissolució diluïda i ideal (coeficients de difusió constants).

Naturalment, per a l'estudi dels processos controlats per transport ens és imprescindible conèixer o bé el flux, \vec{j}_k , o bé la concentració, c_k , a la interfície electròdica, Σ . Això ho podríem saber de (1) si coneguèssim la funció $c_k(\vec{r}, t)$. Per a això, fent ús de l'equació de continuïtat de la matèria (III-27), particularitzada en la concentració del component k ,

$$\frac{\partial c_k(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_k(\vec{r}, t) + \mathcal{T}_k\{c_k(\vec{r}, t)\} \quad (2)$$

on $\mathcal{T}_k\{c_k\}$ és el terme de font volúmica (creació o aniquilació) de substància k , el qual dóna compte de la presència de reaccions químiques en fase homogènia acoblades al procés electròdic considerat i que vindrà descrit per les lleis usuales de la cinètica química. Fent la hipòtesi de fluid incompressible (III-26) (densitat del fluid constant i homogènia)

$$\text{div} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3)$$

tenim de l'equació (1)

$$\frac{\partial c_k(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_k \Delta c_k(\vec{r}, t) - [\vec{v}(\vec{r}, t) \cdot \vec{\text{grad}}] c_k(\vec{r}, t) + \mathcal{T}_k\{c_k\} \quad (4)$$

que és l'anomenada equació de difusió-convecció (Levich - 1962)

Degut al fet de què l'operador laplaciana (Δ) és un operador diferencial de segon ordre, l'equació (4) és una equació diferencial en derivades parcials de segon ordre amb coeficients variables. Per a resoldre-la hem de conèixer les condicions inicials i de contorn, així com l'expressió explícita per a la velocitat del fluid, la qual vindrà determinada com a solució de l'equació de Navier-Stokes (III-29), que es compleix solsament pel cas d'un fluid newtonià i incompressible, així com l'equació de continuïtat amb la hipòtesis de fluid incompressible (3).

4.1.1.- CONDICIONS DE CONTORN.

Per a una certa classe de condicions inicials i de contorn es pot demostrar (Courrant i Hilbert - 1962, Tychonov i Samarski - 1964) l'existència i unicitat de solucions de les equacions diferencials en derivades parcials, com la (4). Els tipus de condicions de contorn per a les quals es verifica, són les anomenades condicions de tipus Dirichlet i de tipus von Neumann. Les primeres ens donen el valor de la funció al contorn del sistema ($c_k(\vec{r} \rightarrow r_\Omega, t)$) essent Ω la superfície que engloba el sistema (el seu contorn)

$$\Omega \equiv \sum U B \quad (5)$$

on B tant ens pot denotar una superfície hipotètica situada en el si de la dissolució, on totes les variables macroscòpiques tenen el valor constant que ens caracteritzarà l'estat d'equilibri del sistema dissolució sola, i ho indicarem com $\vec{r} \rightarrow \infty$ (cas de transport dins d'un medi semiinfinit), com una superfície que ens tanca el sistema situada a una distància finita de la interfície electròdica \sum (cas de transport dins d'un medi finit). Les segones ens donen el valor de la derivada normal de la funció a la superfície Ω :

$$\left[\text{grad } c_k(\vec{r}, t) \right]_{\vec{r}=\vec{r}_\Omega} \cdot \vec{n}_\Omega \equiv \left(\frac{\partial c_k(\vec{r}, t)}{\partial \vec{n}_\Omega} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_\Omega}, \text{ on } \vec{n}_\Omega \text{ és el vec-}$$

tor unitari normal a la superfície Ω .

Aquí, no tindrem mai unes condicions de contorn a la interfície electròdica (Σ) ni de tipus Dirichlet ni de tipus von Neumann, sinó que tindrem:

i) un balanç de matèria a la interfície electròdica

$$\Psi_{\Sigma} \left\{ c_{\kappa}(\vec{r} \rightarrow \vec{r}_{\Sigma}, t), \frac{\partial c_{\kappa}(\vec{r}, t)}{\partial \vec{n}_{\Sigma}} \right\}_{\vec{r} = \vec{r}_{\Sigma}} ; \varepsilon_{\kappa}(t) \quad (6)$$

on Ψ_{Σ} és un funcional generalitzat que dependrà del procés concret que tractem i $\varepsilon_{\kappa}(t)$ són els diferents tipus de paràmetres que ens caracteritzaran el tipus d'interfícies electròdiques emprades, així com les variables de control del sistema considerades, on pot haver-hi una dependència explícita amb el temps.

ii) unes condicions de contorn de tipus Dirichlet a la superfície B:

$$c_{\kappa}(\vec{r} \rightarrow \vec{r}_B, t) = g(t) \quad (7)$$

iii) unes condicions inicials:

$$c_{\kappa}(\vec{r}, t=0) = f(\vec{r}) \quad (8)$$

ja que a (4) només hi ha derivades de primer ordre respecte de la variable temporal, t .

Per tant, no podrem assegurar l'existència i unicitat de la solució, ja que les condicions de contorn (6) a Σ no són ni de tipus Dirichlet ni de tipus von Neumann.

Per a què es tinguin les condicions de contorn que una equació diferencial en derivades parcials de segon grau de tipus parabòlic (com la nostra) ha de complir, s'ha de convertir l'equació de contorn (6) en una relació lineal entre la concentració i la seva

derivada a la superfície Σ (són les anomenades condicions de contorn de tercera classe). Aquesta conversió en el cas general no és gens fàcil de veure. Però com que la condició de contorn (6) prové d'un balanç de matèria a la interfície electròdica (Σ), la qual té un gran sentit físic, aquest sentit físic pensar que la solució ha d'existir hi ha de ser única (això és pensant que la física macroscòpica està descrita per lleis deterministes.).

Naturalment, en el cas general de n substàncies que intervinguin en el procés electròdic considerat ($k = 1, \dots, n$), l'equació de difusió-convecció (4) es convertirà en un sistema d'equacions diferenciables acoblades d'ordre n . L'acoblament és degut al terme de font $\tau_k(\{c_j\})$ i al balanç de matèria a la interfície electròdica.

4.2.- TIPUS DE TRACTAMENTS MATEMÀTICS.

Un cop justificada l'existència i unicitat de solucions al nostre problema general de difusió-convecció, és important constatar que no cal trobar les concentracions $\{c_k\}$, sinó que amb el flux de les diverses substàncies a la interfície electròdica, $\{\vec{j}_k(\vec{r} \rightarrow \vec{r}_\Sigma)\}$, o bé amb les concentracions a la interfície electròdica, $\{c_k(\vec{r} \rightarrow \vec{r}_\Sigma)\}$, ja n'hi ha prou per a tenir caracteritzat completament el procés electròdic considerat. De fet, a partir del balanç de matèria a la interfície electròdica (6), ambdues quantitats, fluxes i concentracions a la interfície electròdica, estan relacionats, cosa que ens permet escollir-ne una d'ambdues. Normalment s'escolleix els fluxes de les substàncies a la interfície electròdica, que com ja veurem dependran de les concentracions a Σ .

Ara només fa falta resoldre el sistema d'equacions diferencials amb derivades parcials (4) sotmés a les condicions de

contorn (6)-(7) i (8), tasca no gens fàcil i de la què no coneixem la solució general (la solució general d'una equació diferencial en derivades parcials dóna una idèia sobre la solució però no limita la seva forma funcional com és el cas de les equacions diferencials ordinàries, aquesta forma funcional queda determinada per les condicions de contorn), encara que només sigui pels fluxes de les substàncies a la interfície electròdica Σ .

Per a això, a la literatura, s'han desenvolupat en aquests darrers anys una sèrie de mètodes matemàtics per a resoldre el problema. Aquí farem una breu descripció dels diferents mètodes emprats, glossant amb més ènfasi el que emprarem en la resolució dels diferents casos tractats i que considerem el més potent, clarificador i elegant. Nosaltres hem classificat els diferents mètodes en quatre grans grups:

- i) Simulació analògica.
- ii) Simulació digital: Diferències finites.
- iii) Desenvolupament en sèries.
- iv) Transformades integrals.

4.2.1.- SOLUCIÓ DEL CAS ESTACIONARI.

No direm res de la resolució del cas estacionari de l'equació de difusió-convecció (4), ja que és un cas particular del cas general considerat i no ens interessa degut al fet de què precisament estem interessats en la dependència temporal de la resposta del nostre sistema electroquímic. Una excel·lent exposició es troba al llibre clàssic de V. Levich (1962), més recentment cal citar el text de A.J. Bard i L.R. Faulkner (1980) i el review de S.L. Marchiano i A.J. Arvía (1983) especialment en el cas de difusió en absència de convecció.

Tampoc considererem el mètode de resolució basat en el model de la capa de difusió de Nernst (Nernst - 1904 i Brunner - 1904), que en el fons es suposa que s'ha assolit l'estat estacionari (perfil de concentracions lineal) dins d'una capa finita, l'anomenada capa de difusió, d'amplada δ , però que va variant amb el temps (Bard i Faulkner - 1980).

Aleshores, el flux, en el cas particular d'absència de convecció, vindrà donat per

$$\vec{j}_K(\vec{r}_z, t) = -D_K \cdot \frac{c_K(\vec{r}_B) - c_K(\vec{r}_z, t)}{\delta(t)} \quad (9)$$

on hem posat explícitament la dependència temporal, encara que la majoria d'autors no la posen, però la tenen de forma implícita.

L'equació (9) és similar a la llei d'Ohm de la conducció de l'electricitat: El flux interfacial és proporcional a la diferència de concentracions, la qual es pot mirar com la força que provoca el transport de matèria cap a l'elèctrode, i és inversament proporcional a l'amplada de la capa de difusió que es pot interpretar com una resistència al transport de matèria.

En el cas general de difusió-convecció hi ha un excel·lent exposició en el review de N. Ibl i O. Dossbach (1983).

4.2.2.- SIMULACIÓ ANALÒGICA.

En general, dins del món de la cibernètica, per simulació s'entén la representació del comportament d'un sistema mitjançant l'actuació d'un altre. Normalment es crea un dispositiu electrònic que, aprofitant l'analogia que hi ha entre les equacions que regeixen el comportament dinàmic del sistema (la seva cinètica) i les de determinats circuits electrònics, simula l'evolució del sistema

(resposta del sistema) enfront de les diferents pertorbacions que hom li provoca (entrada del sistema).

La forma de l'equació de difusió-convecció (4) permet l'ús de calculadors analògics per a realitzar una simulació analògica d'aquests processos, especialment dels processos de difusió (Crank - 1957) així com dels processos de transmissió del calor (Carslaw i Jaeger - 1959).

Aquest mètode ha estat aplicat als problemes electroquímics per R.S. Nigmatullur (1963) i més tard per K. Holub i L. Némec (1966). Idealment, aquest mètode simula el procés de difusió per una línia de transmissió. Malgrat tot, a la pràctica és necessari reemplaçar la línia de transmissió per una cadena finita de xarxes RC per a poder comparar el temps constant del procés de difusió simulat amb el del calculador analògic.

Encara que aquest mètode prometia molt, no ha estat aplicat de forma àmplia dins del camp de l'electroquímica, principalment pel fet de l'adveniment de les poderoses tècniques de simulació digital.

Cal esmentar el treball de M. Ichise et al. (1971) que a part d'emprar components discrets per a realitzar circuits equivalents (RC, LRC) han utilitzat dispositius de paràmetres distribuïts per a tenir funcions de transferència que variïn amb la freqüència com $\omega^{1/2}$, per a poder simular processos controlats per difusió i amb pertorbacions oscil·latòries (control de la freqüència, ω).

Més recentment, K.B. Oldham i col·laboradors han aplicat els mètodes del càlcul fraccional o d'operadors diferintegrals (contracció dels mots diferencial i integral) (Oldham i Spanier - 1974) als processos electròdics amb control per transport (veure l'

apartat 4.2.5.2.), i han construït una sèrie de dispositius analògics que els permeten simular operacions fraccionals d'ordre $-1/2$ (semiintegració) i d'ordre $+1/2$ (semidiferenciació), d'interès en l'anomenat electroanàlisi semiintegral i semidiferencial (Oldham - 1973, Goto i Oldham - 1973, 1974 i 1976, Dalrymple-Alford, Goto i Oldham - 1977, Oldham i Zoski - 1980), així com operacions fraccionals de qualsevol ordre $q \in (-1, 1)$ (Oldham i Zoski - 1983), mitjançant una cadena finita de xarxes RC interconnectades semblant a un dominó (domino ladder network) i que utilitzen per a separar els dos components d'un procés polarogràfic (faradaic i capacitiu).

4.2.3.- SIMULACIÓ DIGITAL: DIFERÈNCIES FINITES.

A diferència de la simulació analògica en que només havíem de discretitzar l'eix espacial, la simulació digital es basa en la discretització de les coordenades espacials i de la temporal. Aleshores, ja que tant les coordenades espacials com la temporal són discretes, necessitem transformar l'equació diferencial en derivades parcials (4) en la seva forma en diferències finites (Crank i Nicholson - 1947, Richtmey - 1957, Crank - 1957, Carslaw i Jaeger - 1959, Forsythe i Wasow - 1964, Smith - 1969, Winograd - 1973, Frøberg - 1977, Ames - 1976).

L'integració numèrica de les equacions amb derivades parcials es realitza emprant mètodes de diferències finites. Aquests mètodes consisteixen en calcular els valors de la funció incògnita a certs punts de l'espai-temps el qual l'hem reticulat formant una xarxa, on només es consideraran els punts d'intersecció de la malla, que s'adaptarà a la forma i simetria del domini considerat. Les derivades de la funció incògnita es reemplacen per relacions de diferències finites de la funció entre dos punts veïns. Aleshores, el càlcul dels valors de la funció a cada punt de la xarxa es redu-

eix a la resolució d'un sistema lineal la dimensió del qual és igual al nombre de punts de la xarxa considerats.

Donada una equació diferencial en derivades parcials (o un sistema d'equacions) de tipus parabòlic, del qual l'equació de difusió-convecció (4) n'és un cas particular, que de forma generalitzada la podem escriure de la següent manera

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = \mathcal{L}c(\vec{r}, t) + g \left\{ c(\vec{r}, t); \vec{r}, t \right\} \quad (10)$$

on \mathcal{L} és un operador lineal de segon ordre (per exemple l'operador laplaciana) i g és un funcional generalitzat de la concentració i de les coordenades d'espai-temps.

Restringint-nos en el cas de dues dimensions, per simplicitat i sense treure cap mena de rigor, l'equació més general en diferències finites que representa (10) és

$$c_{ij}^{n+1} = c_{ij}^n + \Delta t \left\{ \mathcal{L}_{ij} \left[\theta c_{ij}^{n+1} + (1-\theta) c_{ij}^n \right] + \theta g_{ij}^{n+1} + (1-\theta) g_{ij}^n \right\} \quad (11)$$

on c_{ij}^n representa la solució aproximada de (10) en el punt $(i \Delta x, j \Delta y, n \Delta t)$, essent Δx , Δy i Δt les dimensions de l'enreixat suposat al reticular l'espai-temps, θ és el grau d'implicitud (o implícitesa) del mètode i \mathcal{L}_{ij} és l'operador en diferències finites de propers veïns que, per exemple, si suposem l'operador de difusió ($D \Delta$), essent D el coeficient de difusió i Δ l'operador diferencial laplaciana, en cartesianes, dues dimensions i suposant que $\Delta x = \Delta y$, s'escriu de la següent forma

$$\mathcal{L}_{ij} c_{ij}^n = D (\Delta x)^{-2} \left\{ c_{i+1, j}^n + c_{i-1, j}^n - 4c_{ij}^n + c_{i, j+1}^n + c_{i, j-1}^n \right\} \quad (12)$$

Normalment, s'empra una expressió amb paràmetres reduïts, adimensionals, que pel cas particular de l'operador de difusió (laplaciana) (12) és

$$\zeta = \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (13)$$

El grau d'implicitesa, θ , pot pendre valors compresos entre 0 i 1, essent els més emprats, l'anomenat mètode explícit (o standart) quan $\theta = 0$, i el mètode totalment implícit quan $\theta = 1$.

Una discussió detallada dels requeriments per a l'estabilitat de les solucions del sistema d'equacions lineals (11) es troba en el llibre de R.D. Richtmy (1957). L'estabilitat per a aproximacions en diferències finites implícites s'obté per valors de $\theta \in [0.5, 1]$ i per valors de $\theta \in [0, 0.5]$ sempre que $\zeta \leq \frac{1}{2-4\theta}$, és a dir, per a valors finits i positius de ζ .

4.2.3.1.- MÈTODES IMPLÍCITS I EXPLÍCITS.

L'aplicació del mètode de les diferències finites en la seva forma explícita als problemes de l'electroquímica s'ha fet principalment per S.W. Feldberg (1969, 1972) i és molt simple d'aplicar, però usualment requereix un temps de càlcul excessiu, l'estabilitat no està garantida per $\zeta > 0.5$ i en el cas d'haver-hi reaccions químiques en fase homogènia, surgeixen valors negatius per a les concentracions, especialment de les espècies que entren en joc en les cinètiques (Bard i Faulkner - 1980).

En el cas del mètode implícit, encara que es requereix un temps de càlcul superior que en el cas explícit, aquest major esforç resta compensat en el guany de precisió i estabilitat de la solució obtinguda. La més famosa aplicació d'aquesta variant

és l'anomenat mètode implícit de Crank-Nicolson (Crank i Nicolson - 1947), el qual és incondicionalment estable i està restringit al cas monodimensional. Pel cas de dues dimensions, un mètode conegut és l'anomenat mètode implícit de la direcció alternada (Shoup i Szabo - 1984).

Aplicacions electroquímiques del mètode implícit han estat desenvolupades per G.L. Booman i D.T. Pence (1965), M.L. Olmstead, M.G. Hamilton i R.S. Nicholson (1969), N. Winograd (1973), T. Joslin i D. Pletcher (1974), D. Britz (1981), entre d'altres.

L'aplicació del mètode de les diferències finites en sistemes amb difusió-convecció també ha estat desenvolupat per S.W. Feldberg (Feldberg - 1969, Ruzić i Feldberg - 1975, Feldberg - 1980). Recenment el mètode explícit s'ha emprat en estudis electroquímics amb rde (Eddoves - 1983).

En general, a l'aplicar els mètodes de les diferències finites, tant en la seva forma explícita com en la implícita, s'ha d'anar molt en compte amb la implementació de les condicions de contorn que són les que, en definitiva, ens defineixen el tipus de procés electròdic considerat així com la tècnica experimental emprada.

Una comparació entre ambdós mètodes, l'explícit i l'implícit ha esta realitzada per A. Lasia (1983) al aplicar-los a dues tècniques experimentals concretes, la DPSC (Double Potential Step Chronoamperometry), o cronoamperometria amb doble puls i la LPSV (Linear Potential Sweep Voltammetry) o voltametria lineal, on a més de les formes explicades fins ara, s'han emprat procediments més ràpids, els quals fan servir dimensions variables al fer l'enreixat de l'espai-temps i que han estat desenvolupades per T. Joslin i D. Pletcher (1974), D. Birtz (1981), R. Seeber i S. Stefani (1981)

i S.W. Feldberg (1981) entre d'altres.

La conclusió a la que s'arriba és que els mètodes en diferències finites tant en la seva forma explícita com implícita poden ésser molt útils al solucionar problemes de condicions de contorn en sistemes electroquímics si es realitza una bona aproximació de les derivades de la concentració, encara que els mètodes implícits donen uns resultats més acurats amb un temps de càlcul menor.

Com a exemples recents d'aplicacions pràctiques d'aquests mètodes es poden citar els treballs de J. Heinze, M. Störzbach i J. Mortensen (1984), aplicats a la voltametria cíclica i de M.M. Stephens i E.D. Moorhead (1984) al cas d'elèctrodes cilíndrics.

4.2.3.2.- L'ALGORISME HOPSCOTCH.

Un mètode alternatiu a la forma en diferències finites (11) de l'equació en derivades parcials parabòliques (10) com a cas general de l'equació de difusió-convecció (4) és el desenvolupat per A.R. Gourlay (1970) i aplicat als problemes electroquímics per D. Shoup i A. Szabo (1984), que com diuen aquests autors: "és una atractiva alternativa a la tècnica explícita convencional per a la solució numèrica de problemes electroquímics, essent aquest algorisme completament explícit i incondicionalment estable (i.e., no hi ha restriccions en el valor de Δt escollit), és molt simple de programar, requereix menys memòria d'enmagatzematge i és més precís i ràpid que la tècnica explícita usual".

La idèia bàsica de l'algorisme hopscotch és emprar ambdues formes, l'explícita ($\Theta = 0$) i la implícita ($\Theta = 1$), a la vegada, fent-ne la mitja de les dues equacions així obtingudes, de manera que l'algorisme resti completament explícit.

El que fa és usar l'equació explícita ($\theta = 0$) pels punts per als quals $i + j + n$ sigui un índex senar, mentre que s'empra l'equació totalment implícita ($\theta = 1$) pels punts en què aquest índex sigui parell. Però encara hi ha un cert caràcter implícit per als índexs parells, però es pot eliminar, ja que l'equació totalment implícita es pot solucionar analíticament.

$$c_{ij}^{n+1} = F \left\{ c_{ij}^n, c_{i+1,j}^{n+1}, c_{i,j+1}^{n+1}, g_{ij}^{n+1} \right\} \quad (14)$$

on F és un funcional generalitzat, quedant així c_{ij}^{n+1} determinada de forma totalment explícita, ja que si $(i + j + n + 1)$ era un índex parell, els demés $(i + j + n)$ i $(i + j + n + 2)$ seran senars, per tant llurs concentracions respectives vindran determinades per equacions totalment explícites.

Pel cas particular de l'operador de difusió explícit a (12), aquest funcional pendrà la forma

$$F = (1 + 4\delta)^{-1} \left\{ c_{ij}^n + \Delta t \cdot g_{ij}^{n+1} + \delta \left[c_{i+1,j}^{n+1} + c_{i-1,j}^{n+1} + c_{i,j+1}^{n+1} + c_{i,j-1}^{n+1} \right] \right\} \quad (15)$$

Com a resultat d'això s'espera que aquest algorisme sigui més precís que l'usuari esquema explícit, però no tant com un mètode totalment implícit.

A. R. Gourlay (1970) ha donat les condicions per la convergència d'aquest mètode, veint que és incondicionalment estable.

Aquest mètode s'ha emprat de forma eficient per a simular problemes de difícil solució analítica, com és el cas del current cronoamperomètric a un microelectrode (disc finit) (Shoup i Szabo - 1984b i c), on les equacions de difusió tenen dues coordena-