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

DEPARTAMENT DE QUÍMICA-FÍSICA

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

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

BARCELONA, març del 1985

Per a evitar aquest problema, suposem que introduïm la pertorbació a t = 0 en forma de puls, és a dir per a $t < 0$, $E = \pm\infty$ i per a $t > 0$, $E = E$ (constant), això matemàticament, i fent servir la funció adimensional $\rho$ (E) (definida a (2) ) es tradueix dient

$$\rho(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \rho(E) & t > 0 \end{cases} \qquad (11)$$

o fent servir la funció pas de Heaviside, $H(t - t_0)$

$$H(t-t_0) = \begin{cases} 0 & t < t_0 \\ 1 & t > t_0 \end{cases} \qquad (12)$$

en

$$\rho(t) = \rho(E)\, H(t) \qquad (13)$$

Per tant, això ens obliga a reconsiderar les condicions inicials, ja que el procés no comença fins que el sistema no se li apliqui el potencial i degut al fet de què per $t < 0$ les dues fases estan en contacte i en una hi ha les dues sustàncies capaces de provocar un procés redox (que dependrà del potencial , però no sabem res del procés d'adsorció que hi hagi pogut haver prèviament a l'aplicació del potencial. Aleshores suposarem que inicialment ($t < 0$), que ho dessignarem per $t = 0^-$ , també hi pot haver $\Gamma_r(0^-)$, sense haver de verificar-se cap tipus de relació, és a partir de $T = 0$, que ho dessignarem per $t = 0^+$, que s'han de verificar les isotermes d'adsorció (3) i la relació de reversibilitat electroquímica (2). A més, a $t = 0$, per a què es verifiquin aquestes hipòtesis hi haurà d'haver una reconversió instantànea de sustància R i P sense poguer-se produir un procés net d'adsorció-desorció ni de transport vers l'elèctrode (Reinmuth i Balasubramanian - 1972a, Mas et al. - 1985a).

Així, a la condició inicial (8) s'hi haurà d'afegir

$$c_K(r = r_\Sigma, 0^-) = c_r^* \tag{14}$$

$$\Gamma_t(0^-) = \Gamma_t(0^+) \equiv \Gamma_t(0) \tag{15}$$

on hem definit $\Gamma_t(t) \equiv \Gamma_R(t) + \Gamma_P(t)$.

Per tant, a partir de l'equació (15) i junt amb les dues expressions (3) per a les isotermes d'adsorció i a la relació de reversibilitat electroquímica (2), tenim un sistema de 4 equacions amb 4 incògnites, $c_K(r = r_\Sigma, 0^+)$ i $\Gamma_r(0^+)$ (k = R, P) sempre que introduïm com a paràmetre $\Gamma_t(0^-)$, que estarà relacionat amb tot el procés d'adsorció-desorció previ a l'aplicació del potencial, que en principi no en sabem res, i per a això ho introduirem com a paràmetre.

## 5.2.- TIPUS DE GEOMETRIES UNIDIMENSIONALS.

Un cop establertes les hipòtesis físiques de treball, només ens resta saber si hi ha convecció o no i el tipus de geometria per a expressar el gradient en coordenades. Pels casos en que hi hagi convecció haurem de trobar la velocitat del fluid, i si la convecció és deguda a un procés hidrodinàmic, la velocitat s'haurà de trobar resolent l'equació de Navier-Stokes corresponent.

Agafarem els exemples típics que s'adeqüen a aquestes hipòtesis i que cubreixen un ventall de diferents possibilitats sense ésser exhaustiu ni molt més, i seran:

i) difusió semiinfinita sense convecció.

1.- geometria plana.

2.- geometria esfèrica.

ii) difusió semiinfinita amb convecció.

1.- dme $\begin{cases} \text{model de pla en expansió.} \\ \text{model d'esfera en expansió.} \end{cases}$

2.- rde.

## 5.2.1.- DIFUSIÓ SEMIINFINITA SENSE CONVECCIÓ.

Per a aquest cas tindrem

$$\vec{v} \equiv 0 \qquad (16)$$

i per tant, l'equació de difusió-convecció (7), ara es convertirà en la següent equació de difusió

$$\frac{\partial c_r(r,t)}{\partial t} = D_r \, \Delta_r \, c_r(r,t) \qquad (17)$$

que no és més que la segona llei de Fick de la difusió.

### 5.2.1.1.- GEOMETRIA PLANA.

En aquest cas la geometria ens diu que podem treballar en coordenades cartesianes ($x \equiv r$), i per tant (17) es convertirà en

$$\frac{\partial c_r(x,t)}{\partial t} = D_r \, \frac{\partial^2 c_r(x,t)}{\partial x^2} \qquad (18)$$

5.2.1.1.1.- RESOLUCIÓ DE L'EQUACIÓ DIFERENCIAL.

Aplicant la transformada de Laplace segons la variable temporal (suposarem que es verifiquen tots els requisits per a què això es pogui fer) a l'equació (18), tindrem

$$s\bar{c}_k(x,s) - c_k(x,0) = D_k \frac{\partial^2 \bar{c}_k(x,s)}{\partial x^2} \qquad (19)$$

que és una equació diferencial total lineal de segon ordre que té per solució general

$$\bar{c}_k(x,s) = \frac{c_k(x,0)}{s} + A(s)\, e^{+\sqrt{\frac{s}{D_k}}\cdot x} + B(s)\, e^{-\sqrt{\frac{s}{D_k}}\, x} \qquad (20)$$

on A(s) i B(s) són les constants d'integració que en principi poden dependre de la variable temporal transformada, s.

Imposant la condició de contorn (9) que ens diu que la solució està acotada al tendir $x \to \infty$, tenim que la constant A(s) s'anul.la idènticament. Per a trobar el valor de l'altra constant, la posarem en funció de $\bar{c}_k(0,s)$, ja que $r_\Sigma = 0$, és a dir

$$B(s) = \bar{c}_k(0,s) - \frac{c_k(x,0)}{s} \qquad (21)$$

Aleshores, la solució general (20) esdevindrà

$$\bar{c}_k(x,s) = \frac{c_k(x,0)}{s} + \left(\bar{c}_k(0,s) - \frac{c_k(x,0)}{s}\right) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_k}}\cdot x} \qquad (22)$$

que com que només ens interessa el flux a la superfície electròdica i de la condició inicial (8) que ens diu que $c_k(x,0)$ és una constant, derivant respecte a x de l'equació (22) i particularitzant-nos en el punt x = 0

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_r(x,s)}{\partial x}\right)_{x=0} = \left\{ \frac{c_r^*}{s} - \bar{c}_r(0,s) \right\} \sqrt{\frac{s}{D_r}} \qquad (23)$$

d'on veiem l'analogia amb (IV-66) i comparant tenim que

$$\tilde{H}_r(s) = \sqrt{\frac{s}{D_r}} \qquad (24)$$

pera aquest cas particular, degut a que $\sqrt{s}$ és una funció difícil de destransformar, apliquem l'artilugi matemàtic indicat en el darrer capítol (IV-71,74)

$$H_r(s) \equiv \frac{\tilde{H}_r(s)}{s} = \frac{1}{\sqrt{s D_r}} \qquad (25)$$

on ara sí que és fàcil destransformar la funció $s^{-1/2}$, ja que està a qualsevol taula de transformades de Laplace

$$h_r(t) = \mathcal{L}_t^{-1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{s D_r}} \right\} = \frac{1}{\sqrt{\pi D_r t}} \qquad (26)$$

i amb el mateix raonament que condueix a (IV-74) tindrem

$$\int_0^t \left(\frac{\partial c_r(x,\tau)}{\partial x}\right)_{x=0} d\tau = \frac{1}{\sqrt{\pi D_r}} \int_0^t \left[ c_r^* - c_r(0,\tau) \right] \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \, d\tau \qquad (27)$$

5.2.1.1.2.- EQUACIÓ INTEGRAL.

Ara, si integrem l'equació de balanç de matèria a l'elèctrode (10), explicitant-la en el cas de geometria plana, tindrem

$$\sum_{r=R,P} \int_{0^+}^t D_r \left(\frac{\partial c_r(x,\tau)}{\partial x}\right)_{x=0} d\tau = \sum_{r=R,P} \left\{ \Gamma_r(t) - \Gamma_r(0^+) \right\} \qquad (28)$$

on ara hem fet ús de les condicions inicials (15), ja que comencem a contar el balanç de matèria a $t = 0^+$, un cop el procés comença a tenir lloc i es verifiquen totes les condicions que representen les hipòtesis físiques considerades.

Juntant les equacions (27) i (28) obtenim l'equació integral següent

$$\sum_{r=R,P} \sqrt{\frac{D_r}{\pi}} \int_0^t \frac{c_r^* - c_r(0,\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\, d\tau = \Gamma_t(t) - \Gamma_t(0) \qquad (29)$$

on no cal especificar $0^+$, segons es dedueix de la condició inicial (15).

Per a posar l'equació integral (29) de forma més elegant i pràctica, definirem unes magnituds que ens serveixin per a fer adimensional les quantitats que apareixen a (29). Farem servir la concentració $c_R^*$ (ja que normalment al començament del procés només hi haurà reaccionant) per a fer adimensional la concentració, i definirem

$$f(t) \equiv \frac{c_R(0,t)}{c_R^*} \qquad (30)$$

Per a l'altre concentració, farem servir la relació de reversibilitat electroquímica (2), d'on tindrem que

$$c_P(0,t) = \frac{c_R(0,t)}{\rho} = c_R^* \frac{f(t)}{\rho} \qquad (31)$$

Per a fer adimensional les concentracions o excessos superficials, farem servir una concentració superficial predefinida, $\Gamma_m$ , que ja veurem que està relacionada amb el recubriment de l'elèctrode, en principi suposarem que la concentració superficial màxima, $\Gamma_m$ , és la mateixa per a ambdós components de la reacció, però si fos diferent no importaria, ja que la suposició de considerar la mateixa $\Gamma_m$ equivaldria a redefinir les constants d'adsorció, $K_k$ . Aleshores definirem els recubriments de l'elèctrode, com

$$\theta_r(t) \equiv \frac{\Gamma_r(t)}{\Gamma_m} \qquad (32)$$

Només ens fa falta fer adimensional el temps, per a la qual cosa definirem un temps, $t_m$ , que ja veurem que està relacionat amb el temps necessari per a recubrir-se l'elèctrode (quan es verifiquen unes condicions particulars) i que pel cas d'un elèctrode pla és (Koryta - 1953, Delahay i Trachtenberg - 1957, Levich et al. - 1965)

$$t_m \equiv \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\Gamma_m^2}{c_R^{*2} \cdot D_R} \qquad (33)$$

agafem la sustància R com a referència. Aleshores, definirem la variable temporal adimensional com

$$\tau \equiv \frac{t}{t_m} \qquad (34)$$

Amb aquestes definicions de variables adimensionals, l'equació integral (29) es transformarà en

$$\theta_t(\tau) - \theta_t(0) = \frac{1}{2} \int_0^{\tau} \frac{1}{\sqrt{\tau-\mu}} \cdot \left\{ \sqrt{\frac{D_P}{D_R}} \cdot \left[ \left[ \frac{c_P^*}{c_R^*} - \frac{f(\mu)}{\rho} \right] \right. + \left( 1 - f(\mu) \right) \right\} d\mu \qquad (35)$$

on per a fer-ho més compacte, definirem les següents variables adimensionals

$$\gamma \equiv \sqrt{D_P / D_R} \qquad (36)$$

$$\varepsilon \equiv \gamma \cdot c_{\ell}^{*} / c_{R}^{*} \qquad (37)$$

$$\delta \equiv \gamma / \rho \qquad (38)$$

$$\varphi(t) \equiv (1+\delta)\, f(t) \qquad (39)$$

amb la qual cosa, l'equació integral (35) esdevindrà

$$\theta_t(\tau) - \theta_t(0) = \frac{1}{2} \int_0^{\tau} \frac{(1+\varepsilon) - \varphi(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\, d\mu \qquad (40)$$

on el segon menbre es pot factoritzar en dos, el primer dels quals és fàcilment integrable, donant

$$\theta_t(\tau) - \theta_t(0) = (1+\varepsilon)\sqrt{\tau} - \frac{1}{2} \int_0^{\tau} \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\, d\mu \qquad (41)$$

equació integral que ens resol el problema de contorn considerat, on ja estan incloses totes les condicions inicials (inclús la (15) a $\theta_t(0)$ ) i que junt amb l'expressió (3), un cop reescrita en les variables adimensionals, ens donen un sistema d'equacions per a calcular les $\theta_r(\tau)$ i $\varphi(\tau)$ , la qual cosa ens resol el problema (com ja veurem en els propers capítols).

5.2.1.1.3.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas en què no hi hagi adsorció dels components de la reacció, $\theta_r(t) = 0$, l'equació integral (41) té la següent solució

$$\varphi(\tau) = 1 + \varepsilon$$

que és una constant $\forall \tau \in (0, \infty)$ i no depèn del potencial de l'elèctrode E, però no així les concentracions $c_k$ (0,t) que també seran constants però potencial dependents.

5.2.1.2.- GEOMETRIA ESFÈRICA.

En aquest cas, la geometria ens aconsella treballar en coordenades esfèriques, essent r la coordenada espacial relevant. Aleshores, l'equació de difusió (17) es converteix en

$$\frac{\partial c_k(r,t)}{\partial t} = D_k \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_k(r,t)}{\partial r} \right) \qquad (43)$$

Abans d'aplicar la transformada de Laplace a l'equació darrera, definirem una funció nova, de manera que l'equació diferencial en derivades parcials (43) se simplifiqui. El canvi que escollim és

$$u_k(r,t) \equiv r \cdot c_k(r,t) \qquad (44)$$

i amb aquest canvi, l'equació (43) esdevé

$$\frac{\partial u_k(r,t)}{\partial t} = D_k \cdot \frac{\partial^2 u_k(r,t)}{\partial r^2} \qquad (45)$$

5.2.1.2.1.- RESOLUCIÓ DE L'EQUACIÓ DIFERENCIAL.

L'equació diferencial (45) és similar al cas de la geometria plana (18), per tant, la solució general per a la transformada de Laplace segons la variable temporal, $\overline{u}_k(r,s)$, serà idèntica a (20), però amb la condició de contorn $r_\Sigma = r_o$ (el radi de l'elèctrode suposat esfèric). Si desfem el canvi (44), la solució general serà

$$\bar{c}_k(r,s) = \frac{c_k(r,0)}{s} + \frac{1}{r}\left\{ A(s)\, e^{+\sqrt{\frac{s}{D_k}}\cdot r} + B(s)\, e^{-\sqrt{\frac{s}{D_k}}\cdot r} \right\} \tag{46}$$

Com en el cas pla, la condició de contorn a l'infinit (9) ens anul.la A(s) i l'altra, B(s), vindrà donada en funció de $\bar{c}_k(r_o, s)$ com

$$B(s) = \left\{ \bar{c}_k(r_o,s) - \frac{c_k^*}{s} \right\} r_o\, e^{+\sqrt{\frac{s}{D_k}}\cdot r_o} \tag{47}$$

on ja hem explicitat la condició inicial (8)

Aleshores, la solució general (46) esdevindrà

$$\bar{c}_k(r,s) = \frac{c_k^*}{s} + \frac{r_o}{r}\left\{ \bar{c}_k(r_o,s) - \frac{c_k^*}{s} \right\} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_k}}\,(r-r_o)} \tag{48}$$

Com només ens interessa el flux a la superfície electròdica, que és proporcional al gradient, haurem de trobar l'expressió $\left(\partial\bar{c}_k(r,s)/\partial r\right)_{r=r_o}$, ja que en coordenades esfèriques la component radial del gradient és com en cartesianes. Aleshores

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_k(r,s)}{\partial r}\right)_{r=r_o} = \left\{ \frac{c_k^*}{s} - \bar{c}_k(r_o,s) \right\} \left\{ \sqrt{\frac{s}{D_k}} + \frac{1}{r_o} \right\} \tag{49}$$

on torna a sortir una equació del tipus (IV-66), d'on comparant

$$\tilde{H}_k(s) = \sqrt{\frac{s}{D_k}} + \frac{1}{r_o} \tag{50}$$

que com en el cas pla no sabem destransformar, i per tant, fent el mateix artilugi matemàtic, definim la següent funció

$$H_k(s) \equiv \frac{\tilde{H}_k(s)}{s} = \frac{1}{\sqrt{s D_r}} + \frac{1}{s r_0} \qquad (51)$$

l'antitransformada de la qual és

$$h_r(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_r t}} + \frac{1}{r_0} \qquad (52)$$

i, l'equació (IV-74), per a aquest cas, ens quedarà

$$\int_0^t \left( \frac{\partial c_r(r,\tau)}{\partial r} \right)_{r=r_0} d\tau =$$

$$= \int_0^t \left[ c_r^* - c_r(r_0,\tau) \right] \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi D_r (t-\tau)}} + \frac{1}{r_0} \right\} d\tau \qquad (53)$$

On, aquesta equació és anàloga a l'equació (27) del cas pla, però amb el terme de correcció $1 / r_0$ degut a la curvatura de l'elèctrode, essent el cas pla un cas particular de superfície esfèrica amb radi, $r_0 \longrightarrow \infty$ ).

5.2.1.2.2.- EQUACIÓ INTEGRAL.

Com que l'equació de balanç de la matèria a l'elèctrode (10) en forma integrada serà anàloga a la del cas pla (28), és fàcil veure que l'equació integral pel cas esfèric és

$$\Gamma_t(t) - \Gamma_t(0) = \sum_{k=n,p} \int_0^t \left( c_r^* - c_r(r_0,\tau) \right) \cdot$$

$$\cdot \left\{ \sqrt{\frac{D_r}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} + \frac{D_r}{r_0} \right\} d\tau \qquad (54)$$

on, amb la mateixa notació que la introduïda en el cas pla, es pot posar en funció de magnituds adimensionals, donant

$$\theta_t(\tau) - \theta_t(0) = (1+\varepsilon)\sqrt{\tau} - \frac{1}{2}\int_0^{\tau} \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\tau-\mu}}\, d\mu \; +$$

$$+ \frac{1}{\rho_0}\left\{ (1+\gamma\varepsilon)\,\tau - \left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta}\right)\int_0^{\tau}\varphi(\mu)\, d\mu \right\} \qquad (55)$$

on el darrer terme és degut a l'esfericitat de l'elèctrode, i hem fet adimensional el radi de l'elèctrode, $r_o$ , definint la variable $\rho_0$ , com

$$\frac{1}{\rho_0} \equiv \frac{C_R^* D_R}{\Gamma_m}\, t_m \cdot \frac{1}{r_0} = \frac{\pi}{4}\,\frac{\Gamma_m}{C_R^* r_0} \qquad (56)$$

5.2.1.2.3.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, no és trivial com en el cas pla, trobar la solució de l'equació integral (55). Només es pot trobar una solució analítica pel cas particular de que els coeficients de difusió siguin iguals ( $\gamma = 1$). Aleshores, la solució per a és la mateixa que en el cas pla

$$\varphi(\tau) = 1+\varepsilon \qquad (57)$$

Es per aquest motiu, que la majoria d'autors (Reinmuth i Balasubramanian - 1972b, Ruzič - 1977, MacDonald - 1977) quan estudien el cas esfèric, es restringeixen al cas particular de coeficients de difusió iguals ( $\gamma = 1$). Encara que hi ha alguns autors que consideren el cas general de coeficients de difusió diferents (Goodisman - 1983, Bond i Oldham - 1983), encara que ho fan en casos sense adsorció.

### 5.2.2.- DIFUSIÓ SEMIINFINITA AMB CONVECCIÓ.

Ara tindrem que la velocitat relativa del fluid respecte de la interfase electròdica jugarà un paper important, ja que $\vec{v} \neq 0$, i per tant haurem de fer servir l'equació general de difusió-convecció (7). Només tractarem dos casos, un en què el terme de convecció aparegui propiament pel l'efecte del moviment relatiu de la superfície de l'elèctrode respecte del fluid, com és el cas de l'elèctrode de gotes de mercuri (dme, de l'anglès dropping mercury electrode), i un altre en què existeix un procés hidrodinàmic, com per exemple la rotació d'un elèctrode de disc, rde (del'anglès rotating disk electrode) que provoca un moviment al fluid, i per a trobar la velocitat del fluid respecte de l'elèctrode s'haurà de resoldre l'equació de Navier-Stokes.

#### 5.2.2.1.- ELÈCTRODE DE GOTES DE MERCURI. DME.

No entrem en detalls de les idealitzacions matemàtiques que s'han de fer per a estudiar un elèctrode de gotes de mercuri (Markowitz i Elving - 1958, Marchiano i Arvía - 1983), només considerarem el cas matemàtic d'una gota esfèrica que creix, i que el creixement dependrà de les condicions experimentals en què es porti a terme la construcció física del dme, en particular del flux de mercuri, m, a través del capil.lar, que serà la quantitat de mercuri que flueix pel capil.lar en la unitat de temps, que suposem constant ( M(Hg) = mt ), on M(Hg) és la quantitat de matèria que ha sortit pel capil.lar per a formar la gota en el temps t. Posant-ho en funció del volum de la gota, V, o del seu radi, $r_o$ , tindrem

$$M(Hg) = d_{Hg} V = d_{Hg} \cdot \frac{4}{3} \pi r_o^3 = mt \qquad (58)$$

on $d_{Hg}$ és la densitat del mercuri, que dependrà de les condicions experimentals en què treballem. De (58) tindrem que la variació del radi amb el temps serà

$$r_o(t) = a\, t^{1/3} \qquad (59)$$

i la variació de l'àrea de l'elèctrode serà

$$A(t) = 4\pi a^2\, t^{2/3} \qquad (60)$$

on a és una constant que dependrà de les condicions experimentals

$$a \equiv \left( \frac{3m}{4\pi d_{Hg}} \right)^{1/3} \qquad (61)$$

5.2.2.1.1.- VELOCITAT DEL FLUID RELATIVA A LA SUPERFÍCIE ELECTRÒDICA.

En el model de l'elèctrode esfèric en expansió, la distribució de velocitats del moviment convectiu originat en la dissolució deguda al creixement de la gota, també tindrà simetria esfèrica, o sigui només haurem de considerar una única component de la velocitat, la component radial de la velocitat vers el centre de la gota, que dependrà de la distància del punt considerat a aquest centre.

Per a aquest cas, de les equacions de la hidrodinàmica, equació de continuïtat (III-24) i de Navier-Stokes (III-29), només en necessitarem una. Com que hem fet la hipòtesi de fluid incompressible (densitat homogènia i constant) l'equació de continuïtat ( que ara esdevé div $\vec{v}\,(\vec{r},t) = 0$), en coordenades esfèriques i només considerant el component radial, $v_r$ , que només serà funció de r, s'escriurà

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left( r^2\, v_r(r) \right) = 0 \qquad (62)$$

on no hi ha dependència temporal explícita, ja que la hipòtesi de densitat homogènia i constant fa que la distribució de velocitats sigui estacionària.

Integrant l'equació (62), arribem a la següent condició

$$r^2 . v_r(r) = \text{constant} \qquad (63)$$

on per a trobar $v_r$ (r) necessitarem conèixer la constant i per a això és necessari una condició de contorn. Aquesta no pot ser més que aplicar la condició (63) a la superfície de la gota i com podem saber el valor de la component radial de la velocitat en la superfície

$$v_r(r_0(t)) = \frac{d\,r_0(t)}{dt} = \frac{1}{3}\,a\,t^{-2/3} = \frac{a^3}{3r_0^2} \qquad (64)$$

tindrem que el valor de la constant que apareix a (63) és $a^3 / 3$. Aleshores, la velocitat a qualsevol punt serà

$$\vec{v}(r) = \frac{a^3}{3r^2}\,\vec{n}_r \qquad (65)$$

on $\vec{n}_r$ és el vector unitari en la direcció radial, ja que hem suposat simetria esfèrica per a la distribució de velocitats.

Aleshores, l'equació de difusió-convecció (7), pel cas del dme, en el model d'esfera en expansió, s'escriurà

$$\frac{\partial c_r(r,t)}{\partial t} = D_r\,\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\,\frac{\partial c_r(r,t)}{\partial r}\right) - \frac{a^3}{3r^2}\,\frac{\partial c_r(r,t)}{\partial r} \qquad (66)$$

equació introduïda per D. MacGillavry i E.K. Rideal (1937), la qual és de molt difícil solució i per a això intentarem resoldre-la de dues maneres aproximades.

## 5.2.2.1.2.- MODEL DE PLA EN EXPANSIÓ.

Aquest model va ésser introduït per D. Ilkovič (1934,1936 i 1938) i consisteix en què el procés de difusió té lloc respecte a un pla en comptes d'una esfera en expansió, però l'àrea d'aquest pla creix amb la mateixa llei que el de l'esfera (61). Això és una primera aproximació al problema en què sí que considerem l'expansió, i per tant, com en el cas general tindrem un terme de convecció degut a la velocitat relativa del fluid respecte a la superfície electròdica, però no considerem l'efecte de l'esfericitat. Deduirem aquest model, no com ho va fer Ilkovič, sinó d'una manera més rigurosa (Markowitz i Elving - 1958, Levich - 1962) que és equivalent a l'aproximació que fan Matsuda i Ayabe (1955) per a resoldre l'equació (66).

Fem el següent canvi de variables

$$\left\{ \begin{array}{l} x = r - r_0(t) \\ t = t \end{array} \right. \tag{67}$$

aleshores , l'equació (66) esdevé

$$\frac{\partial c_r(x,t)}{\partial t} = D_r \left\{ \frac{\partial^2 c_r(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2}{(r_0(t)+x)} \frac{\partial c_r(x,t)}{\partial x} \right\} + \frac{a^3}{3} \left\{ \frac{1}{(r_0(t)+x)^2} - \frac{1}{r_0^2(t)} \right\} \frac{\partial c_r(x,t)}{\partial x} \tag{68}$$

L'aproximació consisteix en menysprear l'efecte de l'esfericitat, és a dir, suposarem l'elèctrode pla, o sigui, considerarem $r_o \to \infty$ i per tant $r_o >> x$. Això vol dir que en el terme de difusió menysprearem el segon terme, degut propiament a l'esfericitat, i en el de convecció, fent el següent desenvolupament en sèrie, respecte de $x / r_o(t) << 1$

$$\frac{1}{(r_0(t)+x)^2} \sim \frac{1}{r_0^2(t)} \left\{ 1 - \frac{2x}{r_0(t)} + --- \right\}$$

la velocitat relativa a l'expansió de l'elèctrode ens quedarà

$$v = \frac{2a^3 x}{3 r_0^3(t)} = \frac{2x}{3t} \qquad (69)$$

Aleshores, l'equació (66) s'escriurà com

$$\frac{\partial c_r(x,t)}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 c_r(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial c_r(x,t)}{\partial x} \qquad (70)$$

que és l'equació que Ilkovič (1938) ja va proposar per al model de pla en expansió (conegut, d'ençà, com el model d'Ilkovič), on x = 0 indica la superfície de l'elèctrode, l'àrea del qual és variable amb la mateixa llei (61).

Per a resoldre l'equació (70), és convenient fer el següent canvi de variables

$$\left\{ \begin{array}{l} z = x\, t^{2/3} \\ y = t^{7/3} \end{array} \right. \qquad (71)$$

que té en compte l'expansió de la superfície de l'elèctrode. Aleshores, l'equació (70) esdevé

$$\frac{\partial c_r(z,y)}{\partial y} = \frac{3}{7} D_r \frac{\partial^2 c_r(z,y)}{\partial z^2} \qquad (72)$$

5.2.2.1.2.1.- RESOLUCIÓ DE L'EQUACIÓ DIFERENCIAL.

L'equació (72) és una equació formalment idèntica al cas pla, però redefinint el coeficient de difusió en un factor 3/7. Aleshores podrem escriure, inmediatament, les equacions formalment anàlogues a (23)-(27)

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_r(z,s)}{\partial z}\right)_{z=0} = \left\{ \frac{c_r^*}{s} - \bar{c}_r(0,s) \right\} \sqrt{\frac{7s}{3D_r}} \qquad (73)$$

amb

$$H_r(s) \equiv \frac{\tilde{H}_r(s)}{s} = \sqrt{\frac{7}{3}}\,\frac{1}{\sqrt{D_r s}} \qquad (74)$$

i

$$\int_0^y \left(\frac{\partial c_r(z,\lambda)}{\partial z}\right)_{z=0} d\lambda = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_r}} \cdot \int_0^y \left\{ c_r^* - c_r(0,\lambda) \right\} \frac{1}{\sqrt{y-\lambda}}\, d\lambda \qquad (75)$$

on tornem a tenir les equacions típiques que ens sortien al desenvolupar el formalisme general.

5.2.2.1.2.2.- EQUACIÓ INTEGRAL.

Ara hem d'anar en compte a l'integrar l'equació de balanç de matèria a la interfície electròdica (10), ja que l'àrea A(t) és una funció del temps. Per a fer això posarem (10) en funció de les variables (71)

$$\sum_{r=R,P} D_r \left(\frac{\partial c_r(z,y)}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{1}{3}\, y^{-5/7} \left\{ 7y\,\Gamma_t'(y) + 2\,\Gamma_t(y) \right\} \qquad (76)$$

Per a trobar l'expressió integral de l'equació de balanç darrera, hem de veure com s'integra el segon menbre, el qual efectuant una integració per parts donarà

$$\frac{1}{3}\int_0^y \left\{ 7y^{2/7}\,\Gamma_t'(y) + 2y^{-5/7}\,\Gamma_t(y) \right\} dy =$$

$$= \begin{pmatrix} u = 7y^{2/7} & du = 2y^{-5/7} \\ dv = \Gamma_t'(y)dy & v = \Gamma_t(y) \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{3}\left\{ \left[7y^{2/7}\,\Gamma_t(y)\right]_0^y - 2\int_0^y y^{-5/7}\,\Gamma_t(y)\,dy + \right.$$

$$\left. + 2\int_0^y y^{-5/7}\,\Gamma_t(y)\,dy \right\} = \frac{7}{3}\,y^{2/7}\,\Gamma_t(y) \qquad (77)$$

d'on, l'expressió integral per a l'equació de balanç ens quedarà

$$\sum_{K=R,\,P} \int_0^y D_K \left(\frac{\partial c_K(z,\lambda)}{\partial z}\right)_{z=0} d\lambda = \frac{7}{3}\,y^{2/7}\,\Gamma_t(y) \qquad (78)$$

on no surt la condició $\Gamma_t(0)$ explícitament, la qual cosa és lògica ja que a t = 0 encara no s'ha format la gota i per tant no hi haurà interfície electròdica per a què hi pugui haver procés d'adsorció. Això obligarà a què les condicions inicials a la superfície electròdica siguin

$$\Gamma_K\,(0^+) = c_K\,(z=0,\; t=0^+) = 0 \qquad (79)$$

Ara ja estem en condicions de trobar l'equació integral a partir de (75) i (78)

$$\Gamma_t(y) = \sqrt{\frac{3}{7\pi}}\; y^{-2/7} \cdot \sum_{K=R,\,P} \sqrt{D_K} \int_0^y \frac{c_K^* - c_K(0,\lambda)}{\sqrt{y-\lambda}}\,d\lambda \qquad (80)$$

Per a posar l'equació integral (80) en forma adimensional, farem servir els paràmetres ja introduïts en el cas pla, però adequats al cas de pla en expansió. Degut al canvi de variables (71) que porta a l'equació de difusió-convecció (70) a una equació formalment anàloga a la del cas pla, però amb un coeficient de difusió diferent ( 3/7 $D_k$ ), hem de canviar $D_k$ per aquest valor en les definicions en què hi intervingui. Per tant, l'expressió que fa adimensional la variable temporal serà

$$t_m \equiv \frac{7\pi}{12} \frac{r_m^2}{c_i^{*2} D_i} \tag{81}$$

ja introduïda per Koryta (1953) i que representa el temps de recobriment màxim de l'elèctrode en la hipòtesi de flux màxim (veure capítols VI i VII).

Degut al canvi (71), especialment en la variable temporal, definirem les següents variables temporals adimensionals

$$\left.\begin{aligned} \tau &\equiv t / t_m \\ \lambda &\equiv \tau^{7/3} = y / t_m^{7/3} \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

Aleshores, l'equació integral (80) en forma adimensional s'escriurà

$$\theta_t(\lambda) = (1+\varepsilon)\,\lambda^{3/14} - \frac{1}{2}\,\lambda^{-2/7} \int_0^{\lambda} \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\, d\mu \tag{83}$$

5.2.2.1.2.3.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, l'equació integral (83) té la següent solució

$$\varphi(\lambda) = 1+\varepsilon \tag{84}$$

d'on anem veient que sempre ens surt (encara que, com en el cas esfèric, s'hagi de fer alguna hipòtesi) pel cas sense adsorció la mateixa expressió per a la funció $\varphi$ (recordem que està relacionada amb les concentracions $c_k$ ( $r = r_{\Sigma}$ , t) ).

5.2.2.1.3.- MODEL D'ESFERA EN EXPANSIÓ.

Si es vol tenir en compte l'esfericitat de la gota, s'haurà de resoldre l'equació (66), que amb el canvi de variables (67), per a tenir l'origen de coordenades a la superfície de l'elèctrode, s'escriu com (68). Aquesta equació s'ha intentat resoldre de moltes maneres, unes més rigüroses que d'altres, d'entre les quals destaquem la de J. Koutecký (1953a) i V.G. Levich (1962). Ambdues tracten el problema amb un desenvolupament en sèrie respecte de la solució d'Ilkovič (pla en expansió), que recordem era suposar $x \ll r_o(t)$.

Aquí, seguirem el tractament de Levich, el qual dóna una primera correció a l'esfericitat però equivocada, i és J. Newman (1967) qui dóna el resultat exacte.

Posant a l'equació diferencial (68) la dependència explícita en el paràmetre, respecte del qual es farà el desenvolupament en sèrie $x / r_o(t)$, tenim

$$\frac{\partial c_\gamma(x,t)}{\partial t} = D_\gamma \frac{\partial^2 c_\gamma(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2 D_\gamma}{r_0(t)} \cdot \frac{1}{\left(1 + x/r_0(t)\right)} \frac{\partial c_\gamma(x,t)}{\partial x} - \frac{a^3}{3 r_0^2(t)} \left\{ 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{x}{r_0(t)}\right)^2} \frac{\partial c_\gamma(x,t)}{\partial x} \right\} \qquad (85)$$

Desenvolupant els termes $(1 + x)^{-1}$ i $(1 + x)^{-2}$ en sèrie de potències quan $x \ll 1$

$$\frac{1}{1+x} \sim 1 - x + x^2 - \cdots$$

$$\frac{1}{(1+x)^2} \sim 1 - 2x + 3x^2 - \cdots$$

agafant el primer terme de la primera expansió i els tres primers de la segona, ja que així en considerem un terme més dels considerats al deduir el model d'Ilkovič, l'equació diferencial (85) esdevé

$$\frac{\partial c_r(x,t)}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 c_r(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial c_r(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{r_0(t)} \left\{ \frac{x^2}{t} + 2D_r \right\} \frac{\partial c_r(x,t)}{\partial x} \qquad (86)$$

on es veu claríssimament que el darrer terme és una correcció al model d'Ilkovič, que té en compte l'esfericitat de l'elèctrode (desapareix al fer $r_o(t) \to \infty$ , que no és més que suposar l'elèctrode pla).

Abans de seguir, fem el mateix canvi de variables (71) que fèiem en el model de pla en expansió, amb la qual cosa, l'equació diferencial (86) es converteix en

$$\frac{\partial c_r(z,y)}{\partial y} = \frac{3}{7} \left\{ D_r \frac{\partial^2 c_r(z,y)}{\partial z^2} + \frac{1}{a} \left[ -\frac{z^2}{y^{10/7}} + \frac{2D_r}{y^{3/7}} \right] \frac{\partial c_r(z,y)}{\partial z} \right\} \qquad (87)$$

5.2.2.1.3.1.- RESOLUCIÓ DE L'EQUACIÓ DIFERENCIAL.

Com que el darrer terme $\left( \propto \partial c_r(z,y) / \partial z \right)$ és el terme de correcció, que serà petit, podem resoldre (87) aplicant el mètode de les aproximacions succesives (Levich - 1962), que consisteix en suposar que la solució és

$$c_r(z,y) = c_r^{I}(z,y) + c_r^{II}(z,y) \qquad (88)$$

on $c_r^{I}(z,y)$ és la solució exacte dins del model d'Ilkovič i $c_r^{II}(z,y)$ serà la correcció a $c_r^{I}(z,y)$ .

Aleshores és obvi que $c_r^{II}(z,y)$ satisfarà la següent equació diferencial

$$\frac{\partial c_r^{II}(z,y)}{\partial y} = \frac{3}{7}\left\{ D_r \frac{\partial^2 c_r^{II}(z,y)}{\partial z^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{a}\left(\frac{2D_r}{y^{3/7}} - \frac{z^2}{y^{10/7}}\right)\frac{\partial c_r^{I}(z,y)}{\partial z}\right\} \qquad (89)$$

on en el darrer terme hem menyspreat la contribució de $\partial c_r^{II}(z,y)/\partial z$ en front de $\partial c_r^{I}(z,y)/\partial z$. Aleshores (89) la podem escriure com

$$\frac{\partial c_r^{II}(z,y)}{\partial y} - \frac{3}{7} D_r \frac{\partial^2 c_r^{II}(z,y)}{\partial z^2} = f(z,y) \qquad (90)$$

on f(z,y) serà una funció coneguda, ja que coneixem la solució d'Ilkovič $c_r^{I}(z,y)$. Essent les condicions inicials i de contorn, per a $c_r^{II}(z,y)$

$$\left.\begin{array}{l} c_r^{II}(z,0) = 0 \\ c_r^{II}(z=0,y) = 0 \\ c_r^{II}(z\to\infty,y) = 0 \end{array}\right\} \qquad (91)$$

ja que suposem que les condicions de contorn que satisfà $c_r(z,y)$ també les satisfà $c_r^{I}(z,y)$.

L'equació diferencial (90) es pot solucionar, suposant que la solució $c_r^{II}(z,y)$ es pot expressar com la suma d'una solució particular, $c_{r,p}^{II}(z,y)$, i de la solució homogènia, $c_{r,h}^{II}(z,y)$

$$c_r^{II}(z,y) = c_{r,h}^{II}(z,y) + c_{r,p}^{II}(z,y) \qquad (92)$$

on $c_{r,h}^{II}(z,y)$ verifica l'equació homogènia

$$\frac{\partial c^{II}_{r,h}(z,y)}{\partial y} = \frac{3}{7} D_r \frac{\partial^2 c^{II}_{r,h}(z,y)}{\partial z^2} \qquad (93)$$

amb les segÜents condicions inicials i de contorn

$$\left.\begin{aligned} c^{II}_{r,h}(z,0) &= -c^{II}_{r,p}(z,0) \\ c^{II}_{r,h}(z\to\infty,y) &= -c^{II}_{r,p}(z\to\infty,y) \\ c^{II}_{r,h}(z=0,y) &= -c^{II}_{r,p}(z=0,y) \end{aligned}\right\} \qquad (94)$$

Abans de seguir, hem de calcular $c^{I}_{r}(z,y)$ per a així poder calcular la funció f(z,y) sense la qual no podrem trobar la solució particular $c^{II}_{r,p}(z,y)$.

A partir d'una equació anàloga a (22) pel cas de pla en expansió (la diferència està en el factor 3/7 que multiplica al coeficient de difusió), destransformant-la, per a la qual cosa s'haurà de fer servir el teorema de convolució, tindrem que la solució $c^{I}_{r}(z,y)$ serà de la forma

$$c^{I}_{r}(z,y) = c_r(z,0) + \int_0^y B(y-\lambda)\, \mathcal{L}^{-1}_{\lambda}\left\{ e^{-\sqrt{\frac{7s}{3D_r}}\cdot z} \right\} d\lambda \qquad (95)$$

on B(s) ve donada per l'expressió (21).

Degut a la forma excessivament complexa de (95), suposarem el cas particular de què $c_r(0,y) = 0$ (ja veurem que això és equivalent a considerar la hipòtesi de flux màxim o bé estar en el límit de difusió, $\delta \to \infty$ o $E \to \pm\infty$ ). Aleshores, amb aquesta hipòtesi

$$B(s) = -\frac{c_r(z,0)}{s} \qquad (96)$$

i l'aproximació que fem és seguir el procés matemàtic per a trobar la solució particular $c_{K,p}^{II}(z,y)$ , i al trobar $\bar{c}_{K,h}^{II}(z=0,s)$, a partir de la transformada de les condicions (94), tornar a sustituir l'expressió de B(s) (96) per la més general (21).

Al fer això, podem seguir la deducció matemàtica ja efectuada en aquest cas per Levich (1962) i Newman (1967) per a trobar $c_{K,p}^{II}(0,y)$ , la qual ens dóna

$$c_{K,p}^{II}(z=0,y) = \frac{28}{11}\sqrt{\frac{3D_K}{7\eta}}\;\frac{c_K^*}{a}\;y^{1/14} \tag{97}$$

i a més es verifica que

$$\left(\frac{\partial c_{K,p}^{II}(z,y)}{\partial z}\right)_{z=0} = 0 \tag{98}$$

i

$$\left.\begin{aligned} c_{K,p}^{II}(z,0) &= 0 \\ c_{K,p}^{II}(z\to\infty,y) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{99}$$

amb la qual cosa només ens resta trobar $\left(\partial c_{K,h}^{II}(z,y)/\partial z\right)_{z=0}$. Per a això, si transformem per Laplace l'equació diferencial (93) sotmesa a les condicions inicials (94) i (99), ens donarà

$$s\,\bar{c}_{K,h}^{II}(z,s) = \frac{3}{7}\,D_K\,\frac{\partial^2 \bar{c}_{K,h}^{II}(z,s)}{\partial z^2} \tag{100}$$

que amb la condició de contorn (94)-(99) a $z\to\infty$ , té com a solució general

$$\bar{c}_{K,h}^{II}(z,s) = B_h(s)\,\exp\left\{-\sqrt{\frac{7s}{3D_K}}\cdot z\right\} \tag{101}$$

d'on $B_h(s)$ amb la condició de contorn (94) i (97) val

$$B_h(s) = -\frac{28}{11}\sqrt{\frac{3D_k}{7\pi}}\,\frac{c_k^*}{a}\,\frac{\Gamma(15/14)}{s^{15/14}} \qquad (102)$$

i és aquí on hem de sustituir $c_k^*/s$ per l'expressió per a B(s) (21), d'on tindrem

$$\bar{c}^{\,II}_{k,h}(z,s) = \frac{28}{11}\sqrt{\frac{3D_k}{7\pi}}\,\frac{\Gamma(15/14)}{s^{1/14}}\left\{\bar{c}_k(0,s) - \frac{c_k^*}{s}\right\} e^{-\sqrt{\frac{7s}{3D_k}}\cdot z} \qquad (103)$$

i derivant respecte de z i prenent el valor a z = 0, arribem a

$$\left(\frac{\partial \bar{c}^{\,II}_{k,h}(z,s)}{\partial z}\right)_{z=0} = \left(\frac{c_k^*}{s} - \bar{c}_k(0,s)\right)\left\{\frac{28}{11}\,\frac{\Gamma(15/14)}{a\sqrt{\pi}}\,s^{3/7}\right\} \qquad (104)$$

Aleshores, degut a la separació de la solució en dues components (89), una de les quals era la solució del problema en l'aproximació de pla en expansió (model d'Ilkovič), tenim de les expressions (73) i (104)

$$\left(\frac{\partial c_k(z,s)}{\partial z}\right)_{z=0} = \left(\frac{c_k^*}{s} - \bar{c}_k(0,s)\right)\left\{\sqrt{\frac{7s}{3D_k}} + \frac{28}{11}\,\frac{\Gamma(15/14)}{a\sqrt{\pi}}\,s^{3/7}\right\} \qquad (105)$$

on ens torna a sortir una expressió anàloga a (IV-66).

Aquesta solució es podria interpretar dins de l'aproximació que J. Lingane i B.A. Loveridge (1950) varen efectuar en trobar la primera correcció a l'equació de la intensitat límit de difusió, deguda a l'esfericitat. L'aproximació consisteix en dir que ja que del cas pla al cas de pla en expansió, l'única modificació estava en el canvi del factor $D_k$ per $3/7\ D_k$, i del cas pla al cas esfèric, s'hi afegia un terme constant $1/r_o$, en passar del cas pla en expansió al cas de l'esfera en expansió tindrem en compte els dos factors a la vegada. Aquí el factor de correcció (105) vindria a estar relacionat amb el radi de la gota com a funció del temps, i amb un factor de correcció, que és el que en definitiva corregeix el model de Lingane i Loveridge, segons els resultats més accurats de Koutecký (1953a) o Levich (1962) - Newman (1967).

Comparant (105) amb (IV-66) tenim

$$\tilde{H}_k(s) = \sqrt{\frac{7s}{3D_r}} + \frac{28}{11}\,\frac{\Gamma(15/14)}{\sqrt{\pi}}\,\frac{s^{3/7}}{a} \qquad (106)$$

i també

$$H_{k}(s) \equiv \frac{\tilde{H}_k(s)}{s} = \sqrt{\frac{7}{3D_r s}} + \frac{28}{11}\,\frac{\Gamma(15/14)}{a\sqrt{\pi}}\,s^{-4/7} \qquad (107)$$

la qual resulta més fàcil per a destransformar-la

$$h_r(y) = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_r y}} + \frac{16}{11}\,\frac{1}{a\sqrt{\pi}}\,\frac{\Gamma(15/14)}{\Gamma(11/7)}\,y^{-3/7} \qquad (108)$$

on, segons la solució trobada per Koutecký (1953), això seria el primer terme de correcció d'una sèrie en $y^{+(1/14)}$ ( $t^{1/6}$), per a això a aquest model d'esfera en expansió, se'l coneix amb el nom de model de Koutecký.

$$h_r(y) = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_r y}}\left\{\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i\, \zeta_r(y)^i\right\} \qquad (109)$$

on els coeficients $\alpha_i$ són els corresponents a cada terme de la sèrie i el factor $\zeta$ està relacionat amb el factor de correcció de l'esfericitat introduït per Koutecký i el definim (Newman - 1967) com

$$\zeta_r(t) \equiv \frac{\sqrt{D_r}\; t^{1/6}}{a} \qquad (110)$$

Els primers valors dels coeficients del desenvolupament (109) segons (108) valen

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 &= 1 \\ \alpha_1 &= \sqrt{\frac{3}{7}} \cdot \frac{16}{11} \, \frac{\Gamma(15/14)}{\Gamma(11/7)} = 1.0302 \end{aligned}\right\} \quad (111)$$

5.2.2.1.3.2.- EQUACIÓ INTEGRAL.

Un cop obtinguda l'expressió per $h_k$ (y) (109), procedint de forma anàloga als altres casos, l'expressió general (IV-74) s'escriurà per a aquest cas

$$\int_0^y \left(\frac{\partial c_k(t,\lambda)}{\partial t}\right)_{t=0} d\lambda = \sqrt{\frac{7}{3\pi D_k}} \int_0^y \frac{(c_k^* - c_k(0,\lambda))}{\sqrt{y-\lambda}} \left\{\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \zeta_k (y-\lambda)^i\right\} d\lambda \quad (112)$$

que amb l'equació de balanç (78), ja integrada pel cas del dme, ens donarà la següent equació integral

$$\Gamma_t(y) = \sqrt{\frac{3}{7\pi}}\, y^{-2/7} \sum_{k=R,P} \frac{1}{\sqrt{D_k}} \cdot \int_0^y \frac{[c_k^* - c_k(0,\lambda)]}{\sqrt{y-\lambda}} \left\{\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \zeta_k (y-\lambda)^i\right\} d\lambda \quad (113)$$

on per a posar-la de forma adimensional, fem servir els mateixos paràmetres adimensionals que pel cas de pla en expansió i n'hem de definir un de nou relacionat amb el factor de correcció de l'esfericitat de Koutecký, $\zeta_k$, que en forma adimensional el definirem

$$\zeta \equiv \frac{\sqrt{D_R}\; t_m^{1/6}}{a} \quad (114)$$

d'on la relació entre ambdós serà

$$\zeta_k(\tau) = \gamma^{(1-\delta_{k,R})} \cdot \zeta \cdot \tau^{1/6} \quad (115)$$

on $\delta_{k,R}$ és la delta de Kronecker, que valdrà 1 només en el cas en què k = R.

Aleshores, l'equació integral (113) en forma adimensional, s'escriurà

$$\theta_t(\lambda) = \frac{1}{2}\lambda^{-2/7} \cdot \sum_{K=R,L} \int_0^\lambda \frac{\left\{ \varepsilon^{(1-\delta_{K,R})} - \delta^{(1-\delta_{K,R})} f(\mu) \right\}}{\sqrt{\lambda-\mu}} \cdot$$

$$\cdot \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left[ \gamma^{(1-\delta_{K,R})} \cdot \zeta \cdot (\lambda-\mu)^{1/14} \right]^i \right\} d\mu \qquad (116)$$

Si explicitem la darrera equació pel cas en què només considerem la primera correcció a l'esfericitat (i = 1), tindrem

$$\theta_t(\lambda) = (1+\varepsilon)\lambda^{3/14} - \frac{1}{2}\lambda^{-2/7}\int_0^\lambda \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\,d\mu$$

$$+ \frac{7}{8}\alpha_1(1+\gamma\varepsilon)\zeta\lambda^{2/7} - \frac{1}{2}\alpha_1\left(\frac{1+\gamma\delta}{1+\delta}\right)\zeta\lambda^{-2/7} \cdot$$

$$\cdot \int_0^\lambda \varphi(\mu)\,[\lambda-\mu]^{-3/7}\,d\mu \qquad (117)$$

que si reordenem els dos darrers termes de correcció per a què quedi factor comun el radi de l'elèctrode en forma adimensional, ens quedarà

$$\theta_t(\lambda) = (1+\varepsilon)\lambda^{3/14} - \frac{1}{2}\lambda^{-2/7}\int_0^\lambda \frac{\varphi(\mu)}{\sqrt{\lambda-\mu}}\,d\mu +$$

$$+ \frac{1}{\rho_m}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}\,\alpha_1 \left\{ \frac{7}{4}(1+\gamma\varepsilon)\lambda^{2/7} - \right.$$

$$\left. - \frac{(1+\gamma\delta)}{(1+\delta)}\lambda^{-2/7}\int_0^\lambda \frac{\varphi(\mu)}{[\lambda-\mu]^{3/7}}\,d\mu \right\} \qquad (118)$$

on hem definit $\rho_m$ com el radi de l'elèctrode a $t = t_m$ de forma a-adimensional anàloga a (56) (cas esfèric estàtic)

$$\frac{1}{\rho_m} \equiv \frac{c_R^* D_R}{\Gamma_m} t_m \cdot \frac{1}{r_o(t_m)} = \frac{7\pi}{12} \frac{\Gamma_m}{c_R^* a t_m^{2/3}} \qquad (119)$$

A l'expressió (118) tenim una equació anàloga al cas esfèric (55), però on el terme pla ha estat sustituit pel pla en expansió i el radi adimensional, $\rho_o$ , pel corresponent al dme, $\rho_m$. Les demés discrepàncies són degudes al fet de què en l'equació de balanç de matèria a la interfície electròdica en forma integral, pel cas del dme, s'ha de tenir en compte la variació temporal de l'àrea de l'elèctrode. Això ens recorda el mètode aproximat de Lingane i Loveridge (1950) de trobar una equació per a la intensitat límit de difusió pel dme en què hi hagués una primera una primera correcció a l'esfericitat. L'única diferència radica en el factor de correcció ( $\sqrt{\frac{3}{7\pi}} \cdot \alpha_1$ ) que apareix a (118) ja que el mètode de Lingane i Loveridge és aproximat, encara que molt intel.ligent, ja que sense resoldre l'equació diferencial pel dme, troben una solució quasi exacte per a la primera correcció de l'esfericitat.

5.2.2.1.3.3.- CAS SENSE ADSORCIÓ.

Pel cas sense adsorció, igual que en el cas esfèric sabem resoldre les equacions integrals (116), (117) o (118) només en el cas en què els coeficients de difusió siguin iguals ( $\gamma = 1$). I com els demés casos, en aquest cas particular, la solució per a $\varphi(\lambda)$ és

$$\varphi(\lambda) = 1 + \varepsilon \qquad (120)$$

5.2.2.2.- ELÈCTRODE DE DISC ROTATORI. RDE.

El flux d'un fluid viscós i incompressible degut a la rotació d'un disc, de diàmetre suficienment gran i a velocitat angular de rotació constant, és suficienment complexe. No pretenem fer una disquisició sobre les diferents idealitzacions matemàtiques fetes a la literatura per a tractar problemes similars (von Kármán - 1921, Cochran - 1934, Levich - 1962, Albery i Hitchman - 1971, Pleskov i Filinovskii - 1976, Opekar i Beran - 1976, Ibl i Dossenbach - 1983, Filinovsky i Pleskov - 1984), sinó que ens limitarem al cas més estudiat pels diferents autors.

5.2.2.2.1.- VELOCITAT DEL FLUID.

Per a trobar la velocitat del fluid hurem de partir de l'equació de continuïtat de la metèria (III-24)

$$\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(\rho(\vec{r},t)\cdot\vec{v}(\vec{r},t)\right)$$

on $\rho$ és la densitat mitja del fluid i v la velocitat respecte d'un sistema inercial fix al laboratori, i de la segona llei de Newton en forma local, que amb la suposició de que el fluid és newtonià (la viscositat produeix una força disipativa, la força viscosa, que es pot expressar com $\mu \Delta \vec{v}$ ,essent $\mu$ la viscositat cinemàtica del fluid) es redueix a l'equació de Navier-Stokes (III-29)

$$\rho\left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v}\cdot \operatorname{grad}\vec{v}\right] = -\vec{\operatorname{grad}}\, p + \mu \Delta\vec{v} + \vec{f} \qquad (121)$$

on f és la resultant de les forces externes volúmiques i p és la pressió interna del fluid.

Suposarem que el fluid és incompressible, és a dir que la densitat de matèria, $\rho$ , és constant (no és funció de $\vec{r}$ i t), amb la qual cosa l'equació de continuïtat esdevé

$$\mathrm{div}\, \vec{v} = 0 \qquad (122)$$

que el sistema assoleix ràpidament el règim estacionari

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0 \qquad (123)$$

i que l'efecte de les forces externes es pot menysprear ( $\vec{f} = 0$ ) (la força gravitacional està inclosa dins de la pressió). Aleshores, l'equació de Navier-Stokes es redueix a

$$\vec{v} \cdot \vec{\mathrm{grad}}\, \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \vec{\mathrm{grad}}\, p + \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{v} \qquad (124)$$

que junt amb l'equació de continuïtat per a un fluid incompressible (122) ens dóna un sistema de quatre equacions per a trobar les tres components de la velocitat i la pressió.

5.2.2.2.1.1.- HIPÒTESIS SOBRE EL MOVIMENT HIDRODINÀMIC DEL FLUID.

Ens interessa trobar $\vec{v}$ al voltant de la superfície del disc, en funció de les característiques del sistema, és adir, de les condicions de contorn. Això constitueix l'anomenat problema de von Kármán, ja que fou ell el primer en intentar resoldre aquest problema (von Kármán - 1921), encara que de forma aproximada. Aquí esmentarem la resolució feta per Cochran (1934), per a la qual cosa suposarem que el fluid està en règim laminar (Re petit, on Re és el paràmetre adimensional que descriu el tipus de règim i s'anomena nombre de Reynolds)

$$Re \equiv v\,l / \nu \qquad (125)$$

on $\nu$ és el coeficient de viscositat (definit per $\nu \equiv \mu/\rho$ ) i on l és una dimensió característica del sistema. En el nostre cas serà el radi del disc.

El fet de suposar règim laminar ens facilita el problema, ja que podem suposar que al costat del disc, el fluid es mourà a l'unison amb ell i lluny dels disc només tindrem un moviment del fluid vers el disc sense tenir en compte els efectes de la viscositat. Això ens permetrà separar el sistema en dues regions:

1.- regió lluny de la superfície dels disc.

2.- regió al voltant del disc.

en la primera, les forces viscoses no tenen efecte per Re $\ll$ 1 i l'equació de Navier-Stokes es convertirà en l'equació d'Euler al negligir els termes que contenen la viscositat (equació que descriu el moviment d'un fluid incompressible ideal i no viscós). La segona regío (la que ens interessa) és on les forces viscoses jugen un paper important i serà a on resoldrem el sistema d'equacions (122) - (124).

Una consideració a fer és que generalment es suposa que el radi del disc (l) és suficienment gran per a poder menysprear els efectes dels extrems, però això implica que Re $\gg$ 1, la qual cosa ens faria tenir un règim turbulent. S'ha d'arribar a un compromís entre els diferents paràmetres per a estar sempre dins del règim laminar (Re $\ll$ 1).

## 5.2.2.2.1.2.- RESOLUCIÓ DE L'EQUACIÓ DE NAVIER-STOKES.

Degut a la simetria del problema, escollim coordenades cilíndriques, $(r, \varphi, z)$. Lluny dels disc, el fluid es mou vers la superfície del disc, i no és fins que en arribar al voltant del disc que adquireix una velocitat angular deguda a la rotació del disc. Això ens diu que no hi haurà dependència angular en la velocitat, i que les condicions de contorn seran per z = 0

$$\left.\begin{aligned} v_r &= 0 \\ v_\varphi &= \omega r \\ \omega_z &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (126)$$

on $\omega$ és la velocitat angular de rotació dels disc, que la suposem constant, i per $z \to \infty$

$$\left.\begin{aligned} v_r &= 0 \\ v_\varphi &= 0 \\ v_z &= -v_0 \end{aligned}\right\} \qquad (127)$$

essent $v_0$ una constant a determinar.

Ademés, la pressió del fluid al voltant de la superfície dels disc, només serà funció de la coordenada z. Aleshores es sistema d'equacions diferencials a resoldre serà

$$\left.\begin{aligned} v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\varphi^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} &= \nu \left( \Delta v_r - \frac{v_r}{r^2} \right) \\ v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_r v_\varphi}{r} + v_z \frac{\partial v_\varphi}{\partial z} &= \nu \left( \Delta v_\varphi - \frac{v_\varphi}{r^2} \right) \\ v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \Delta v_z \\ \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (128)$$

Degut a la simetria i les condicions de contorn, la solució al voltant de la superfície dels disc suposarem que sigui del següent tipus

$$\left.\begin{aligned} v_r &\equiv r\omega F(\zeta) \\ v_\varphi &\equiv r\omega G(\zeta) \\ v_z &\equiv \sqrt{\nu\omega}\, H(\zeta) \\ p &\equiv -\rho\nu\omega P(\zeta) \end{aligned}\right\} \qquad (129)$$

on $\zeta$ és una variable adimensional definida de la següent forma

$$\zeta \equiv \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}\, z \qquad (130)$$

Amb aquestes definicions, el sistema d'equacions diferencials en derivades parcials (128) es converteix en el següent sistema d'equacions diferencials totals

$$\left.\begin{aligned} F^2 - G^2 + F'H &= F'' \\ 2FG + G'H &= G'' \\ HH' &= P' + H'' \\ 2F + H' &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (131)$$

amb les condicions de contorn per $\zeta = 0$

$$\left.\begin{aligned} F &= 0 \\ G &= 1 \\ H &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (132)$$

i per $\zeta \to \infty$

$$\left.\begin{aligned} F &= 0 \\ G &= 0 \\ H &= -\alpha \end{aligned}\right\} \qquad (133)$$