

METODOS DE APROXIMACION Y DE SIMULACION
NUMERICA EN ELECTROQUIMICA.
TESIS QUE PRESENTA
I. Q. GUILLERMO ARNULFO VAZQUEZ COUTINO
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA
ENERO DE 1990

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO BAJO LA DIRECCION DEL DR. YUNNY MEAS EN EL LABORATORIO DE ELECTROQUIMICA DEL DEPTO. DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

EL DESARROLLO DE LA PRESENTE TESIS CONTO CON EL APOYO ECONOMICO DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA A TRAVES DE SU PROGRAMA DE BECAS.

INDICE

-INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I EL METODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS EN LA SOLUCION DE PROBLEMAS DE CINETICA ELECTROQUIMICA LIMITADA POR DIFUSION.....3	
1.1 EL porqué de la utilización del método de diferencias finitas (MDF) en Electroquímica.....	3
1.2 El MDF en el marco de su aplicación a Electroquímica y su relación con otras áreas de la Ciencia y la Ingeniería.....	6
1.3 Modelo conceptual del MDF y breve clasificación de los métodos de diferencias finitas (MDF).....	8
1.4 Método de la Caja (Box-Method).....	10
1.5 Esencia del Método de Diferencias Finitas (Expresión de las derivadas).....	18
1.6 El Método Puntual (Moléculas Computacionales).....	22
1.7 Otros Métodos Explícitos de Discretización.....	27
1.8 Técnicas implícitas de discretización (El esquema de Crank-Nicolson).....	30
CAPITULO II. EL METODO DE LOS RESIDUOS PESADOS (MRP) Y SU APLICACION A LA SOLUCION DE PROBLEMAS DE CINÉTICA-ELECTROQUIMICA.....35	
2.1 INTRODUCCION.....	35
2.2 El Método de los Residuos Pesados (MRP).....	37
2.2.1 El Método Integral.....	39
2.2.2 Método de Galerkin.....	39
2.2.3 Método de los Mínimos Cuadrados.....	40
2.2.4 Colocación General.....	40
2.2.5 Método del Subdominio.....	41
2.3 Ejemplo de aplicación del MRP a un mecanismo electroquímico catalítico.....	42
2.3.1. Método Integral aplicado al mecanismo electroquímico catalítico.....	51
2.3.2 El Método de Momentos aplicado al mecanismo	

electroquímico catalítico.....	54
2.3.3 Método de Colocación General aplicado al mecanismo electroquímico catalítico.....	55
2.3.4 Otros Métodos de Residuos Pesados y su aplicación al mecanismo electroquímico catalítico.....	57
2.4 Una Introducción al Método de Colocación Ortogonal.....	58

CAPITULO III ASPECTOS BASICOS DE LA TECNICA DE CRONOAMPEROMETRIA EN RELACION CON EL ESTABLECIMIENTO DE CONDICIONES INICIALES Y A LA FRONTERA PARA LA SIMULACION DIGITAL DE PROBLEMAS DE CINETICA-ELECTROQUIMICA..... 64

3.0 Introducción.....	64
3.1 Aspectos básicos de la técnica de la Cronoamperometría....	64
3.2 Cálculo de la corriente de difusión.....	75
3.2.1 Aproximación bipuntual para el cálculo digital de la corriente de difusión.....	76
3.2.2 Aproximación N-puntual para el cálculo digital de la corriente de difusión.....	78
3.3 Cálculo de la corriente y establecimiento de las condiciones iniciales y a la frontera para reacciones simples de transferencia de carga.....	82
3.3.1 Reacciones rápidas.....	82
3.3.1.a Reacción $Ox + ne^- \xrightarrow{k_f \rightarrow \infty} Red$	83
3.3.1.b Reacción $Ox + ne^- \xrightleftharpoons[k_b \rightarrow \infty]{k_f \rightarrow \infty} Red$	89
3.3.2 Reacciones Lentas.....	93
3.3.3 Reacciones cuasirreversibles.....	95
3.4 Reacciones Multietapas.....	98
3.4.1 Cálculo de la corriente para reacciones Multietapas...	99
3.4.2 Reacciones multietapas reversibles.....	103

CAPITULO IV. ALGUNOS EJEMPLOS SELECTOS DE SIMULACIÓN NUMÉRICA EN ELECTROQUIMICA..... 108

4.0 Introducción.....	108
4.1 El Experimento de Cottrell.....	111
4.1.1 Discusión de las curvas simuladas en el experimento de Cottrell.....	115
4.1.1.1 Análisis de las curvas Z (y ZCOTT) .vs. T.....	116

4.1.1.2 Análisis de las curvas Z/Z_{COTT} vs. T	117
4.1.1.3 Análisis de las curvas de Concentración fraccional vs. X_{adim}	117
4.2 Simulación de Reacciones Electroquímicas Reversibles Multietapas	132
4.2.1 Reacción $Fe(III)/Fe(II)$ en presencia de iones cloruro	136
4.2.2. Reacción de 2 etapas en serie para el sistema $Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(II)$	141
4.2.3 Reacción de 2 etapas en serie para el sistema $Tl(III)/Tl(I)/Tl(O)$	144
4.2.4 Reacción de 2 etapas en serie para el sistema $Br(V)/Br(O)/Br(I^-)$	150
4.2.5 Reacción de 3 etapas en serie para el sistema $V(V)/V(IV)/V(III)/V(II)$	153
CONCLUSIONES	157
APENDICE A	161
APENDICE B	166
APENDICE C	174
BIBLIOGRAFIA	175

INTRODUCCION

Esta tesis tiene un doble objetivo: por un lado se pretende situar al lector en el marco de aplicación de las técnicas de aproximación y de simulación digital en la solución de problemas electroquímicos. Por el otro, se hacen algunos "experimentos" de simulación numérica de reacciones electroquímicas sucesivas para el caso más sencillo que corresponde a la suposición de etapas reversibles.

Se hace énfasis en la obtención de cronoamperogramas simulados y de voltamperogramas simulados (obtenidos a partir de las curvas cronoamperométricas) ya que esto forma la base para generar todo un conjunto adicional de curvas auxiliares tales como por ejemplo la clásica gráfica corriente i vs. $t^{-1/2}$ (donde t representa el tiempo).

En particular en el capítulo I se discuten los diferentes métodos de diferencias finitas (MDF), los cuales pueden dividirse en dos grandes ramas: los métodos explícitos y los métodos implícitos. Entre los métodos explícitos se discute el Método de la Caja y el Método Puntual. Y dentro de los métodos explícitos se bosquejan los fundamentos del Método de Crank-Nicolson. También se discuten algunos métodos explícitos especiales (que no tienen limitación en un parámetro conocido como $\lambda = Dm$; que es el coeficiente de difusión modelo adimensional) tales como el esquema de Dufort y Frankel y el esquema de Saul'yev.

En el capítulo II se dan los principios generales de los denominados Métodos de Residuos Pesados (MRP) que son métodos de aproximación aplicables a la solución de las ecuaciones diferenciales parciales que describen la variación de la concentración en el tiempo de los componentes que intervienen en un mecanismo dado de reacción en Electroquímica.

En especial, se trata el caso de un mecanismo de reacción electroquímico catalítico obteniéndose algunas expresiones analíticas aproximadas que describen la concentración

adimensional (denominada fraccional en ésta tesis) de las especies que intervienen en dicho mecanismo, completando con esto el trabajo original de Pons (ref. 48). También se dan los fundamentos de un método especial de residuos pesados, que ha sido muy utilizado en Electroquímica en la última década; el Método de Colocación Ortogonal (MCO).

En el capítulo III se explican las bases de la técnica de cronoamperometría mostrando algunas curvas experimentales del sistema Fe(III)/Fe(II) en presencia de cloruros. También se discute en este capítulo el problema de definir las condiciones iniciales y a la frontera en la técnica cronoamperométrica. A lo largo del capítulo se revisan algunas de las ecuaciones que normalmente son utilizadas en la simulación de experimentos electroquímicos a potencial controlado y se proponen algunas expresiones adimensionales (originales de este trabajo) que permiten implementar las ecuaciones de Brietz (ref.12) en la simulación de cronoamperogramas.

El capítulo 4 presenta algunos ejemplos selectos de simulación en Electroquímica, en particular se investigó el efecto de hacer variar el parámetro $\lambda = Dm$ (coeficiente de difusión modelo adimensional) en el experimento de Cottrell.

También se muestran en este capítulo las curvas cronoamperométricas (y los voltamperogramas obtenidos a partir de dichas curvas) para el caso de la simulación de reacciones multietapas reversibles.

CAPITULO I

EL METODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS EN LA SOLUCION DE PROBLEMAS DE CINETICA ELECTROQUIMICA LIMITADA POR DIFUSION.

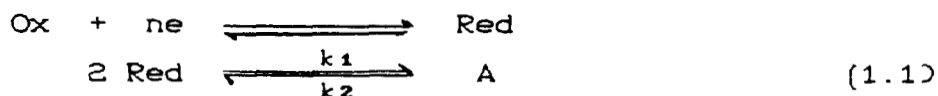
1.1- EL porqué de la utilización del método de diferencias finitas (MDF) en Electroquímica.

La Electroquímica ha llegado a convertirse en la actualidad en una ciencia interdisciplinaria de tal complejidad, que un determinado problema fenomenológico de tipo experimental puede ocupar lustros en la vida de un investigador en esta área, sin que el mismo se vea en la necesidad directa de utilizar técnicas de simulación digital en la solución de algunos de los complejos problemas experimentales que se le presentan en la práctica diaria; con la excepción de la utilización de algunos programas o paquetes de computación hechos con propósitos específicos. Resulta incluso interesante hacer notar, que en la literatura electroquímica contemporánea, es cada vez más frecuente la aparición, al lado de trabajos de corte experimental altamente sofisticados, de estudios de simulación de una gran variedad de técnicas electroquímicas y de los fenómenos de superficie asociados. Sin embargo, la realidad es que hasta 1964, o quizás 1969 con algunas de las publicaciones de Feldberg (ref.30,27) sobre el tema de la simulación digital como un método general para resolver problemas de cinética-electroquímica limitados por difusión; no existía entre los electroquímicos un interés, ni siquiera parcial por este tipo de cuestiones. El que inició de manera formal este tipo de tratamiento fue precisamente Feldberg quien mencionaba en 1969 que los experimentales en esa área comenzaban a verse limitados no por su habilidad para concebir los mecanismos posibles de reacción (en un determinado experimento electroquímico), sino por la intratabilidad de las matemáticas asociadas a ese tipo de fenómenos.

De hecho, el interés entre los electroquímicos de los 60's y 70's por el método de diferencias finitas (MDF), surge mas bien como una necesidad, dado que era muy difícil o casi imposible

obtener expresiones matemáticas analíticas que relacionaran corriente, potencial, concentración, tiempo y parámetros cinéticos para evaluar un mecanismo postulado que fuese más complejo que reacciones de primer orden precediendo o siguiendo una transferencia rápida del electrón en la superficie del electrodo. Por ejemplo, el simple hecho de que se tuviese una reacción de segundo orden en alguno de los pasos del mecanismo postulado, hacía que el tratamiento matemático analítico se volviera francamente difícil por la no linealidad introducida al elevar al cuadrado uno de los términos de concentración en una de las ecuaciones de velocidad de reacción, como se verá más adelante (ver ecuaciones 1.3 y 1.4).

Una de las ventajas del método de diferencias finitas está en el hecho de que es de acuerdo con Ames (ref. 2,3), una técnica que puede ser aplicada tanto a sistemas de ecuaciones diferenciales parciales lineales, como a sistemas no lineales. Caso que puede llegar a presentarse en la realidad experimental cuando se tiene una reacción electroquímica seguida por una dimerización del producto primario:



Galus (ref. 37) hasta le dedica un capítulo completo (el cap. 12) a los procesos en el electrodo seguidos por la dimerización de un producto primario en su libro 'Fundamentos del Análisis Electroquímico'; ahí puede encontrar el lector varios ejemplos reales con reacciones electroquímicas orgánicas que obedecen este tipo de mecanismo.

Para el mecanismo (1.1) y suponiendo difusión lineal, deberá resolverse el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2} + k_2 \cdot C_{\text{A}} - k_1 \cdot C_{\text{Red}}^2 \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{k_2}{2} \cdot C_A + \frac{k_1 C_{red}^2}{2} \quad (1.4)$$

sujeto a determinadas condiciones a la frontera que serán específicas de la técnica electroquímica a utilizar.

Se observa que tanto la ecuación (1.3) como la (1.4) tienen un término no lineal en C_{red} , lo que hace pensar en la utilización del método de diferencias finitas en la solución de este tipo de problema o incluso más complicados.

Un comentario adicional: hay algunos autores como Pons (ref.48) que al darse cuenta de la 'lentitud' en tiempo de computadora con la que se trabaja con el MDF y debido a ciertos problemas de inestabilidad de las soluciones con este método, han preferido utilizar los llamados métodos de aproximación polinomial que requieren de una mayor sofisticación que el MDF. Algo que se podría decir a favor del MDF, está en el hecho de que a pesar de los problemas inherentes al mismo, es el más fácil de aplicar (en su forma explícita) y el que más relación - a nivel de la intuición del químico- tiene con los procesos que se efectúan en un sistema electroquímico. El llamado método de la caja (Box-Method), que es un método de diferencias finitas explícito, es por cierto, el único que ha sido incluido en un texto académico importante en el área. (ver apéndice B del libro de Bard y Faulkner (ref.6)). D.Brietz (ref.10,11), tanto en la primera edición (1981) como en la segunda edición (1988) de su libro 'SIMULACION DIGITAL EN ELECTROQUIMICA', tiene una actitud que está más a favor de los métodos de diferencias finitas implícitos y de un método que él denomina puntual. El mismo Brietz, menciona que un electroquímico que requiera resolver algún problema que involucre simulación digital probablemente no necesitará llegar más allá de los métodos de diferencias finitas (en su forma implícita). También hace mención del hecho de que en algunos de los trabajos más recientes en electroquímica (ref.48,49) que requieren de técnicas sofisticadas como la del 'ELEMENTO FINITO' (ver p.ej. ref.39) hay por lo menos un matemático formando parte del equipo de investigación, con lo que Brietz, quiere decir, que al menos en su opinión, el tema del

'ELEMENTO FINITO' no es para gente que requiera de simulaciones digitales ocasionales. Para estos últimos, es más recomendable la utilización del MDF.

1.2.- EL MDF en el marco de su aplicación a Electroquímica y su relación con otras áreas de la Ciencia y la Ingeniería.

En esencia, la base conceptual del MDF para simulación digital consiste en la discretización del espacio y tiempo en relación con las ecuaciones diferenciales parciales que describen el sistema electroquímico a considerar, que generalmente son ecuaciones diferenciales de tipo parabólico:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = L(u) \quad (1.5)$$

donde $L(u)$ es un operador diferencial parcial elíptico que puede ser lineal o no lineal (ver ref.20,57), por ejemplo (de la ref.47,pag.188):

$$L(u) = \text{div}(k(x)\nabla u) - \alpha(x)u \quad (1.6)$$

si $k = \text{cte.}$ y $\text{div}(k\nabla u) = k\nabla^2 u$, entonces:

$$L(u) = k\nabla^2 u - \alpha(x)u \quad (1.7)$$

$$\text{y } \frac{\partial u}{\partial t} = k\nabla^2 u - \alpha(x)u \quad (1.8)$$

En concreto, en Electroquímica aparece con frecuencia la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (1.9)$$

que en una dimensión es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.9a)$$

donde C : concentración, D : coeficiente de difusión y x : la distancia a la superficie del electrodo.

La ecuación (1.9a) es idéntica en su estructura a la ecuación de conducción de calor de Fourier:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T \quad (1.10)$$

donde T: temperatura y k: coeficiente de conducción de calor.

Por supuesto en la práctica de simulación de problemas en electroquímica, pueden tenerse complicaciones adicionales a la ecuación de difusión, debidas a términos que provienen de variaciones de la concentración con el tiempo de algún componente que aparezca en una reacción química homogénea que siga o preceda a una reacción electroquímica, como en el caso de las ecuaciones (1.3) y (1.4) asociadas al proceso en el electrodo seguido por la dimerización de un producto primario (1.1)

Otro tipo de complicaciones en las ecuaciones utilizadas para modelar sistemas electroquímicos son las debidas a la convección (por el movimiento de la solución) y la migración, problema que en la práctica experimental es evitado añadiendo a la solución de trabajo un electrolito soporte.

No hay que pensar que el MDF solo ha sido utilizado en Electroquímica, en realidad el método es anterior incluso al uso de las computadoras, la esencia del método fue descrita por Richardson en 1911 (ref.53) y por Courant, Friederichs y Lewy en 1928 (ref.22), en tanto que Emmons en 1944 (ref.26) escribió una descripción detallada de los métodos de diferencias finitas aplicados a varios tipos de ecuaciones. En la actualidad, hay una gran cantidad de textos especializados en el tema del MDF o que incluyen secciones especiales sobre el mismo. Pueden consultarse por ejemplo: Ames (ref.3), Forsythe y Wasow (ref.35), B.Chen Charpentier (ref.20), V.F.D'yachenko (ref.25), B.Carnahan (ref.14), etc.

Las aplicaciones del MDF en otras áreas que más relación tienen con la Electroquímica, al menos en lo que respecta a la estructura de las ecuaciones de simulación, corresponden a la Transferencia de Calor, en particular lo relacionado con el fenómeno de la conducción de calor, lo cual en esencia es descrito por la ecuación de Fourier (1.10).

No es extraño encontrar en una amplia variedad de libros y artículos en Electroquímica, referencias a trabajos que

pertenecen al área de la Transferencia de Calor. En especial, el libro de Carslaw y Jaeger ('Conduction of Heat in Solids', ref.15) es recomendable tanto por los desarrollos analíticos para resolver problemas de conducción de calor que tienen sus análogos correspondientes en cinética-electroquímica, como por el énfasis que dicho libro hace sobre la utilización del MDF para resolver problemas de conducción.

1.3.- Modelo conceptual del MDF y breve clasificación de los métodos de diferencias finitas (MDF).

Ya se había mencionado en la sección anterior que la base conceptual del MDF para la simulación digital consiste en la discretización del espacio y el tiempo en relación con las ecuaciones diferenciales parciales que describen el sistema electroquímico a tratar, esto quiere decir que en esencia:

- podemos dividir el espacio (la coordenada x) en pequeños intervalos de longitud Δx , de modo que la variable espacial x sea múltiplo de un índice i , así:

$$x_i = i \cdot \Delta x \quad (1.11)$$

-de manera análoga para el tiempo t , tenemos que al considerar pequeños intervalos de tiempo t :

$$t_j = j \cdot \Delta t \quad (1.12)$$

En particular para el caso más simple que corresponde a la ecuación de difusión (1.9a):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.13)$$

puede obtenerse una expresión en forma discreta:

$$\frac{C'_i - C_i}{\Delta t} = D \frac{(C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}))}{(\Delta x)^2} \quad (1.14)$$

en donde la única variable desconocida es C'_i (la concentración al tiempo t' en el elemento i). Aquí uno se pregunta: ¿cómo se llega a la expresión discreta(1.14)? Esto depende del MDF

particular con el que se trabaje, en esta tesis se considerará la siguiente clasificación de los métodos de diferencias finitas:

-EL METODO DE LA CAJA (BOX-METHOD), que es un método que mediante una fórmula explícita provee un procedimiento no iterativo para obtener la solución de cada punto presente en términos de los valores precedentes y de las condiciones de frontera. El método de la caja fue introducido en aplicaciones a Electroquímica por Feldberg (ref.30,27) y es el único que ha sido popularizado en un texto académico importante de Métodos Electroquímicos; en particular el libro de Bard y Faulkner (ref.6)

-EL METODO PUNTUAL (POINT METHOD), que es discutido ampliamente por D.Brietz (ref.11,12.) conduce prácticamente a las mismas expresiones que el método de la caja, pero es más rápido de utilizar, en especial en aquellos casos en los que la ecuación de transporte se complique por terminos debidos a la convección o por geometrias como la esférica o la cilíndrica, en donde con el método de la caja la discretización de las ecuaciones no es tan directa.

Este método, denominado puntual por D.Brietz (ref.11,12), puede encontrarse en otros libros en términos de las llamadas "moléculas computacionales" como el Ames (ref.2, pag.316). Algunas fórmulas de discretización de derivadas parciales útiles en términos de las moléculas computacionales pueden hallarse en Abramowitz y Stegun (ref.1, pag.883)

-METODOS IMPLICITOS DE DIFERENCIAS FINITAS .En este tipo de esquemas se efectúan cálculos iterativos simultáneos de varios valores presentes en términos de valores conocidos precedentes y de las condiciones de frontera. Entre los métodos implícitos más eficientes esta el esquema de CRANK-NICOLSON.

Hasta aquí, uno podría tener la impresión de que los métodos de diferencias finitas son únicamente técnicas matemáticas especializadas de solución de ecuaciones diferenciales parciales asociadas a la modelación de fenómenos variados en distintos campos de las ciencias y la ingeniería. Esto es así en parte, pero ¿qué es lo que le da el sello distintivo a la aplicación de

las técnicas del MDF a problemas de simulación de cinética-electroquímica? En cierta forma son las ecuaciones diferenciales parciales mismas asociadas al mecanismo postulado que involucra una combinación de reacciones químicas y electroquímicas, muchas de las cuales pueden no tener análogos estructurales en otras áreas de la ciencia; particularmente en los fenómenos de conducción de calor en sólidos. Por otra parte, es precisamente el manejo de las condiciones a la frontera, lo que distingue específicamente la aplicación del MDF en Electroquímica con respecto a otras áreas de la ciencia. Por ejemplo, para poder utilizar la forma discreta de la ecuación de difusión (1.14) es necesario conocer el valor de la concentración en $x = 0$ (lo cual corresponde a la superficie del electrodo). El valor de C_0 es un problema de valor a la frontera y debe ser determinado de acuerdo al tipo de experimento electroquímico con el que se este tratando. En algunos casos el trabajo requerido para determinar C_0 es trivial, en otros casos puede no serlo al estar involucradas las concentraciones de varias especies, con lo que se tendría la necesidad de entrar en las complicaciones de la Química Analítica.

Cuando $x \rightarrow \infty$, esto es en el seno de la solución, se tendrá la otra frontera, en la práctica (ver Brietz, ref.11) suele considerarse a

$$l = 6\delta \text{ o } 10\delta \quad (1.15)$$

donde δ es el espesor de la capa de difusión. Siendo 10δ una distancia suficientemente grande como para ser utilizada en la simulación de experimentos con 'pulso de potencial'.

El tratamiento de las condiciones iniciales y a la frontera se tratará con más detalle en el capítulo 3 de ésta tesis.

1.4 METODO DE LA CAJA (BOX-METHOD)

La ventaja de este método esta en el hecho de que el investigador que hace uso de él, puede pensar directamente en términos del modelo físico con el que va a tratar. En Electroquímica fue introducido por Feldberg (ref.30) y popularizado por Bard en un texto académico (ref.6) en conexión con el uso directo de la primera ley de Fick:

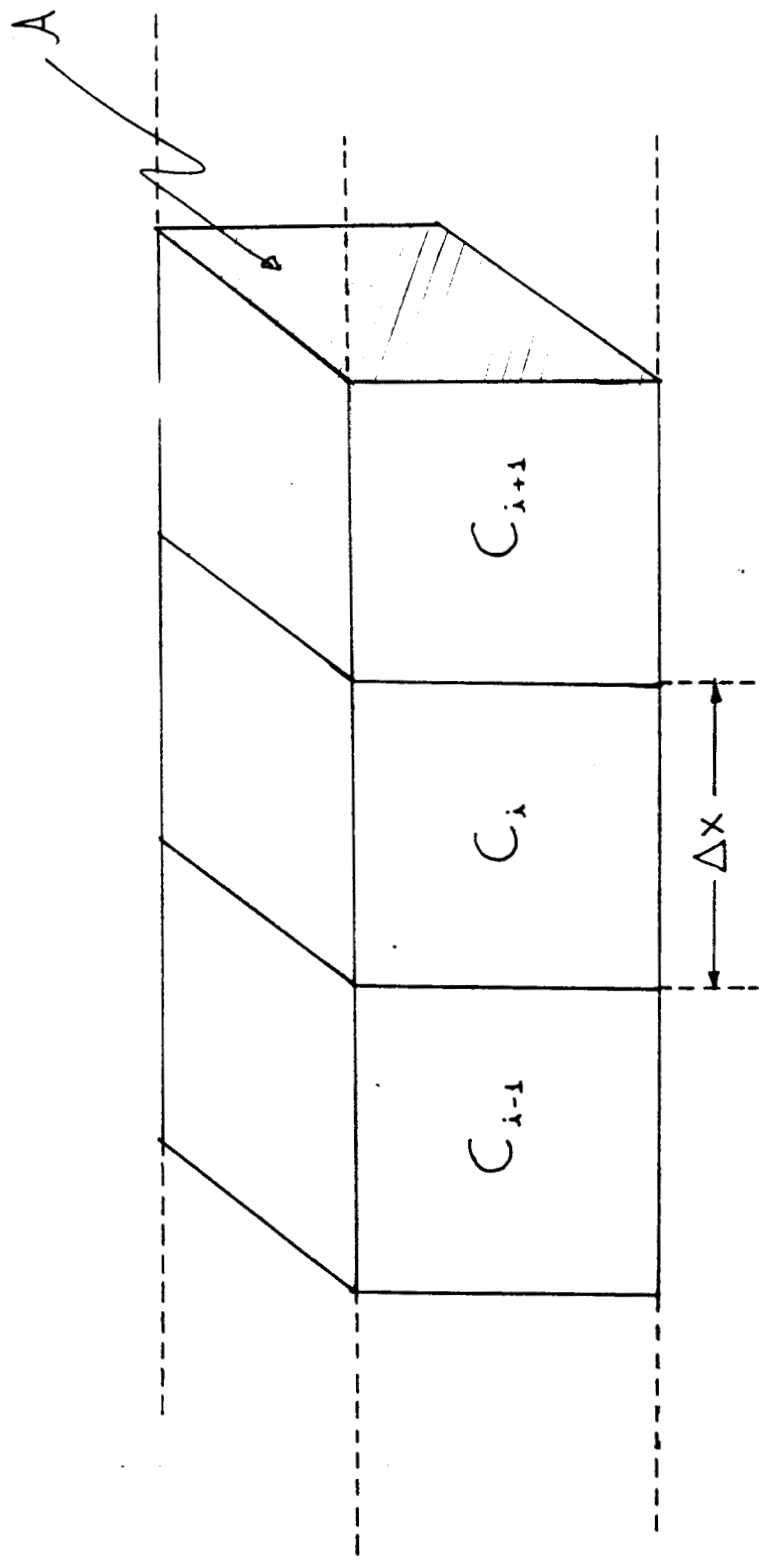


FIG. 1.1 MODELO DE LA CAMA

$$\text{FLUJO [=] mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} = J = \frac{dn/dt}{A} = \frac{f}{A} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.16)$$

El modelo de la caja se muestra en la figura 1.1. Lo esencial de este método de diferencias finitas consiste en considerar que las concentraciones son uniformes dentro de cada caja.

Así, suponiendo que el flujo va de izquierda a derecha:

$$f_1 = \left(\text{flujo del elemento} \right)_{i-1 \text{ al } i} = -AD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_1 = -AD \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta x} \quad (1.17)$$

$$f_2 = \left(\text{flujo del elemento} \right)_{i \text{ al } i+1} = -AD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_2 = -AD \frac{(C_{i+1} - C_i)}{\Delta x} \quad (1.18)$$

El flujo neto en el elemento i es:

$$f = f_1 - f_2 \quad [=] \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.19)$$

La cantidad (en moles) de sustancia, n , adicionada al elemento i en el intervalo de tiempo Δt es:

$$n = f \cdot \Delta t \quad (1.20)$$

El cambio de concentración (con el tiempo) en el elemento i es:

$$\Delta C_i = C'_i - C_i = n/V_i = f \cdot \Delta t / A \cdot \Delta x \quad (1.21)$$

donde C'_i es la concentración al tiempo t' y C_i la concentración al tiempo t .

Si ahora se sustituye el flujo f dado por la ecuación (1.21) en el cambio de concentración:

$$\Delta C_i = \frac{\Delta t \cdot f}{A \Delta x} = \frac{\Delta t}{A \Delta x} (f_1 - f_2) \quad (1.22)$$

Combinando (1.17) y (1.18) con (1.19):

$$f = f_1 - f_2 = -\frac{AD}{\Delta x} (C_i - C_{i-1}) + \frac{AD}{\Delta x} (C_{i+1} - C_i)$$

$$f = \frac{AD}{\Delta x} (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.23)$$

así:

$$\Delta C_i = \frac{\Delta t \cdot f}{A \Delta x} = \frac{\Delta t}{A \Delta x} \cdot \frac{AD}{\Delta x} (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1})$$

$$\Delta C_i = \frac{D \Delta t}{(\Delta x)^2} (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.24)$$

donde de acuerdo con (1.21):

$$\Delta C_i = C'_i \Big|_{\text{al tiempo } t'} - C_i \Big|_{\text{al tiempo } t} \quad (1.25)$$

(se considera que $t < t'$, con lo cual C'_i es un valor presente y C_i un valor precedente de la concentración). De este modo:

$$C'_i - C_i = \frac{D \Delta t}{(\Delta x)^2} (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.26)$$

Al definir un parámetro λ mediante:

$$\lambda = D \Delta t / (\Delta x)^2 \quad (1.27)$$

se obtiene una fórmula explícita para calcular valores de la concentración en la i -ésima caja (al tiempo t') en términos de las concentraciones de valores precedentes (al tiempo $t < t'$) en las cajas etiquetadas con los índices: $i-1, i$ e $i+1$, esto es:

$$C'_i - C_i = \lambda (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.28)$$

Aquí, es conveniente introducir otro índice para el tiempo, j , con el objeto de que la fórmula explícita (1.28) pueda ser utilizada directamente en un programa de computadora, así:

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} = \lambda (C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}) \quad (1.29)$$

También puede ser útil definir 'concentraciones fraccionales' que básicamente tendrán el carácter de parámetros adimensionales. Si por ejemplo, uno quisiera obtener resultados correspondientes a varias concentraciones iniciales de un componente $X, C_{X,i}$, se tendría la necesidad de efectuar en la computadora un número igual de simulaciones. Para evitar esto se define una 'concentración fraccional' como:

$$F_{i,j} = C_{i,j} / C_x^* \quad (1.30)$$

Tomando en cuenta la definición anterior en la ecuación (1.29) se obtiene:

$$F_{i,j+1} = F_{i,j} + D_M * [F_{i-1,j} - 2 * F_{i,j} + F_{i+1,j}] \quad (1.31)$$

donde en concordancia con el apéndice B del texto de Bard (ref.6) se ha definido:

$$D_M = \lambda = D * \Delta t / (\Delta x)^2 \quad (1.32)$$

como el 'coeficiente de difusión modelo', que es también un parámetro adimensional.

En relación al parámetro λ existen estudios de convergencia que prueban que la siguiente desigualdad:

$$0 < \lambda \leq 0.5 \quad (1.33)$$

es un criterio de estabilidad que debe cumplirse para evitar oscilaciones divergentes en la utilización de (1.29) [Consultar p.ej. la pag. 433 de la ref.14].

Más adelante, habrá oportunidad de insistir en esto; por el momento un ejemplo intuitivo de lo que ocurre en una simulación digital en la que se utiliza la fórmula explícita (1.29) con $\lambda > 0.5$ y $\lambda < 0.5$ será ilustrativa. En un programa para simular el experimento de Cottrell (ver detalles en la sección 4.1 de esta tesis) descrito en el apéndice B del libro de Bard (ref.6) adaptado y extendido para trabajar en lenguaje BASIC en la computadora Hewlett-Packard 9826 del laboratorio de Electroquímica de la UAM-I, se encontró que para valores de $\lambda = 0.40$, la curva de la corriente (normalizada en forma de parámetro adimensional) contra tiempo (también transformado como parámetro adimensional) oscilaba en forma convergente tendiendo a la forma predicha por la ecuación de Cottrell en Cronoamperometría en la cual $i \propto t^{-1/2}$; esto se muestra en la fig.1.2. Por otro lado, para valores de $\lambda = 0.51$ y $\lambda = 0.52$, se observó un comportamiento

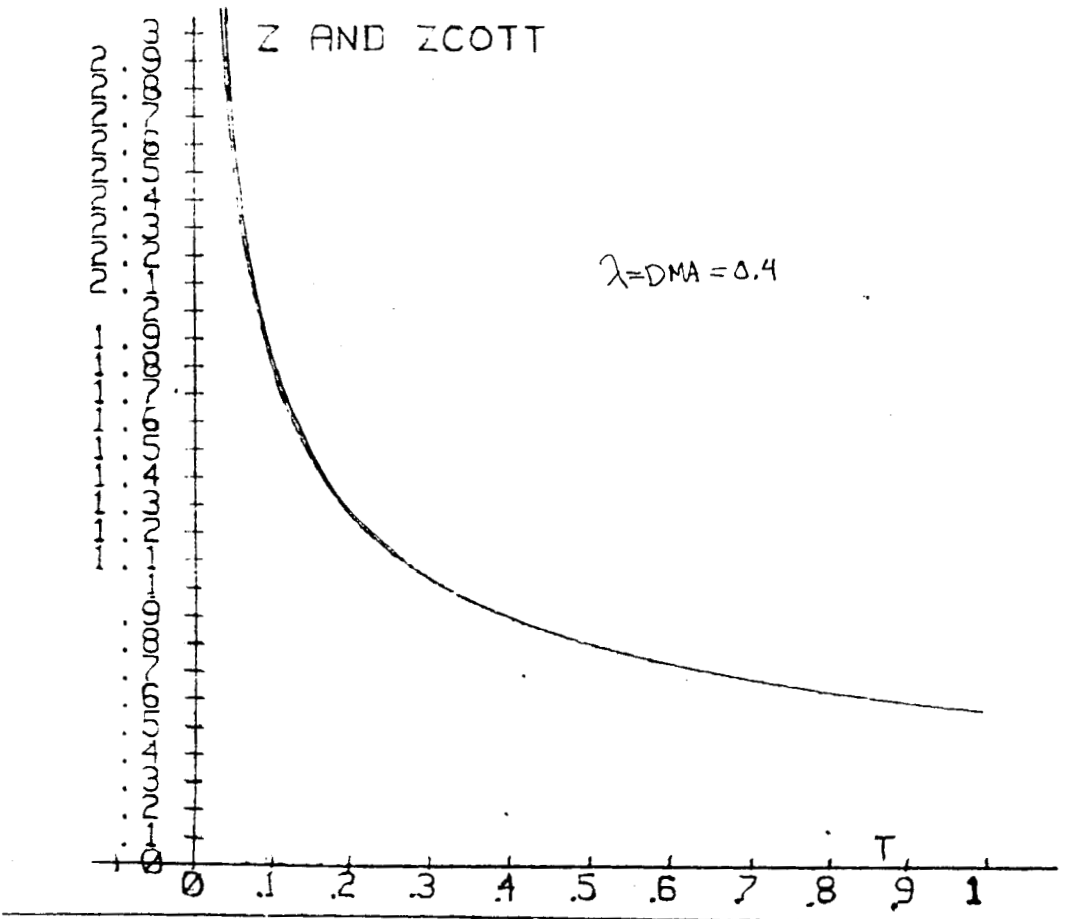


FIG.1.2 EFECTO DEL PARÁMETRO λ EN LAS CURVAS DE CORRIENTE ADIMENSIONAL Z(ZCOTTRELL) .VS. TIEMPO ADIMENSIONAL. T

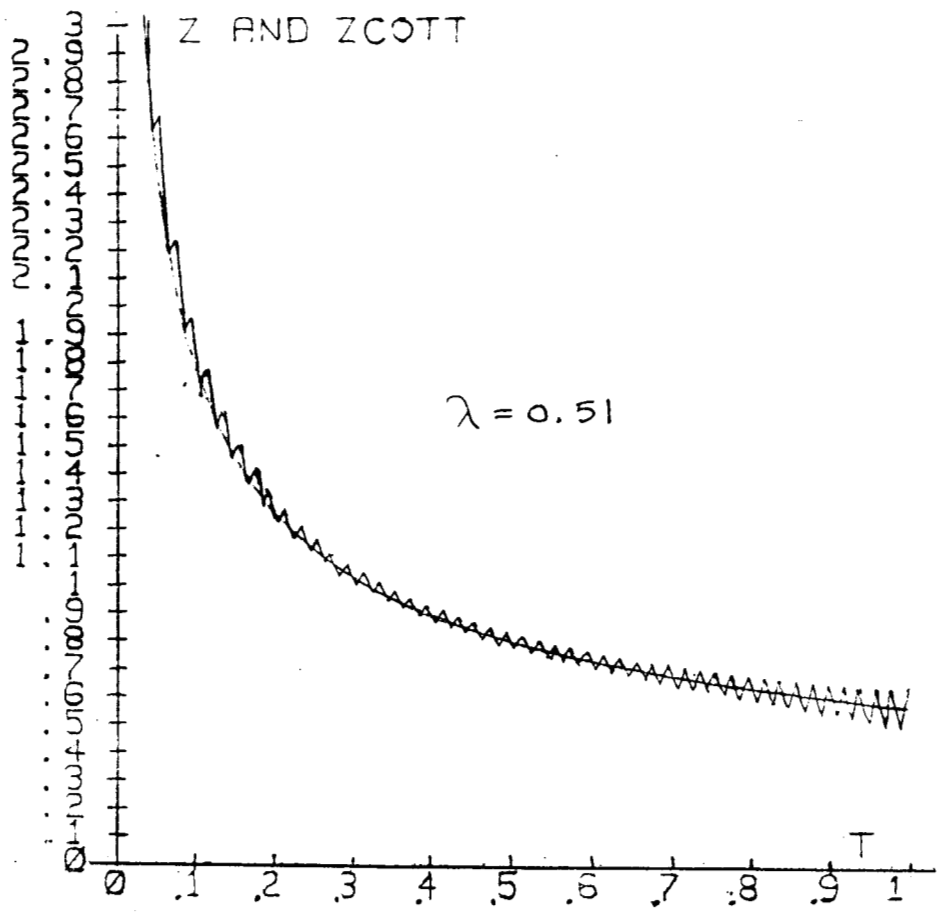


FIG.1.3

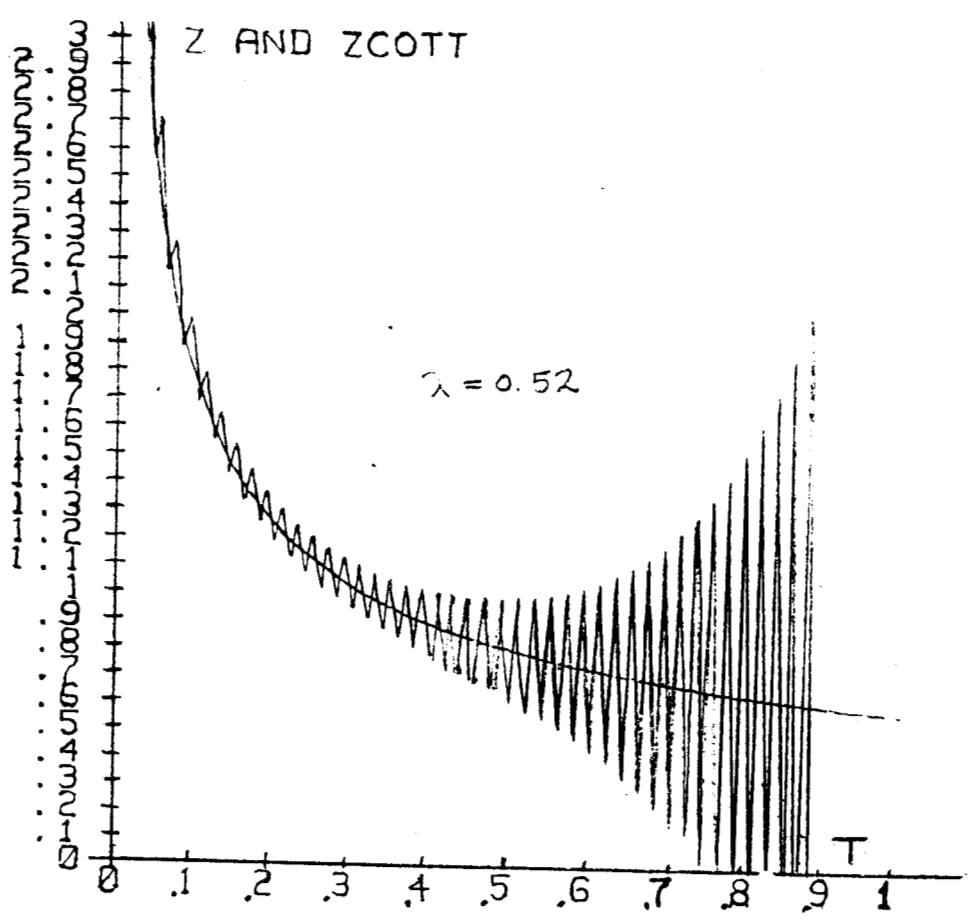


FIG.1.4

EFFECTO DEL PARAMETRO λ EN LAS CURVAS DE CORRIENTE ADIMENSIONAL Z(Z Y ZCOTT) .VS. TIEMPO ADIMENSIONAL T

oscilatorio fuertemente divergente; tal como era de esperarse, dado que no se cumplió con el criterio de estabilidad (1.33). Esto se muestra en las figuras 1.3 y 1.4.

Independientemente de λ , se propaga un error e en el cálculo de la concentración C_i (verdadera), que se obtiene con la ecuación (28):

$$C'_i(\text{verdadera}) = C_i + \lambda (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.34)$$

tomando en cuenta el error e en cada término de la ecuación (1.28) se obtiene:

$$C'_i(\text{verdadera}) = C_i + e + \lambda(C_{i-1} + e - 2C_i - 2e + C_{i+1} + e)$$

con lo cual:

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + e \quad (1.35)$$

D. Brietz (ref.11) derivó una relación interesante entre C_i (verdadera) y C_i en términos del error e y del parámetro λ asumiendo que C_{i-1} y C_{i+1} acumulan un error $+e$ y que C_i conlleva un error $-e$. Así:

$$C'_i = C_i - e + \lambda(C_{i-1} + e - 2C_i + 2e + C_{i+1} + e)$$

$$C'_i = C_i + \lambda(C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) - e + \lambda e + 2\lambda e + \lambda e$$

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + (4\lambda - 1)e \quad (1.36)$$

Es fácil ver que si $\lambda > 1/2$ el error crecerá considerablemente en magnitud.

Si por ejemplo:

$$\lambda = 1/2$$

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + (4/2 - 1)e$$

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + e$$

$$\lambda = 1$$

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + (4 - 1)e$$

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + 3e$$

$$\lambda = 3$$

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + (4 \times 3 - 1)e$$

$$C'_i = C'_i(\text{verdadera}) + 11e$$

De lo anterior, se observa que para valores de $\lambda > 1/2$, el error

propagado 'e' comienza a crecer en forma alarmante. En realidad en un esquema explícito como el definido por (1.29) no parece tener mucho sentido analizar lo que pasa con $\lambda > 1/2$. Dado que como ya se mencionó anteriormente existe un criterio de estabilidad (ec.1.33) que puede ser derivado en forma rigurosa y que impone una cota superior para λ de $1/2$.

1.5 ESENCIA DEL METODO DE DIFERENCIAS FINITAS (Expresión de las derivadas).

En ésta sección se pretende obtener expresiones discretas para la primera y segunda derivada dy/dx y d^2y/dx^2 , útiles en la simulación digital por MDF de problemas en Electroquímica.

Sean tres puntos equidistantes P_{i-1}, P_i y P_{i+1} en el plano cartesiano de la fig. 1.5

Se observa de la figura mencionada que:

$$\Delta x = x_{i+1} - x_i = x_i - x_{i-1} \quad (1.37)$$

Analizando la misma figura se tiene que para calcular la derivada dy/dx existen las siguientes posibilidades:

a) Derivada hacia adelante (forward difference), que se calcula mediante la pendiente de la cuerda P_i, P_{i+1} :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_F = \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x} \quad (1.38)$$

b) Derivada hacia atrás (backward difference) que se obtiene por medio del cálculo de la pendiente de la cuerda P_{i-1}, P_i :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_B = \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta x} \quad (1.39)$$

c) Derivada central (central difference) que esta dada por la pendiente de la cuerda P_{i-1}, P_{i+1} :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_C = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2\Delta x} \quad (1.40)$$

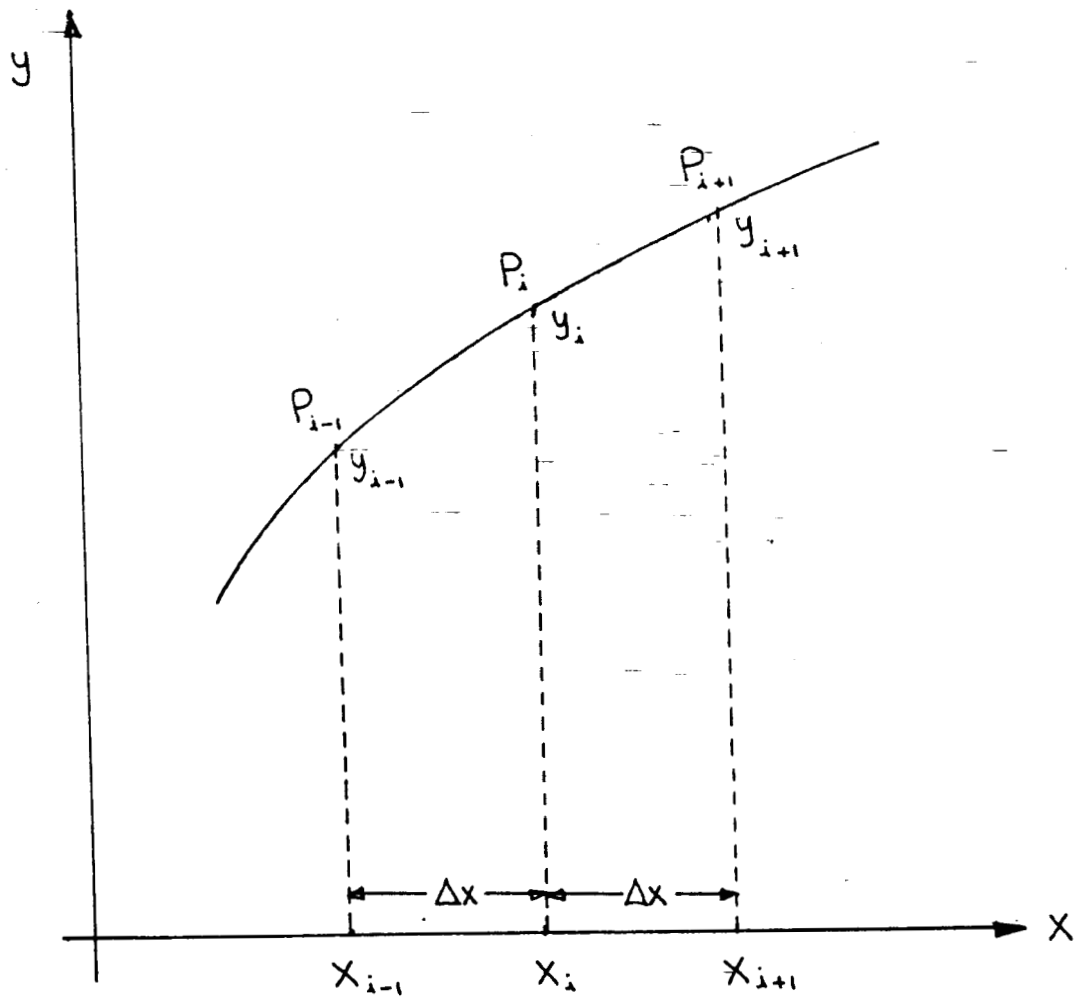


FIG. 1.5

ESENCIA DEL METODO DE DIFERENCIAS FINITAS

Para la segunda derivada d^2y/dx^2 se puede proponer:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_F - \left(\frac{dy}{dx}\right)_B}{\Delta x} \quad (1.41)$$

Sustituyendo (1.38) y (1.39) en (1.41):

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x} - \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta x} \right]$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{(\Delta x)^2} \cdot (y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}) \quad (1.42)$$

En relación a las expresiones discretas (1.38-1.40) para calcular la primera derivada, puede decirse que cualquiera de entre ellas es utilizada en simulación digital. Sin embargo, con la derivada central dada por (1.40) se obtiene un promedio más adecuado para el cálculo de la pendiente en el punto considerado.

Para la segunda derivada hay que hacer notar que es más correcto utilizar tanto la primera derivada hacia atrás (1.38) como la primera derivada hacia adelante (1.39).

Existe otra manera más directa para obtener las expresiones (1.38-1.42): el desarrollo analítico en series de Taylor, con el cual se puede tener una idea más clara del orden del error introducido al no tomar en cuenta los términos correspondientes a derivadas de orden superior.

Para el esquema de diferencias hacia adelante (forward difference) se tiene que:

$$y_{i+1} = y_i + \Delta x \cdot \frac{dy}{dx} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{d^2y}{dx^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{d^3y}{dx^3} + \dots \quad (1.43)$$

En el esquema de diferencias hacia atrás (backward difference) el desarrollo en serie de Taylor es:

$$y_{i-1} = y_i - \Delta x \frac{dy}{dx} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{d^2y}{dx^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{d^3y}{dx^3} + \dots \quad (1.44)$$

i) A partir de (1.43) y despejando dy/dx se obtiene la expresión discreta siguiente para el esquema de diferencias hacia adelante (forward difference):

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{1}{\Delta x} (y_{i+1} - y_i) - \frac{(\Delta x)}{2!} \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{(\Delta x)^2}{3!} \cdot \frac{d^3 y}{dx^3} - \dots \quad (1.45)$$

expresión que es casi idéntica a la ecuación (1.38) excepto por el hecho de que al despreciar las derivadas de $d^2 y/dx^2$ en adelante se introduce un error del orden $O(\Delta x)$.

ii) En el caso del esquema de diferencias hacia atrás (backward difference) y despejando (dy/dx) de (1.44) se obtiene:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{1}{\Delta x} (y_i - y_{i-1}) + \frac{(\Delta x)}{2!} \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{(\Delta x)^2}{3!} \cdot \frac{d^3 y}{dx^3} + \dots \quad (1.46)$$

Expresión que es análoga a la (1.39) y en la que también se introduce un error del orden $O(\Delta x)$ al despreciar los términos que van de la segunda derivada en adelante.

iii) El esquema central de diferencias (central difference) se obtiene sustrayendo la ecuación (1.43) de la (1.44):

$$y_{i+1} = y_i + \Delta x \cdot \frac{dy}{dx} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{d^3 y}{dx^3} + \dots \quad (1.43)$$

$$y_{i-1} = y_i - \Delta x \cdot \frac{dy}{dx} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{d^3 y}{dx^3} + \dots \quad (1.44)$$

Así:

$$y_{i+1} - y_{i-1} = 2\Delta x \cdot \frac{dy}{dx} + \frac{2(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{d^3 y}{dx^3} + \dots \quad (1.47)$$

despejando dy/dx :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{1}{2\Delta x} (y_{i+1} - y_{i-1}) - \frac{(\Delta x)^2}{3!} \cdot \frac{d^3 y}{dx^3} + \dots \quad (1.48)$$

En esta expresión el error es del orden $O(\Delta x)^2$. La ecuación (1.40) es igual a la (1.48) cuando se desprecian los términos que van de la tercera derivada en adelante.

iv) Finalmente para tener una idea del error introducido al usar la aproximación (1.42) en el cálculo de la segunda derivada, se suman los desarrollos (1.43) y (1.44) para dar:

$$y_{i+1} + y_{i-1} = 2y_i + \frac{2(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2(\Delta x)^4}{4!} \cdot \frac{d^4 y}{dx^4} + \dots \quad (1.49)$$

al despejar $d^2 y/dx^2$ de (1.49) se obtiene:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{(\Delta x)^2} \cdot (y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}) - \frac{(\Delta x)^2}{12} \cdot \frac{d^4 y}{dx^4} + \dots \quad (1.50)$$

con lo que el error es del orden $O(\Delta x)^2$ al despreciar los términos mayores a la cuarta derivada.

1.6 EL METODO PUNTUAL (MOLECULAS COMPUTACIONALES)

En este método, denominado así por Brietz (ref.11) y que puede hallarse en términos de las llamadas "moléculas computacionales" en otros libros como el de Ames (ref. 2), se hace uso directo de las ecuaciones diferenciales parciales asociadas al mecanismo propuesto para una secuencia de reacciones químicas y electroquímicas. En el caso más simple, que corresponde a la discretización de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.51)$$

se hace uso de la expresión (1.42) para la segunda derivada con lo cual la discretización de (1.51) es muy directa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \cong \frac{C'_{i+1} - C_i}{\Delta t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.52)$$

de la ecuación anterior se obtiene:

$$C'_i = C_i + \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.53)$$

expresión que es idéntica a la (1.26) obtenida por el método de la caja. Es claro que la discretización de las ecuaciones parciales con las cuales se describe la variación de la concentración con el tiempo de los diferentes componentes que toman parte en un mecanismo de reacción de cinética-electroquímica, se efectúa más rápidamente por medio del llamado método puntual. Y para darle un sentido gráfico más claro a la ecuación discreta (1.53) se representa en la fig. 1.6 la malla puntual asociada a dicha ecuación.

La ventaja del uso del método puntual se aprecia mejor al complicar la geometría del electrodo. Considérese por ejemplo el caso del electrodo esférico:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (1.54)$$

Haciendo uso de las expresiones (1.42) y (1.40) la transformación de la ecuación (1.54) en una expresión discreta es directa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \cong \frac{C'_i - C_i}{\Delta t} = \frac{D}{(\Delta r)^2} \cdot (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) + \frac{2}{r_i} \left(\frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta r} \right) \quad (1.55)$$

de donde:

$$C'_i - C_i = \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta r)^2} \cdot \left[C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1} + \frac{\Delta r}{r_i} \cdot (C_{i+1} - C_{i-1}) \right] \quad (1.56)$$

El significado de los términos en (1.56) se muestra en la fig. 1.7. Las complicaciones debidas a términos que provienen de reacciones homogéneas acopladas a reacciones electroquímicas se ilustran tomando como ejemplo la discretización de las ecuaciones diferenciales parciales asociadas al mecanismo de una reacción electroquímica seguida por la dimerización del producto primario:



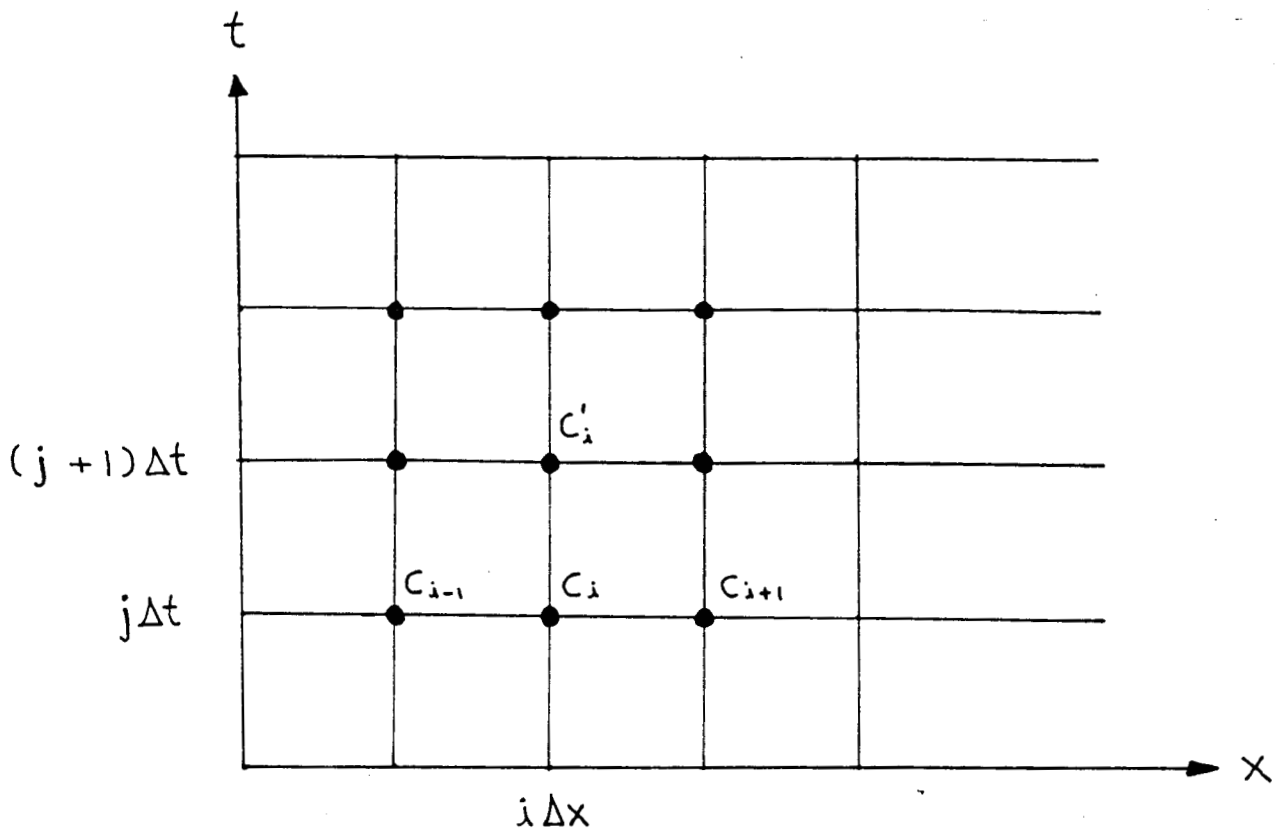


FIG. 16 MALLA PUNTUAL

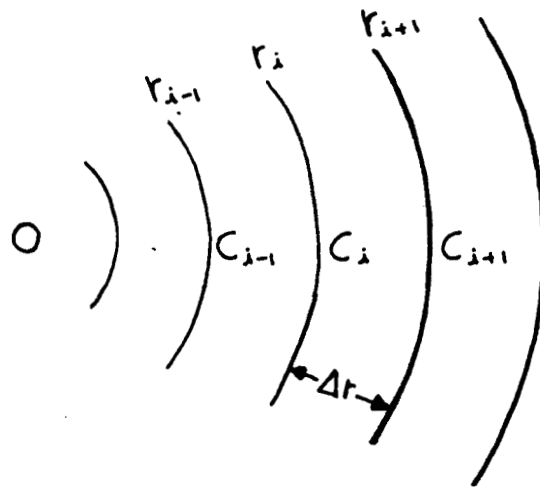


FIG. 1.7 ELECTRODO ESFÉRICO.

Se reescriben aquí por conveniencia las ecuaciones (1.2-1.4) asociadas al mecanismo anterior:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \cdot \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} \quad (1.58)$$

$$\frac{\partial C_{red}}{\partial t} = D_{red} \cdot \frac{\partial^2 C_{red}}{\partial x^2} + k_2 \cdot C_A - k_1 \cdot C_{red}^2 \quad (1.59)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{k_2}{2} \cdot C_A + k_1 \cdot \frac{C_{red}^2}{2} \quad (1.60)$$

La discretización de las ecuaciones (1.58-1.60) se efectúa rápidamente mediante el uso de la ecuación (1.42):

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{(\Delta x)^2} \cdot (y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}) \quad (1.42)$$

de este modo las expresiones discretas correspondientes a las ecuaciones (1.58-1.60) quedan:

$$\frac{C'_{ox_i} - C_{ox_i}}{\Delta t} = \frac{D_{ox}}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{ox_{i-1}} - 2C_{ox_i} + C_{ox_{i+1}}) \quad (1.61)$$

$$\begin{aligned} \frac{C'_{red_i} - C_{red_i}}{\Delta t} &= \frac{D_{red}}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{red_{i-1}} - 2C_{red_i} + C_{red_{i+1}}) \\ &+ k_2 \cdot C_A - k_1 \cdot C_{red}^2 \end{aligned} \quad (1.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{C'_{A_i} - C_{A_i}}{\Delta t} &= \frac{D_A}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{A_{i-1}} - 2C_{A_i} + C_{A_{i+1}}) \\ &- \frac{k_2}{2} \cdot C_{A_i} + \frac{k_1}{2} \cdot C_{red_i}^2 \end{aligned} \quad (1.63)$$

La discretización de las ecuaciones diferenciales parciales correspondientes a diferentes mecanismos en cinética-electroquímica es tan directa mediante el uso de expresiones como la (1.42) que incluso puede ser conveniente la memorización de algunas "moléculas computacionales" asociadas a derivadas parciales que aparecen frecuentemente en la modelación

en electroquímica. Las "moléculas" usadas más comunmente en conexión con mallas cuadradas como la de la fig.1.6 son:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{i,j} = \frac{1}{2h} \left\{ \textcircled{-1} \text{ --- } \textcircled{0}_{i,j} \text{ --- } \textcircled{1} \right\} + O(h^2) \quad (1.64)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{i,j} = \frac{1}{2h} \left\{ \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \textcircled{0}_{i,j} \\ \textcircled{-1} \end{array} \right\} + O(h^2) \quad (1.65)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{i,j} = \frac{1}{h^2} \left\{ \textcircled{1} \text{ --- } \textcircled{-2}_{i,j} \text{ --- } \textcircled{1} \right\} + O(h^2) \quad (1.66)$$

donde se ha introducido la notación $h=\Delta x=\Delta y$. Por ejemplo, la molécula computacional (1.66) se expresa en la forma más convencional:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{i,j} = \frac{1}{h^2} (u_{i-1,j} - 2 \cdot u_{i,j} + u_{i+1,j}) + O(h^2) \quad (1.67)$$

Otros ejemplos de "moléculas computacionales" pueden hallarse en el libro de Ames (pag.317,ref.2) o en el conocido manual de funciones matemáticas de Abramowitz y Stegun (pag.883,ref.1) en donde pueden hallarse incluso expresiones más complejas para el cálculo de la segunda derivada parcial de una función u , esto es:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{i,j} = \frac{1}{12h^2} \left\{ \textcircled{-1} \text{ --- } \textcircled{16} \text{ --- } \textcircled{-30}_{i,j} \text{ --- } \textcircled{16} \text{ --- } \textcircled{-1} \right\} + O(h^4) \quad (1.68)$$

lo cual se expresa convencionalmente como:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{i,j} = \frac{1}{12h^2} (-u_{i-2,j} + 16u_{i-1,j} - 30u_{i,j} + 16u_{i+1,j} - u_{i+2,j}) + O(h^4) \quad (1.69)$$

Por ejemplo, la discretización de la segunda ley de Fick (1.51) puede efectuarse directamente mediante el uso de la "molécula computacional" (1.68), esto es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C'_{i+1} - C_i}{\Delta t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D}{12(\Delta x)^2} \left[-C_{i-2} + 16C_{i-1} - 30C_i + 16C_{i+1} - C_{i+2} \right] \quad (1.70)$$

o bien, considerando el índice j asociado a la discretización del tiempo:

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = \frac{D}{12(\Delta x)^2} \left[-C_{i-2,j} + 16C_{i-1,j} - 30C_{i,j} + 16C_{i+1,j} - C_{i+2,j} \right] \quad (1.71)$$

si se define $\lambda = D\Delta t / 12(\Delta x)^2$, entonces:

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \lambda(-C_{i-2,j} + 16C_{i-1,j} - 30C_{i,j} + 16C_{i+1,j} - C_{i+2,j}) \quad (1.72)$$

ésta expresión discreta es una fórmula explícita más completa que la (1.53) o la (1.29) para la segunda ley de Fick, con la consecuente limitación en el parámetro λ en lo que respecta al problema de convergencia y estabilidad de la solución.

1.7 OTROS METODOS EXPLICITOS DE DISCRETIZACION

Los métodos explícitos descritos en secciones anteriores tienen la limitación de tener una cota superior para λ . El tener este tipo de restricción puede resultar molesto, sobre todo, si se considera que en el caso de que se deseara tener un espaciamiento más fino en Δx , podría excederse el límite para λ , con lo que comenzarían a aparecer problemas de estabilidad. Algo análogo sucede con el tamaño de Δt . Para "darle la vuelta" a este problema, se ha efectuado en el pasado el análisis de simetría de algunas de las expresiones discretas que aparecen en ecuaciones como la de difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.72)$$

nótese que aquí:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D}{(\Delta x)^2} (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad \left. \vphantom{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} \right\} \text{ésta es una 'diferencia central' aceptable.} \quad (1.73)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C'_{i+1} - C_i}{\Delta t} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} \quad \left. \vphantom{\frac{\partial C}{\partial t}} \right\} \text{ésta es una 'diferencia hacia adelante' con su error característico.} \quad (1.74)$$

Es claro que la combinación de (1.73) y (1.74) es asimétrica. Hay quien propuso (ref.53) que era precisamente esta falta de simetría la causante de la restricción $\lambda \leq 0.5$, con lo cual:

$$\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 0.5 \quad (1.75)$$

observándose que:

si Δt aumenta =====> hay que incrementar Δx
(para poder cumplir con la restricción $\lambda \leq 0.5$)

ESQUEMA DE RICHARDSON. (ref.53)

En concreto, el esquema de Richardson, es un intento de mejorar la simetría en la discretización de ecuaciones como la (1.72). La fórmula simétrica propuesta por Richardson es:

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j-1}}{2\Delta t} = \frac{D (C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j})}{(\Delta x)^2} \quad (1.76)$$

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j-1}}{2} = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}) \quad (1.77)$$

El problema de este esquema, está en que la fórmula de Richardson es esencialmente inestable, aunque parece funcionar a valores bajos del parámetro λ .

ESQUEMA DE DUFORT Y FRANKEL. (ref.24) En este esquema están involucrados tres niveles de tiempo: $j-1, j$ y $j+1$, la fórmula

discreta correspondiente a la segunda ley de Fick es:

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j-1}}{2} = \lambda \cdot [C_{i-1,j} - C_{i,j-1} + C_{i,j+1} + C_{i+1,j}] \quad (1.78)$$

la ventaja de esta fórmula explícita consiste en que no tiene limitación en λ y de hecho puede usarse para valores moderadamente altos de λ en aquellos casos en los que se desee evitar las complicaciones de un método implícito (p.ej. el de CRANK-NICOLSON). La desventaja principal de este esquema computacional esta en que los resultados obtenidos con la fórmula (1.78) son casi comparables a los que resultan con la fórmula que considera $(\partial C/\partial t)_F$ tradicionalmente (ver ec. 1.38).

ESQUEMA DE SAUL'YEV (pag.51 de Carnahan, ref.14 y ref.55)

Este esquema computacional aún no ha sido usado en problemas de electroquímica, y vale la pena incluirlo aquí dado que esta libre de la restricción en λ . El método consiste en avanzar el tiempo en el nivel $n+1$ procediendo hacia la dirección x con:

$$C_{i,j+1} + C_{i,j} = \lambda [C_{i-1,j+1} - C_{i,j+1} - C_{i,j} + C_{i+1,j}] \quad (1.79)$$

avanzando luego al nivel de tiempo $j+2$ procediendo hacia la dirección negativa de x con:

$$C_{i,j+2} - C_{i,j+1} = \lambda [C_{i-1,j+1} - C_{i,j+1} - C_{i,j+1} - C_{i,j+2} + C_{i+1,j+2}] \quad (1.80)$$

Los detalles de este esquema así como algunas modificaciones al mismo pueden hallarse en la referencia (pag.451). Un esquema explícito análogo al de Saul'yev fue propuesto en 1966 por Barakat y Clark (ref.5) con el objeto de hallar la solución de la ecuación de difusión de calor por métodos numéricos. Esto se menciona únicamente como un llamado de atención a investigadores electroquímicos interesados en el tema, dado que si se desea seguir la evolución en el tiempo de esquemas de cálculo por diferencias finitas que sean cada vez más eficientes en su

aplicación a la solución de las ecuaciones diferenciales parciales asociadas a mecanismos en cinética-electroquímica, habrá que revisar literatura científica de otros campos de la ciencia; en especial se recomienda leer lo relacionado con publicaciones que aparezcan en el área de la transferencia de calor y de forma más general lo publicado en el área de la moderna disciplina conocida como "Física Computacional" (ref.51).

1.8 TECNICAS IMPLICITAS DE DISCRETIZACION (El Esquema de CRANK-NICOLSON). (ref.47)

Los métodos implícitos de discretización surgen como una alternativa de cálculo en la cual no se tiene ningún tipo de limitación en el valor del parámetro λ . Esto tiene la ventaja de que en la simulación de problemas electroquímicos, se puede seleccionar un intervalo de longitud Δx tan grande o tan pequeño como se requiera, sin que esto tenga ninguna implicación de tipo restrictivo en la selección del intervalo de tiempo Δt .

El esquema implícito que conduce a resultados más precisos, siendo estable para cualquier valor de λ , es el de CRANK-NICOLSON. Este método fue utilizado en Electroquímica desde el año 1948 por Randles (ref.52) incluso antes de la introducción del "método de la caja" en 1964 por Feldberg (ref.30) en la simulación de problemas de cinética-electroquímica limitados por difusión. Es notable el hecho de que Randles haya seleccionado como método de diferencias finitas un método avanzado, como el de CRANK-NICOLSON, en un tiempo en el que no solo no era común el uso de las computadoras (Randles hizo los cálculos a mano) sino que de hecho únicamente habían pasado 4 años desde la construcción de la primera computadora en el mundo; la Mark I de Aiken construida en la Universidad de Harvard en 1944 y que hacía uso de relevadores electromecánicos en lugar de bulbos. Posteriormente Eckert y Mauchly desarrollaron la primera computadora digital totalmente electrónica en la Universidad de Pensylvania en 1946 y que fue denominada Computadora Automática e Integrador Numérico Eléctrico.

D. Brietz (ref.11,12) considera desafortunado el hecho de que

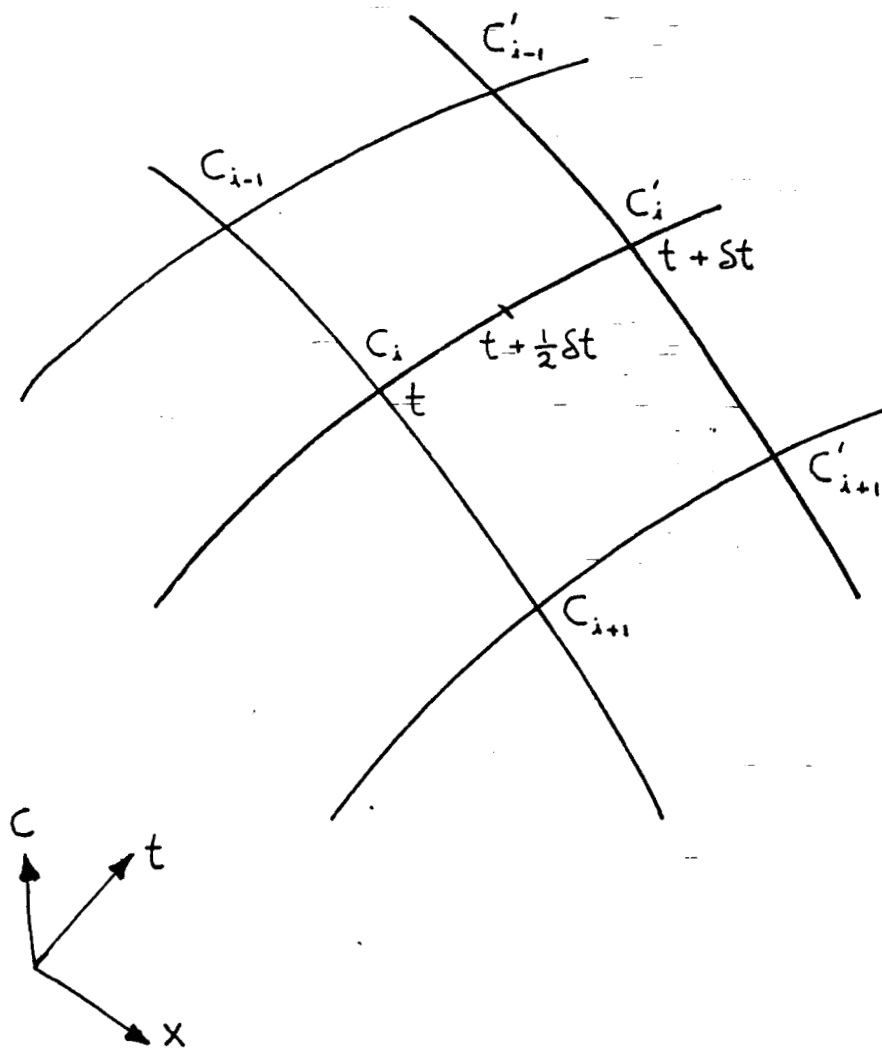


FIG. 1.8 MALLA PARA EL METODO DE
CRANK-NICOLSON.

Feldberg haya introducido en Electroquímica el llamado Método de la Caja, sin que se diera tiempo de que los investigadores que pretendían hacer simulaciones en cinética-electroquímica maduraran hacia la utilización de métodos más avanzados como el de CRANK-NICOLSON (CN). Lo que sucede es que el método de la caja y el método puntual (ambos métodos explícitos) son mucho más fáciles de implementar en la práctica que métodos implícitos como el CN. Es interesante hacer notar que ya en 1968, Nadjo, Saveant et al. (ref.46) efectuaron el estudio de un mecanismo del tipo ECE con dismutación empleando la técnica de CN. Más recientemente, se ha vuelto común el uso de esta técnica de simulación en estudios de Cronoamperometría (ref.43), sin embargo, para preestudios de simulación aún siguen siendo muy valiosos los métodos explícitos.

Para entender el esquema de CRANK-NICOLSON, es conveniente visualizar los puntos de concentración en una malla (ver fig.1.9).

En el método de CN, se efectúa una estimación de la concentración en $t + \frac{1}{2}\delta t$ para $i, i-1$ e $i+1$, tomando el promedio aritmético de las concentraciones en t y $t + \delta t$, así:

$$C_i(t + \frac{1}{2}\delta) = \frac{1}{2} (C_i + C'_i) \quad (1.81a)$$

$$C_{i-1}(t + \frac{1}{2}\delta) = \frac{1}{2} (C_{i-1} + C'_{i-1}) \quad (1.81b)$$

$$C_{i+1}(t + \frac{1}{2}\delta) = \frac{1}{2} (C_{i+1} + C'_{i+1}) \quad (1.81c)$$

Recordando de (1.52) que:

$$D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cong \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) \quad (1.82)$$

al sustituir (1.81) en (1.82) se obtiene:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{(\Delta x)^2} \cdot \left(\frac{1}{2}(C_{i-1} + C'_{i-1}) - 2\left(\frac{1}{2}\right)(C_i + C'_i) + \frac{1}{2}(C_{i+1} + C'_{i+1}) \right)$$

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot [C_{i-1} + C'_{i-1} - 2C_i - 2C'_i + C_{i+1} + C'_{i+1}]$$

reordenando:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot [C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1} + C'_{i-1} - 2C'_i + C'_{i+1}]$$

como además:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C'_i - C_i}{\Delta t}$$

el esquema de CRANK-NICOLSON queda:

$$\frac{C'_i - C_i}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1} + C'_{i-1} - 2C'_i + C'_{i+1}) \quad (1.83)$$

En forma más general se ha propuesto (ver Richtmeyer ref.54, Feldberg ref.27, y Brietz ref.12) la fórmula siguiente:

$$\frac{C'_i - C_i}{\Delta t} = \frac{D}{(\Delta x)^2} [(1-\beta)(C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) + \beta(C'_{i-1} - 2C'_i + C'_{i+1})] \quad (1.84)$$

donde:

$$\beta = \text{grado de implícidad} = \begin{cases} 0 & \text{explícito} \\ \frac{1}{2} & \text{CN} \\ 1 & \text{implícito (Laasonen)} \end{cases} \quad (1.85)$$

Cuando $\beta = 0$ se genera la conocida fórmula explícita (1.52) obtenida tanto por el método de la caja como por el método puntual. Para $\beta = \frac{1}{2}$ se obtiene la fórmula implícita (1.83) que es la del método CN. Y si $\beta = 1$ se llega a la fórmula de Laasonen (ref.42,27):

$$\frac{C'_i - C_i}{\Delta t} = \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot (C'_{i-1} - 2C'_i + C'_{i+1}) \quad (1.86)$$

que es estable para cualquier valor de λ , pero da resultados cuya precisión es menor en comparación al método de CRANK-NICOLSON.

En el apéndice C, se da una subrutina adaptada al BASIC de la Hewlett-Packard 9826, para el método CN.

CAPITULO II

EL METODO DE LOS RESIDUOS PESADOS (MRP) Y SU APLICACION A LA SOLUCION DE PROBLEMAS DE CINETICA-ELECTROQUIMICA.

2.1 INTRODUCCION.

Lo que puede ser considerado como el primer método de residuos pesados (MRP) fue desarrollado en 1915 por Galerkin (ref.36).

Sin embargo, el MRP clásico apareció en la década de los cincuentas en textos y trabajos de investigación sobre "Métodos Aproximados del Análisis Superior" (Kantorovich,ref.41) o relacionados con "El tratamiento numérico de ecuaciones diferenciales" (Collatz,1960,ref.21).

Posteriormente es W.F. Ames en los sesentas quien impulsa la aplicación de este tipo de métodos en la solución de "Ecuaciones Diferenciales Parciales No lineales en Ingeniería" (ref.2).

Villadsen en Dinamarca, consciente de la larga tradición de las universidades técnicas escandinavas al dar a sus estudiantes una sólida preparación en matemáticas clásicas, reconoció la falta de habilidad de los mismos estudiantes en la manipulación de métodos numéricos incorporados a la modelación de procesos en Ingeniería Química. Y es entonces cuando se decide a publicar (en 1970) su libro sobre "Metodos Aproximados Selectos para (la solución de) problemas en Ingeniería Química" (ref.59), texto a cuya aparición siguió el de "Solución de Modelos de Ecuaciones Diferenciales por Aproximación Polinomial" (Villadsen y Michelsen,1978,ref.60).

Casi al mismo tiempo Finlayson (en los E.U.) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Washington publica su libro sobre "El Método de los Residuos Pesados y Principios Variacionales" (1972,ref.33). Un texto del mismo autor correspondiente a la década de los ochentas aparece con el título "Análisis No Lineal en Ingeniería Química" (ref.34)

No resulta difícil imaginar que con los textos de Ames, Villadsen y Finlayson los electroquímicos de los 70's no tardaron en incorporar el MRP a la modelación de problemas en Electroquímica.

En especial, un método de residuos pesados particular conocido como "Método de Colocación Ortogonal" (MCO) fue utilizado por Whiting y Carr en la simulación de la respuesta cronoamperométrica de varios mecanismos electroquímicos (1977,ref.61).

Posteriormente Rieker y Speiser usaron la misma técnica para hacer simulaciones de voltamperometría cíclica (1979,ref.56).

Más recientemente Pons escribió una monografía sobre "Técnicas de Aproximación Polinomial para (la solución de) ecuaciones diferenciales en problemas de Electroquímica" (1984,ref.50) y de ahí en adelante han seguido apareciendo en la literatura electroquímica trabajos de investigación que hacen uso en especial del MCO.

Hay que señalar que los métodos de residuos pesados representan una buena alternativa en relación a los métodos de diferencias finitas. La justificación del uso del MRP en Electroquímica proviene del hecho de que en algunos casos el MDF presenta problemas de inestabilidad y tiempos computacionales relativamente altos. Se ha enfatizado en la literatura electroquímica (ref.50) que el MCO es un método de residuos pesados altamente eficiente y que da resultados cuya precisión y tiempos computacionales bajos, hacen que valga la pena el esfuerzo extra necesario para implementarlo. Sin embargo, no hay que pensar que el MCO es lo último en métodos de simulación en electroquímica, dado que aún en trabajos muy recientes (ref.43,45) sigue haciendose uso de las técnicas de diferencias finitas. En realidad, no hay que perder de vista el hecho de que la técnica de diferencias finitas es considerada como el único método que es universalmente aplicable tanto a problemas lineales como a no lineales (Ames,ref.2).

Algunos métodos de simulación más sofisticados como el Método del Elemento Finito (MEF) (ref. 20) también han sido utilizados en la solución de problemas en Electroquímica. Sin embargo, la complejidad inherente al MEF ha provocado que realmente sean pocos los investigadores que se dediquen a resolver problemas de simulación numérica electroquímicos con ésta técnica.

La selección de un método particular de simulación en electroquímica puede ser todo un compromiso; si por ejemplo, se desean obtener resultados preliminares (que podrían resultar terminales) al atacar un determinado problema electroquímico, tal vez lo mejor sería comenzar implementando un técnica explícita de diferencias finitas, ya sea el Método de la Caja o preferentemente el Método Puntual. No debe olvidarse que Feldberg desde 1964 hasta muy recientemente viene obteniendo resultados positivos en la simulación de una gran variedad de técnicas electroquímicas (ref. 28, 29, 31, 32) con la sola utilización del denominado Método de la Caja. Por otro lado, si al haber seleccionado un determinado MDF se obtienen resultados poco satisfactorios, entonces conviene implementar el MCO. Si el problema electroquímico a considerar requiere de alta sofisticación podría valer la pena hacer el esfuerzo de profundizar en la comprensión e implementación del MEF.

Y si como alternativa adicional, se requiere de estudios profundos de Fisicoquímica de Superficies que compliquen el problema electroquímico original, se tendrá probablemente que implementar un programa que efectúe simulaciones con el Método de Monte Carlo (ref. 38)

En lo que respecta a la selección de un método para obtener la solución de las ecuaciones diferenciales parciales asociadas a un mecanismo dado en cinética-electroquímica, cabe mencionar una ventaja adicional del MRP con respecto a otros métodos; el MRP es junto con otros métodos aproximados (como por ejemplo, la técnica de perturbaciones (ver Ames, ref. 2) aún no muy utilizada en Electroquímica) una técnica que permite obtener soluciones analíticas aproximadas en la forma de funciones que son cercanas a la solución exacta del problema lineal o no lineal considerado. Es en éste último en lo que se insistirá en éste capítulo.

2.2 EL METODO DE LOS RESIDUOS PESADOS (MRP)

En esencia el MRP, puede ser formulado en un dominio \mathcal{D} de la

manera siguiente; supóngase que r es el vector de las variables independientes, entonces:

$$L[u] = \xi(r) \quad (2.1a)$$

$$f_k[u] = \zeta_k(r) \quad k=1,2,\dots \quad (2.1b)$$

donde L es un operador diferencial parcial no lineal, f_k representa el número apropiado de condiciones a la frontera, siendo ξ y ζ_k funciones de las coordenadas empleadas.

Lo que se busca en éste método es una solución aproximada al problema (2.1) en la forma lineal

$$u(r)_{\text{APROX}} = u(r)_{\text{A}} = \phi_k^* + \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \phi_i \quad (2.2)$$

donde $u(r)_{\text{A}}$ es la solución aproximada, ϕ_k^* representa el conjunto de soluciones que cumplen con las condiciones a la frontera (2.1b), las ϕ_i , $i=1,2,\dots,n$, son un conjunto de "funciones prueba" escogidas de antemano y se seleccionan a menudo de modo tal que también cumplan con las condiciones a la frontera, aunque este requisito puede ser modificado.

Las funciones prueba ϕ_i deben ser linealmente independientes y deben representar las primeras n funciones de algún conjunto de funciones $\{\phi_i\}, i=1,2,\dots$ el cual es un conjunto completo en la región de integración considerada.

Las α_i 's son parámetros constantes indeterminados cuando las funciones prueba ϕ_i son funciones de todas las variables independientes. Pero, si una o más variables independientes no están incluidas en la selección de las ϕ_i , entonces las α_i serán "funciones indeterminadas".

Lo importante en el MRP consiste en tener un criterio para poder fijar las α_i . Básicamente, estos parámetros o funciones indeterminadas deben obtenerse de tal manera que el "promedio pesado" de la ecuación residual siguiente se anule:

$$R[\alpha_i, \phi_i] = \xi - L[u_{\text{A}}] = \xi - L[\phi_k^* + \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \phi_i] \quad (2.3)$$

donde la notación $R[\alpha_t, \phi_t]$ indica la dependencia de R con α_t y las funciones prueba ϕ_t . Es claro que, cuando u_A es la solución exacta, entonces $R = 0$. Evidentemente, el éxito en la utilización de este tipo de método radica básicamente en poder seleccionar en forma adecuada las funciones prueba.

En relación al "promedio pesado" al que se hizo referencia anteriormente, se tiene que la siguiente integral

$$\int_D w_j \cdot R[\alpha_t, \phi_t] dr^n = 0 \quad (2.4)$$

debe ser cero para el dominio de integración considerado.

La selección de la función peso w_j definirá el método particular de residuos pesados a considerar.

Algunos de los métodos de residuos pesados más utilizados en Electroquímica y en la literatura de Ciencias e Ingeniería son :

2.2.1 EL METODO INTEGRAL (dentro del cual queda incluido el método de momentos y el método del subdominio de primer orden)

En este método la función peso w_j se selecciona de modo que

$$w_j = x^j \quad , j=0,1,2,3$$

Así, por ejemplo cuando $j=0$, $w_j = 1$, teniéndose el método integral de aproximación a primer orden, con lo cual hay que evaluar la integral siguiente:

$$\int_D R[\alpha_t, \phi_t] dx = \int_D R(u_A) dx = 0 \quad (2.5)$$

esto es, suponiendo un problema en una sola dimensión x .

Lo que resulta de efectuar la integración (2.5), suponiendo que α_t depende del tiempo es una ecuación diferencial de primer orden en u_A .

2.2.2 METODO DE GALERKIN

Aquí las funciones peso se seleccionan de forma que sean iguales a las funciones base de la solución aproximada $u_{\mathbf{A}}$, esto es

$$w_j = \phi_j(x) \quad (2.6)$$

con lo que se requerirá que se anule la siguiente integral del promedio pesado:

$$\int_D \phi_j R \, dx = 0 \quad (2.7)$$

La ventaja del método está en que tiende a la solución exacta cuando $j \rightarrow \infty$

2.2.3 METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS

En este caso se minimiza la integral del cuadrado del residuo R^2 con respecto a los parámetros indeterminados α_i , así:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i(t)} \int_D R^2 dx = 2 \int_D R(u_{\mathbf{A}}) \frac{\partial R(u_{\mathbf{A}})}{\partial \alpha_i(t)} dx = 0 \quad (2.8)$$

$i = 1, 2, \dots, n$

de donde se infiere que las funciones peso w_j se definen en este método como:

$$w_j = \frac{\partial R(u_{\mathbf{A}})}{\partial \alpha_i(t)} \quad (2.9)$$

El resultado de integrar (2.8) es un conjunto de n ecuaciones de las cuales pueden obtenerse los parámetros indeterminados $\alpha_i(t)$

2.2.4 COLOCACION GENERAL

Las funciones peso en este método de residuos pesados están dadas por:

$$w_j = \delta(x - x_j) \quad (2.10)$$

siendo δ la función delta de Dirac, la cual se define (ver Arfken, ref. 4) por medio de sus propiedades asignadas

$$\delta(r) = 0, \quad r \neq 0 \quad (2.11)$$

$$\int f(r)\delta(r)dr = f(0) \quad (2.12)$$

como caso especial de la ecuación (2.12) se tiene que cuando $F(r)=1$:

$$\int \delta(r)dr = 1 \quad (2.13)$$

La $\delta(r)$ no es realmente una función ya que es indefinida (infinita) en $r=0$. Además $\delta(r)$ solo esta definida durante una integración.

Con las funciones peso dadas por (2.10) la integral del promedio pesado sobre el dominio D considerado queda:

$$\int_D w_j R(u_A) dx = \int_D \delta(x-x_j) R(u_A) dx = R(u_A(x_j))=0 \quad (2.14)$$

de modo que el residuo R esta dado en términos de un conjunto fijo de puntos de colocación x_j .

El "Método de Colocación Ortogonal" (MCO) que se discutirá más adelante consiste básicamente en seleccionar los puntos de colocación x_j de modo tal que sean las raíces reales de un polinomio ortogonal.

2.2.5 METODO DEL SUBDOMINIO

En este método el dominio D se subdivide en n subdominios D/n con $n=1,2,3, \dots$, esto es $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$.

Las funciones peso se seleccionan de modo que :

$$w_j(D_j) = 1 \quad (2.15)$$

$$w_k(D_k) = 0 \quad j \neq k \quad (2.16)$$

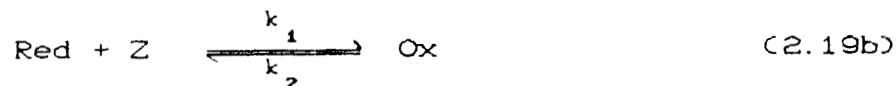
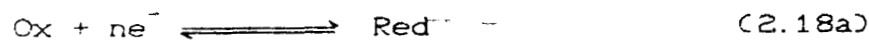
lo que significa que las funciones peso son iguales a 1 cuando x está en un dominio particular D_j y se anulan cuando x está fuera de dicho dominio.

La integral del promedio pesado es en este caso:

$$\int_{D_j} R dx = 0, \quad j=1,2,\dots,n \quad (2.17)$$

2.3 EJEMPLO DE APLICACION DEL MRP A UN MECANISMO ELECTROQUIMICO CATALITICO.

Considérese el mecanismo catalítico siguiente:



Las ecuaciones diferenciales parciales asociadas a este mecanismo que permiten conocer la variación de la concentración de las especies Ox y Red en el tiempo son:

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2} + k_1 C_Z C_{\text{Red}} - k_2 C_{\text{Ox}} \quad (2.19a)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2} - k_1 C_Z C_{\text{Red}} + k_2 C_{\text{Ox}} \quad (2.19b)$$

En la práctica, puede considerarse que la concentración del componente Z, C_Z es lo suficientemente alta como para que permanezca constante durante todo el proceso electroquímico. A ésta concentración se le designa como $C_Z = C_Z^*$. Si se define una constante k de pseudo-primer orden como:

$$k = k_1 \cdot C_z^* \quad (2.20)$$

entonces, las ecuaciones (2.19) y (2.20) se simplifican considerablemente quedando:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} + k \cdot C_{red} - k_2 C_{ox} \quad (2.21a)$$

$$\frac{\partial C_{red}}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 C_{red}}{\partial x^2} - k \cdot C_{red} + k_2 \cdot C_{ox} \quad (2.21b)$$

Pons (ref.50) y Galus (ref.37) consideran una simplificación adicional a las ecuaciones (2.22) y (2.23) al suponer que la transformación catalítica (2.18b) es rápida, con lo cual:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} + k \cdot C_{red} \quad (2.22a)$$

$$\frac{\partial C_{red}}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 C_{red}}{\partial x^2} - k \cdot C_{red} \quad (2.22b)$$

Lo interesante de este sistema de ecuaciones consiste en que (2.22b) esta únicamente en términos de la concentración de la especie Red. La solución analítica exacta del sistema (2.22) fue resuelta en 1974 por Joslin y Pletcher (ref.40) dando como resultado para C_{red} :

$$C_{red} = \frac{C_{ox}^*}{2} \cdot \exp \left[-\frac{x \cdot k}{D} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} - \sqrt{k \cdot t} \right] + \frac{C_{ox}^*}{2} \cdot \exp \left[x \sqrt{\frac{k}{D}} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} + \sqrt{k \cdot t} \right] \quad (2.23)$$

Por otro lado Pons en 1984 (ref.50) resolvió la ecuación (2.22b) obteniendo las soluciones analíticas aproximadas para C_{red} APROX correspondientes a algunos de los métodos de residuos pesados descritos en la sección 2.2. En este capítulo se intenta resolver el caso más complicado correspondiente al sistema (2.21) que

puede reescribirse en términos de los siguientes parámetros adimensionales:

$$T = \frac{t \cdot D_{red}}{l^2}, \quad X = \frac{x}{l}, \quad d = \frac{D_{ox}}{D_{red}} \quad (2.24a,b,c)$$

$$\beta_1 = \frac{k \cdot l^2}{D_{red}}, \quad \beta_2 = \frac{k_2 \cdot l^2}{D_{red}} \quad (2.24d,e)$$

$$F_{red} = \frac{C_{red}}{C_{ox}^*}, \quad F_{ox} = \frac{C_{ox}}{C_{ox}^*} \quad (2.24f,g)$$

donde l es una distancia al electrodo tal que al final del experimento ya no hay difusión de especies. (l podría considerarse igual a 6δ o 10δ de acuerdo con la ecuación 1.15 del primer capítulo de esta tesis)

Sustituyendo (2.24) en el sistema (2.21) se obtiene:

$$\frac{\partial F_{ox}}{\partial T} = d \cdot \frac{\partial^2 F_{ox}}{\partial X^2} + \beta_1 \cdot F_{red} - \beta_2 \cdot F_{ox} \quad (2.25a)$$

$$\frac{\partial F_{red}}{\partial T} = \frac{\partial^2 F_{red}}{\partial X^2} - \beta_1 \cdot F_{red} + \beta_2 \cdot F_{ox} \quad (2.25b)$$

Las condiciones iniciales a las que esta sujeta el sistema anterior de ecuaciones diferenciales parciales son:

$$C_{ox}(x,t=0) = C^* \quad , \quad F_{ox}(X,0) = 1 \quad (2.26a)$$

$$C_{red}(x,t=0) = 0 \quad , \quad F_{red}(X,0) = 0 \quad (2.26b)$$

Para las condiciones a la frontera en $x=0$, $t \geq 0$ se tiene que:

$$C_{ox}(x=0,t) = 0 \quad , \quad F_{ox}(0,T) = 0 \quad (2.27a)$$

(esto es así, solo en el caso de que el pulso de potencial aplicado, sea de tal magnitud que la concentración de Ox se reduzca inmediatamente a cero en la superficie del electrodo)

$$C_{red}(x=0,t) = C^* \quad , \quad F_{red}(0,T) = 1 \quad (2.27b)$$

Las condiciones a la frontera en $x \rightarrow \infty$, $t \geq 0$ son:

$$C_{ox}(x \rightarrow \infty, t) = C^* \quad , \quad F_{ox}(1, T) = 1 \quad (2.28a)$$

$$C_{red}(x \rightarrow \infty, t) = 0 \quad , \quad F_{red}(1, T) = 0 \quad (2.28b)$$

donde se ha supuesto como una aproximación suficiente que $x \rightarrow \infty$ puede ser reemplazado por $x \rightarrow l$, de modo que:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} X \cong \lim_{x \rightarrow l} X = \frac{l}{l} = 1 \quad (2.29)$$

Considérese ahora, de acuerdo con Pons (ref.50) una "frontera de difusión móvil" de espesor adimensional $b(T)$ como la mostrada en la figura 2.1. Ahí, puede verse que:

- Al aplicar el pulso de potencial, Red comienza a difundirse
- Más allá de la frontera, cuya distancia al electrodo se denominará b , la concentración de Red es igual a cero.
- Se supone que atrás de la frontera, la especie Red esta representada por un gradiente continuo.
- Además, b es una función de T solamente; $b = b(T)$

Es posible tratar la distancia adimensional $X=x/l$ como una fracción de $b(T)$, por lo que conviene definir:

$$\mu = \frac{X}{b(T)} = \mu(X, T) \quad (2.30)$$

siendo μ una transformación de distancia adimensional que es simplemente una fracción del espesor de la frontera de difusión. Lo importante de la transformación (2.30) consiste en que combina tiempo y distancia en una sola variable adimensional.

Dada la naturaleza del modelo de "frontera de difusión móvil", hay que imponer las siguientes condiciones iniciales y a la frontera:

i) las concentraciones fraccionales de Ox y Red en la superficie del electrodo ($X=0$) son:

$$F_{red}(0, T) = F_{red}(\mu=0) = F_{red}\left(\frac{X}{b(T)} = 0\right) = 1 \quad (2.31)$$

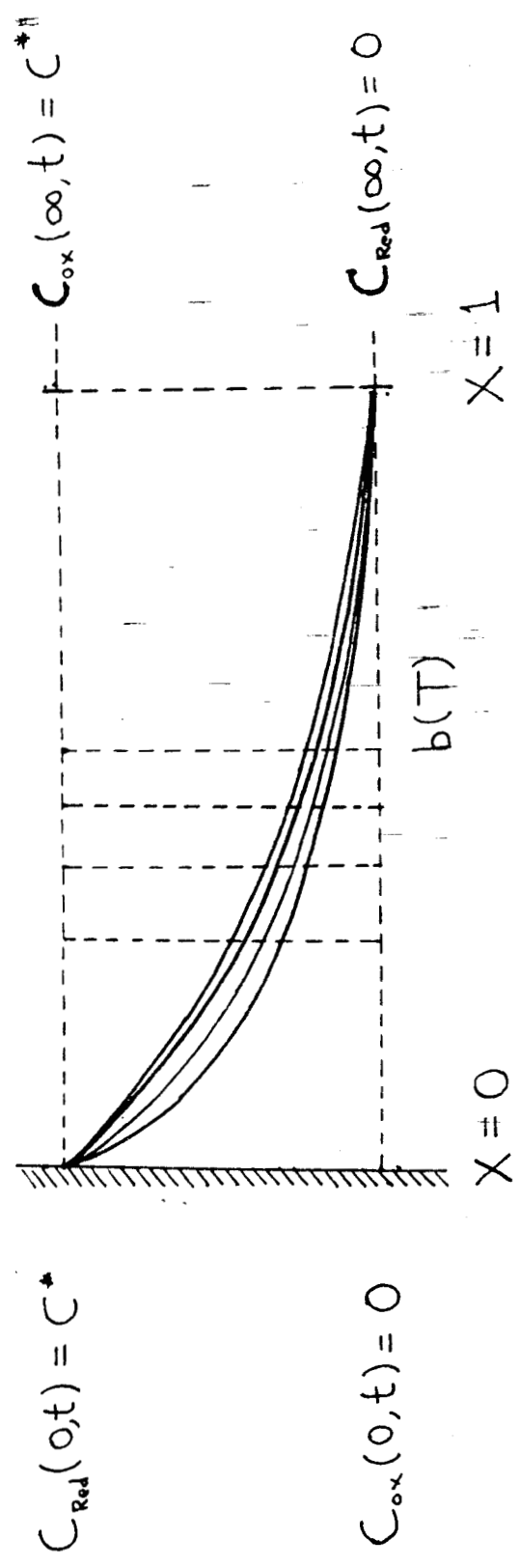


FIG. 2.1 FRONTERA MOVIL DE DIFUSION

$$F_{ox}(0, T) = F_{ox}(\mu=0) = 0 \quad (2.32)$$

ii) en el extremo de la frontera móvil de difusión ($\mu=1$) se tiene que:

$$F_{red}(1, T) = F_{red}(\mu=1) = F_{red}\left(\frac{X}{bCT} = 1\right) = 0 \quad (2.33)$$

$$F_{ox}(1, T) = F_{ox}(\mu=1) = F_{ox}\left(\frac{X}{bCT} = 1\right) = 1 \quad (2.34)$$

iii) no hay flujo de materia a través de la frontera móvil:

$$\frac{\partial F_{red}(\mu)}{\partial \mu} = F'_{red}\left(\mu = \frac{X}{bCT} = 1\right) = F'_{red}(1) = 0 \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial F_{ox}(\mu)}{\partial \mu} = F'_{ox}(1) = 0 \quad (2.36)$$

iv) al inicio ($T=0$), la frontera móvil esta localizada en la superficie del electrodo,

$$bCT=0 = 0 \quad (2.37)$$

Tomando en cuenta el modelo de frontera móvil de difusión, las ecuaciones (2.25a y b) pueden reescribirse en términos de μ , con ese objetivo en mente hagamos:

$$F_{red}(\mu) = F_{red}\left(\frac{X}{bCT}\right) \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial F_{red}(\mu)}{\partial T} = \frac{\partial F_{red}\left(\frac{X}{bCT}\right)}{\partial T} = \frac{\partial F_{red}\left(\frac{X}{bCT}\right)}{\partial \left(\frac{X}{bCT}\right)} \cdot \frac{\partial \left(\frac{X}{bCT}\right)}{\partial T}$$

$$\frac{\partial F_{red}(\mu)}{\partial T} = - F'_{red}\left(\frac{X}{bCT}\right) \cdot \frac{X}{bCT} \cdot \frac{1}{bCT} \cdot b'(CT)$$

$$\frac{\partial F_{red}(\mu)}{\partial T} = - F'_{red}(\mu) \cdot \mu \cdot bCT^{-1} \cdot b'(CT) \quad (2.39)$$

Además:

$$\frac{\partial F_{red}(\mu)}{\partial X} = \frac{\partial F_{red}\left(\frac{X}{b(T)}\right)}{\partial X} = \frac{\partial F_{red}\left(\frac{X}{b(T)}\right)}{\partial\left(\frac{X}{b(T)}\right)} \cdot \frac{\partial\left(\frac{X}{b(T)}\right)}{\partial X}$$

$$\frac{\partial F_{red}(\mu)}{\partial X} = F'_{red}(\mu) \cdot b(T)^{-1} \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial^2 F_{red}(\mu)}{\partial X^2} = \frac{\partial F'_{red}\left(\frac{X}{b(T)}\right) \cdot b(T)^{-1}}{\partial\left(\frac{X}{b(T)}\right)} \cdot \frac{\partial\left(\frac{X}{b(T)}\right)}{\partial X}$$

$$\frac{\partial^2 F_{red}(\mu)}{\partial X^2} = b(T)^{-2} \cdot F''_{red}(\mu) \quad (2.41)$$

de manera análoga para $F_{ox} = F_{ox}(\mu)$ se obtiene:

$$\frac{\partial F_{ox}(\mu)}{\partial T} = -F'_{ox}(\mu) \cdot \mu \cdot b(T)^{-1} \cdot b'(T) \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial F_{ox}(\mu)}{\partial X} = F'_{ox}(\mu) \cdot b(T)^{-1} \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial^2 F_{ox}(\mu)}{\partial X^2} = b(T)^{-2} \cdot F''_{ox}(\mu) \quad (2.44)$$

sustituyendo las expresiones (2.39-2.44) en el sistema de ecuaciones (2.25a y b) se obtiene:

$$-F'_{red}(\mu) \cdot \mu \cdot b(T)^{-1} \cdot b'(T) = b(T)^{-2} \cdot F'_{red}(\mu) - \beta_1 F_{red}(\mu) + \beta_2 F_{ox}(\mu) \quad (2.45)$$

$$-F'_{ox}(\mu) \cdot \mu \cdot b(T)^{-1} \cdot b'(T) = b(T)^{-2} \cdot F'_{ox}(\mu) + \beta_1 F_{red}(\mu) - \beta_2 F_{ox}(\mu) \quad (2.46)$$

siendo los residuos:

$$RE_1 = -F'_{red}(\mu) \cdot \mu \cdot b(T)^{-1} \cdot b'(T) - b(T)^{-2} \cdot F'_{red}(\mu) + \beta_1 F_{red}(\mu) - \beta_2 F_{ox}(\mu) \quad (2.47)$$

$$RE_2 = -F'_{ox}(\mu) \cdot \mu \cdot b(T) - b(T)^{-2} F'_{ox}(\mu) - \beta_1 F_{red}(\mu) + \beta_2 F_{ox}(\mu) \quad (2.48)$$

Uno de los pasos que resultan clave en el MRP consiste en la selección de una función prueba para $Fred(\mu)$. Se comenzará considerando una solución aproximada del tipo mostrado en la ecuación (2.2), esto es:

$$Fred_{APX} \cong f_N(X, T) = f(X=0, T) + f(X=1, T) + \sum_{i=1}^N \alpha_i(T) \cdot \phi_i(X) \quad (2.49)$$

pero puesto que $\mu = \mu(X, T)$, entonces:

$$Fred_{APX} \cong f_N(\mu) = f(\mu=0) + f(\mu=1) + \sum_{i=1}^N \xi_i(\mu) \quad (2.50)$$

donde:

$$\xi_i(\mu) = \xi_i(X, T) = \alpha_i(T) \cdot \phi_i(X) \quad (2.51)$$

es costumbre proponer de entre varias opciones de selección de funciones base, la siguiente:

$$\xi_i(\mu) = \mu^{i+1} - (i+1)\mu = \mu [\mu^i - (i+1)] \quad (2.52)$$

para la primera aproximación $N=1$. Así, al tomar en cuenta las condiciones iniciales y a la frontera (2.31) y (2.33) la ecuación (2.50) se convierte en:

$$Fred_{APX}(\mu) = Fred_A(\mu) \cong f_{N=1}(\mu) = 1 + 0 + \mu^2 - 2\mu = (1-\mu)^2 \quad (2.53)$$

cuya primera y segunda derivada con respecto a μ es:

$$Fred'_A(\mu) = 2\mu - 2 \quad (2.54)$$

$$Fred''_A(\mu) = 2 \quad (2.55)$$

las ecuaciones (2.53) y (2.54) deben cumplir con las condiciones iniciales y a la frontera (2.31), (2.33) y (2.35):

$$F_{red_A}(\mu=0) = (1-0)^2 = 1 \quad (2.56a)$$

$$F_{red_A}(\mu=1) = (1-1)^2 = 0 \quad (2.56b)$$

$$F'_{red_A}(\mu=1) = 2(1) - 2 = 0 \quad (2.56c)$$

Por comparación es fácil ver que (2.56a,b y c) coinciden con las condiciones iniciales y a la frontera [(2.31),(2.33) y (2.35)] impuestas en el modelo de la frontera móvil de difusión.

Por otro lado, para $F_{ox} = F_{ox}(\mu)$ se puede proponer directamente la siguiente función prueba de aproximación:

$$F_{ox_A}(\mu) \cong g(\mu=0) = -\mu^2 + 2\mu \quad (2.57)$$

que cumple con las condiciones iniciales y a la frontera (2.32),(2.34) y (2.36) como se demuestra a continuación:

$$F_{ox_A}(\mu=0) = g(\mu=0) = -(0)^2 + 2(0) = 0 \quad (2.58a)$$

$$F_{ox_A}(\mu=1) = g(\mu=1) = -(1)^2 + 2(1) = -1 + 2 = 1 \quad (2.58b)$$

$$F'_{ox_A}(\mu=1) = g(\mu=1) = -2(1) + 2 = 0 \quad (2.58c)$$

la primera y segunda derivada de (2.57) es:

$$F'_{ox_A}(\mu) = -2\mu + 2 \quad (2.59)$$

$$F''_{ox_A}(\mu) = -2 \quad (2.60)$$

En resumen, con las expresiones en función de μ para F_{red_A} , F'_{red_A} , F''_{red_A} , F_{ox_A} , F'_{ox_A} y F''_{ox_A} es posible escribir los residuos RE_1 y RE_2 (dados por las ecuaciones (2.47) y (2.48)) de la manera siguiente:

$$RE_1 = 2\mu(1-\mu)b(T)^{-1}b'(T) - 2b(T)^{-2} + \beta_1(1-\mu)^2 - \beta_2(-\mu^2+2\mu) \quad (2.61)$$

$$RE_2 = -2\mu(1-\mu)b(T)^{-1}b'(T) + 2b(T)^{-2} - \beta_1(1-\mu)^2 + \beta_2(-\mu^2+2\mu) \quad (2.62)$$

o en forma más conveniente para cálculos posteriores:

$$b(T)^2 RE_1 = 2\mu(1-\mu)b(T)b'(T) - 2 + \beta_1(1-\mu)^2 b(T)^2 - \beta_2(-\mu^2 + 2\mu)b(T)^2 \quad (2.63)$$

$$b(T)^2 RE_2 = -2\mu(1-\mu)b(T)b'(T) + 2 - \beta_1(1-\mu)^2 b(T)^2 + \beta_2(-\mu^2 + 2\mu)b(T)^2 \quad (2.64)$$

A continuación se efectúa la aplicación de algunos de los métodos de residuos pesados considerados en la sección 2.2 al mecanismo electroquímico catalítico (2.18).

2.3.1 METODO INTEGRAL APLICADO AL MECANISMO ELECTROQUIMICO CATALITICO.

Con el método integral $w_j = 1$, por lo que la integral a evaluar es:

$$\int_0^1 RE_1(\mu) d\mu = 0 \quad (2.65)$$

multiplicando la integral anterior por $b(T)^2$, se obtiene la forma más conveniente:

$$\int_0^1 b(T)^2 RE_1(\mu) d\mu = 0 \quad (2.66)$$

sustituyendo (2.65) en (2.66):

$$\int_0^1 \{ 2b(T)b'(T)[\mu - \mu^2] - 2 + \beta_1 b(T)^2 [\mu^2 - 2\mu + 1] - \beta_2 b(T)^2 [-\mu^2 + 2\mu] \} d\mu = 0 \quad (2.67)$$

el resultado de integrar (2.67) es la siguiente ecuación diferencial de primer orden:

$$b(T)b'(T) - 6 + b(T)^2(\beta_1 - 2\beta_2) = 0 \quad (2.68)$$

ecuación cuya solución, después de tomar en cuenta la condición inicial $b(0)=0$, es:

$$b(T) = \left\{ \frac{\delta}{(\beta_1 - 2\beta_2)} \cdot (1 - \exp[-2(\beta_1 - 2\beta_2)T]) \right\}^{1/2} \quad (2.69)$$

el caso especial en el que la constante de velocidad $k_2 \rightarrow 0$, o bien $\beta_2 \rightarrow 0$, lleva a la solución límite siguiente:

$$b(T) = \left\{ \frac{\delta}{\beta_1} \cdot (1 - \exp[-2\beta_1 T]) \right\}^{1/2} \quad (2.70)$$

ecuación que coincide con la solución que Pons (ref.50) obtuvo para el sistema más simple (2.22). Una vez que se tiene una expresión analítica aproximada para $b(T)$, resulta ya directo obtener una expresión aproximada para la concentración fraccional de la especie Red:

$$Fred_A(\mu) = f(\mu) = (1-\mu)^2 = \left[1 - \frac{X}{b(T)} \right]^2 \quad (2.71)$$

$$Fred_A(X, T) = \left\{ 1 - \frac{X}{\left[\frac{\delta}{(\beta_1 - 2\beta_2)} \cdot (1 - \exp[-2(\beta_1 - 2\beta_2)T]) \right]} \right\}^2 \quad (2.72)$$

la expresión analítica aproximada para la concentración fraccional de Ox se obtiene recordando que:

$$Fox_A(X, T) = g(\mu) = -\mu^2 + 2\mu \quad (2.73)$$

$$Fox_A(X, T) = \frac{-X^2}{\frac{\delta}{(\beta_1 - 2\beta_2)} \left(1 - \exp[-2(\beta_1 - 2\beta_2)T] \right)} + \frac{2X}{\left[\frac{\delta}{(\beta_1 - 2\beta_2)} \left(1 - \exp[-2(\beta_1 - 2\beta_2)T] \right) \right]^{1/2}} \quad (2.74)$$

La comparación de (2.72) en el caso $\beta_2 = 0$ con respecto al resultado analítico exacto de Joslin y Pletcher (ecuación (2.23))

fue presentada por Pons (1984, ref. 50) llegándose a la conclusión de que la solución analítica aproximada para $Fred_A$ (en el caso $\beta_2=0$) da resultados muy cercanos a la solución exacta. Por otro lado, las soluciones más completas para $Fred_A$ y Fox_A aquí presentadas aún no han podido ser comparadas con algún resultado analítico exacto (si es que este existe) dado que en la revisión bibliográfica efectuada (que no fue exhaustiva) se toma por lo general la suposición simplificadora $\beta_2=0$.

Hay aún un detalle adicional que conviene aclarar. Uno podría preguntarse ; ¿Cómo se llegó a la ecuación diferencial para $b(T)$ sin tomar en cuenta el residuo RE_2 ? y ¿Que pasaría si consideráramos el residuo RE_2 en vez del RE_1 ? La respuesta es simple, dado que de (2.61) y (2.62) se deduce la siguiente igualdad:

$$RE_1 = - RE_2 \quad (2.75)$$

con lo cual:

$$\int_0^1 RE_1(\mu) d\mu = - \int_0^1 RE_2(\mu) d\mu = 0 \quad (2.76)$$

se observa entonces que la consideración de $RE_2(\mu)$ en la integral (2.76) también conduce a la ecuación diferencial (2.68) para $b(T)$.

Falta también señalar que la solución (2.69) para $b(T)$ sólo es válida hasta el punto en el que la frontera móvil de difusión alcanza el límite $b = 1$, de modo que:

$$\left\{ \frac{6}{(\beta_1 - 2\beta_2)} (1 - \exp[-2(\beta_1 - 2\beta_2)T_{lim}]) \right\}^{1/2} = 1 \quad (2.77)$$

así, en el límite $b=1$:

$$T_{lim} = - \frac{1}{2(\beta_1 - 2\beta_2)} \cdot \ln \left[1 - \frac{(\beta_1 - 2\beta_2)}{6} \right] \quad (2.78)$$

2.3.2 EL METODO DE MOMENTOS APLICADO AL MECANISMO ELECTROQUIMICO CATALITICO.

Aquí, se considerará una función peso tal que $w = \mu$, con lo que la integral del promedio pesado queda:

$$\int_0^1 \mu \cdot RE_1 d\mu = - \int_0^1 \mu \cdot RE_2 d\mu = 0 \quad (2.79)$$

sustituyendo la expresión para $RE_1(\mu)$ dada por (2.61) en (2.79) se tiene que:

$$\int_0^1 \mu \{ 2\mu(1-\mu)b(T)^{-1}b'(T) - 2b(T) + \beta_1(1-\mu)^2 - \beta_2(-\mu^2+2\mu) \} d\mu = 0 \quad (2.80)$$

efectuando la integración se llega a la siguiente ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{1}{6} \cdot b(T)b'(T) - 1 + \frac{1}{12} \cdot (\beta_1 - 5\beta_2)b(T)^2 = 0 \quad (2.81)$$

reordenando:

$$\int_0^1 \frac{b(T)db(T)}{(1/12)(\beta_1 - 5\beta_2)b(T)^2 - 6} = -T \quad (2.82)$$

la solución de ésta integral es:

$$b(T) = \left\{ \frac{12}{(\beta_1 - 5\beta_2)} (1 - \exp [-(\beta_1 - 5\beta_2)T]) \right\}^{1/2} \quad (2.83)$$

el caso límite en el que $k_2 = 0$, con lo cual $\beta_2 = 0$, simplifica la ecuación (2.83) resultando:

$$b(T) = \left\{ \frac{12}{\beta_1} (1 - \exp [-\beta_1 T]) \right\}^{1/2} \quad (2.84)$$

ecuación que coincide con la obtenida por Pons (ref.50)

Si ahora se sustituye (2.83) en (2.53) y (2.57) se obtienen las soluciones analíticas aproximadas para las concentraciones fraccionales de las especies Red y Ox:

$$F_{\text{red}_A}(\mu) = (1-\mu)^2 = \left[1 - \frac{X}{b(T)} \right]^2$$

$$F_{\text{red}_A}(X, T) = \left\{ 1 - \frac{X}{\left\{ \frac{12}{(\beta_1 - 5\beta_2)} \cdot (1 - \exp[-(\beta_1 - 5\beta_2)T]) \right\}^{1/2}} \right\}^2 \quad (2.85)$$

$$F_{\text{ox}_A}(\mu) = -\mu^2 + 2\mu$$

$$F_{\text{ox}_A}(X, T) = \frac{-X^2}{\left\{ \frac{12}{(\beta_1 - 5\beta_2)} \cdot (1 - \exp[-(\beta_1 - 5\beta_2)T]) \right\}} + \frac{2X}{\left\{ \frac{12}{(\beta_1 - 5\beta_2)} \cdot (1 - \exp[-(\beta_1 - 5\beta_2)T]) \right\}^{1/2}} \quad (2.86)$$

2.3.3 METODO DE COLOCACION GENERAL APLICADO AL MECANISMO ELECTROQUIMICO CATALITICO.

Recordemos de la sección 2.2.4 que en el método de colocación, las funciones peso w_j vienen dadas por la función delta de Dirac:

$$w_j = \delta(\mu - \mu_j) \quad (2.87)$$

y que dadas las propiedades de esta delta, el promedio pesado queda:

$$\int_0^1 \delta(\mu - \mu_j) \text{RE}_1(\mu) d\mu = \text{RE}_1(\mu_j) = 0 \quad (2.88)$$

o de manera alternativa:

$$b(T)^2 \text{RE}_1(\mu_j) = -b(T)^2 \text{RE}_2(\mu_j) = 0 \quad (2.89)$$

donde las μ_j son N puntos en el intervalo $[0, b(T)]$. Si se selecciona $1/2$ arbitrariamente como un punto de colocación y se sustituye este valor, ya sea en la ecuación (2.63) o en la (2.64), se obtiene:

$$b^2 RE_1 = 2\mu(1-\mu)bb' - 2 + \beta_1(1-\mu)^2 b^2 - \beta_2(-\mu^2 + 2\mu)b^2 = 0$$

$$b^2 RE_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)\left(1 - \frac{1}{2}\right)bb' - 2 + \beta_1\left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)\right)^2 b^2 - \beta_2\left(-\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{2}\right)\right)b^2 = 0 \quad (2.90)$$

con lo que se llega a la siguiente ecuación diferencial de primer orden para $b(T)$:

$$\frac{1}{2} \cdot b(T)b'(T) - 2 + \frac{1}{4} \cdot [\beta_1 - 3\beta_2] b(T)^2 = 0 \quad (2.91)$$

cuya solución es :

$$b(T) = \left\{ \frac{8}{(\beta_1 - 3\beta_2)} \cdot (1 - \exp[-(\beta_1 - 3\beta_2)T]) \right\}^{1/2} \quad (2.92)$$

que en el caso límite con $\beta_2 = 0$, también coincide con la solución de Pons (ref. 50)

Las concentraciones fraccionales aproximadas para Red y Ox están dadas por:

$$Fred_A(X, T) = \left\{ 1 - \frac{X}{\left\{ \frac{8}{(\beta_1 - 3\beta_2)} \cdot (1 - \exp[-(\beta_1 - 3\beta_2)T]) \right\}^{1/2}} \right\}^2 \quad (2.93)$$

$$F_{ox}(X, T) = \frac{-X^2}{\left\{ \frac{8}{(\beta_1 - 3\beta_2)} \cdot (1 - \exp [-(\beta_1 - 3\beta_2)T]) \right\}} + \frac{2X}{\left\{ \frac{8}{(\beta_1 - 3\beta_2)} \cdot (1 - \exp [-(\beta_1 - 3\beta_2)]) \right\}^{1/2}} \quad (2.94)$$

2.3.4 OTROS METODOS DE RESIDUOS PESADOS Y SU APLICACION AL MECANISMO ELECTROQUIMICO CATALITICO.

Habiéndose hasta aquí considerado la aplicación de algunos métodos particulares de residuos pesados, faltaría considerar el Método de Galerkin y el Método de los Mínimos Cuadrados. Con respecto a la aplicación del Método de Galerkin al mecanismo electroquímico catalítico (2.18) ya Pons (ref.50) ha resuelto parcialmente el problema considerando el caso límite en el que k_2 y β_2 son cero. En el caso $\beta_2 \neq 0$, se tiene para el Método de Galerkin la complicación de tener que elegir como función peso ya sea $f(\mu)$ [dado por(2.53)] o $g(\mu)$ definido por la ecuación (2.57). El Método de los Mínimos Cuadrados involucra mucho trabajo algebraico, tal vez más de lo que vale la pena, sobre todo considerando que en general métodos más directos como el de Colocación General dan resultados que son bastante cercanos a las soluciones analíticas exactas.

Un comentario adicional; se recomienda ampliamente revisar la monografía de Pons (ref.50) en donde además de presentarse la comparación de funciones de aproximación polinomial con respecto a soluciones analíticas exactas para el mecanismo electroquímico catalítico (2.18) en el caso límite $\beta_2 = 0$, se tratan varios mecanismos de cinética-electroquímica por medio de la técnica de "Colocación Ortogonal" (MCO). Sin embargo, hay que tener cuidado en el estudio y revisión de la citada monografía, dado que contiene varios errores de impresión u omisión. En particular, se detectaron incorrecciones en las ecuaciones siguientes de la monografía de Pons: (13), (17), (22), (45), (46), (47), (53) y (54).

2.4 UNA INTRODUCCION AL METODO DE COLOCACION ORTOGONAL (CMCO)

En el Método de Colocación Ortogonal se parte del hecho de que dada una función real $F(x)$ definida en el intervalo $[x_1, x_n]$; es posible, para n puntos de colocación $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ hallar un polinomio de grado $n-1$, $P^{n-1}(x)$, que coincida con $F(x)$ en cada uno de los puntos x_i . Si se incrementa el número de puntos, se tendrá que hallar un nuevo polinomio de grado superior que describa $F(x)$. Este proceso puede efectuarse de modo que en el límite, la función $F(x)$ pueda ser descrita en cada punto. Los puntos de interpolación están definidos por las raíces del polinomio escogido.

La selección del polinomio a utilizar puede ser variable; en particular en problemas de Ingeniería Química y Electroquímica ha resultado conveniente la utilización de ciertos polinomios de Jacobi cuyas propiedades, en detalle, pueden ser consultadas en el libro de Villadsen (ref.60). Aquí, solo se esquematiza lo más importante.

Sea un polinomio $P_N^{(\gamma, \delta)}(x)$ definido por :

$$P_N^{(\gamma, \delta)}(x) = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} \eta_i x^i \quad (2.95)$$

donde $\eta_0 = 1$ y los demás coeficientes η_i se encuentran a partir de la propiedad de ortogonalidad siguiente:

$$\int_0^1 x^\delta (1-x)^\gamma P_j(x) P_N(x) dx = 0, \quad j=0, 1, \dots, N-1 \quad (2.96)$$

A los polinomios definidos por (2.96) se les denomina polinomios de Jacobi. Una forma más conveniente de (2.96) es:

$$\int_0^1 x^\delta (1-x)^\gamma \cdot x^j \cdot P_N(x) dx = 0, \quad j=0, 1, \dots, N-1 \quad (2.97)$$

Puede demostrarse a partir de ésta integral, que se genera el siguiente conjunto de ecuaciones lineales en η_i :

$$\overline{M} \overline{\eta} = \overline{0} \quad (2.98)$$

donde las barras superiores indican notación matricial.
Los elementos de la matriz \overline{M} están dados por:

$$M_{i,j} = \frac{\Gamma(\delta+1+i+j) \cdot \Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(\gamma+\delta+2+i+j)} \cdot (-1)^{N-i} \quad (2.99)$$

$i=0,1,\dots,N \quad , \quad j=0,1,\dots,N-1$

puesto que:

$$\int_0^1 x^m (1-x)^n dx = \frac{\Gamma(m+1) \cdot \Gamma(n+1)}{\Gamma(m+n+2)} \quad (2.100)$$

en particular, para $\gamma = \delta = 0$, se obtiene la siguiente relación característica de los polinomios de Legendre:

$$M_{i,j} = \frac{\Gamma(i+j+1) \cdot \Gamma(1)}{\Gamma(i+j+2)} \cdot (-1)^{N-i} = \frac{(-1)^{N-i}}{i+j+1} \quad (2.101)$$

si por ejemplo $N=2$; $i=0,1,2$ y $j=0,1$. Con lo cual la matriz (2.98) puede escribirse en forma explícita como:

$$\overline{M} \overline{\eta} = \begin{bmatrix} 1 & -1/2 & 1/3 \\ 1/2 & -1/3 & 1/4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta_0 \\ \eta_1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} = \overline{0} \quad (2.102)$$

como $\eta_0 = 1$, esto se reduce a:

$$\begin{bmatrix} -1/2 & 1/3 \\ -1/3 & 1/4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ -1/2 \end{bmatrix} \quad (2.103)$$

de aquí que $\eta_1 = \eta_2 = 6$, y entonces:

$$P_2^{(0,0)}(x) = \sum_{i=0}^{N=2} (-1)^{N-i} \eta_i x^i = 6x^2 - 6x + 1 \quad (2.104)$$

Otro método para generar los polinomios de Legendre es la conocida fórmula de Rodrigues:

$$P_N^{(\gamma, \delta)}(x)(1-x)^\gamma x^\delta = \frac{(-1)^N \Gamma(\delta+1)}{\Gamma(N+\delta+1)} \cdot \frac{d^N}{dx^N} [(1-x)^{N+\gamma} x^{N+\delta}] \quad (2.105)$$

Tomando nuevamente como ejemplo el polinomio de Legendre con $N=2$, la aplicación de la fórmula de Rodríguez conduce a:

$$P_2^{(0,0)}(x) = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} [(1-x^2)x^2] = 6x^2 - 6x + 1 \quad (2.106)$$

ecuación que es idéntica a la (2.104)

Conviene, sin embargo, señalar que la fórmula de Rodríguez resulta poco útil como para generar en una computadora en forma automática los polinomios de Legendre. Con ese objetivo, ha sido propuesto por Villadsen un esquema computacional más eficiente que permite generar dichos polinomios, así como efectuar el cálculo de sus raíces (puntos de colocación). Las subrutinas apropiadas para hacer esto pueden consultarse en el libro original de Villadsen y Michelsen (ref. 60)

Supongamos ahora que se desea efectuar la discretización de ecuaciones como la que describe el fenómeno de difusión en Electroquímica:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X^2} = \frac{\partial F}{\partial T} \quad (2.107)$$

donde F es una concentración fraccional (adimensional) y X y T son las variables adimensionales de espacio y tiempo.

Puede proponerse una función prueba para F del tipo:

$$F_p = \sum_{j=1}^{n+2} \alpha_j(T) \cdot X^{j-1} \quad (2.108)$$

donde los $n+2$ términos en el índice superior de la suma provienen del hecho de que $X=0$ y $X=1$ también son raíces del polinomio.

En términos de los X_i puntos de colocación, la ecuación (2.108) se convierte en :

$$F(X_i, T) = \sum_{j=1}^{n+2} \alpha_j(T) \cdot X_i^{j-1}, \quad i=1, 2, \dots, n+2 \quad (2.109)$$

Esta ecuación es de hecho un conjunto de $n+2$ ecuaciones simultáneas, siendo las variables desconocidas F y α .

Whiting y Carr (ref.61) propusieron la siguiente representación en forma matricial de la ecuación (2.109)

$$\overline{FCTD} = \overline{\alpha} \cdot \overline{Q} \quad (2.110)$$

para X_i fijos, donde los elementos de la matriz \overline{Q} vienen dados por:

$$Q_{i,j} = X_i^{j-1} \quad (2.111)$$

Derivando (2.109) con respecto a X :

$$\frac{d}{dX} [F(X,T)] = \sum_{j=1}^{n+2} \alpha_j(T) \cdot \frac{dX^{j-1}}{dX} \quad (2.112)$$

o en general:

$$\frac{d^{(k)}}{dX^{(k)}} F(X,T) = \sum_{j=1}^{n+2} \alpha_j(T) \frac{d^{(k)} X^{j-1}}{dX^{(k)}} \quad (2.113)$$

En los puntos de colocación X_i , se tiene que:

$$\left. \frac{d^{(k)}}{dX^{(k)}} F \right|_{x=X_i} = \sum_{j=1}^{n+2} \alpha_j(T) \cdot \left. \frac{d^{(k)} X^{j-1}}{dX^{(k)}} \right|_{x=X_i} \quad (2.114)$$

$i=1, 2, \dots, n+2$

Lo anterior también puede representarse en notación matricial. Específicamente para $k=1$ y $k=2$:

$$\overline{\frac{dFCTD}{dX}} = \overline{\alpha(T)} \cdot \overline{C} \quad (2.115)$$

y

$$\overline{\frac{d^2 FCTD}{dX^2}} = \overline{\alpha(T)} \cdot \overline{D} \quad (2.116)$$

siendo:

$$C_{i,j} = \frac{dX_i^{j-1}}{dX} \quad (2.117)$$

y

$$D_{i,j} = \frac{d^2 X_i^{j-1}}{dX^2} \quad (2.118)$$

puesto que lo que se desea conocer son los parámetros indeterminados $\alpha_j(T)$, se observa de (2.110) que:

$$\overline{\alpha(T)} = \overline{Q}^{-1} \overline{FCTD} \quad (2.119)$$

de modo que:

$$\frac{d\overline{FCTD}}{dX} = \overline{Q}^{-1} \overline{FCTD} \cdot \overline{C} \quad (2.120)$$

y

$$\frac{d^2 \overline{FCTD}}{dX^2} = \overline{Q}^{-1} \overline{FCTD} \cdot \overline{D} \quad (2.121)$$

o bien:

$$\frac{d\overline{FCTD}}{dX} = \overline{A} \overline{FCTD} \quad (2.122)$$

y

$$\frac{d^2 \overline{FCTD}}{dX^2} = \overline{B} \overline{FCTD} \quad (2.123)$$

donde:

$$\overline{A} = \overline{C} \overline{Q}^{-1} \quad \text{y} \quad \overline{B} = \overline{D} \overline{Q}^{-1} \quad (2.124a, b)$$

de manera que para un punto de colocación X_i , se obtiene:

$$\left. \frac{d\overline{FCTD}}{dX} \right|_{X_i} = \sum_{j=1}^{n+2} A_{i,j} \overline{FCX}_j(T) \quad (2.125)$$

$$\left. \frac{d^2 \overline{FCTD}}{dX^2} \right|_{X_i} = \sum_{j=1}^{n+2} B_{i,j} \overline{FCX}_j(T) \quad (2.126)$$

esta última ecuación puede ser sustituida en la ecuación original de difusión (2.107), así:

$$\frac{dF}{dT} \Big|_{x = x_i} = \sum_{j=1}^{n+2} B_{i,j} F(x_j, T) \quad (2.127)$$

Con esto, se demuestra que la ecuación de difusión (2.107) puede ser reducida a un sistema de $n+2$ ecuaciones diferenciales simultáneas de primer orden. La integración de (2.127) puede efectuarse por el método que más convenga al investigador interesado. Pons (ref.50) propone la utilización del Método de Calliaud y Padmanabhan (ref.13). En la monografía de Pons, se trata la discretización de ecuaciones más complejas que la ecuación simple de difusión, presentando incluso el listado de algunas subrutinas en FORTRAN útiles en la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales como (2.127). Desafortunadamente, la forma impresa de dichas subrutinas viene truncada (del lado derecho) en la citada monografía, por lo que se recomienda (para trabajos posteriores) recurrir a las subrutinas originales de Villadsen (ref.60).

Otra opción, por supuesto, consistiría en recurrir al "software" de utilería con el que se cuente en un sistema de cómputo específico.

CAPITULO III

ASPECTOS BASICOS DE LA TECNICA DE CRONOAMPEROMETRIA EN RELACION CON EL ESTABLECIMIENTO DE CONDICIONES INICIALES Y A LA FRONTERA PARA LA SIMULACION DIGITAL DE PROBLEMAS DE CINETICA-ELECTROQUIMICA.

3.0 Introducción

Ya en el capítulo 1 se enfatizó el hecho de que es precisamente el manejo de las condiciones iniciales y a la frontera lo que distingue específicamente la aplicación del MDF en Electroquímica con respecto a otras áreas de la ciencia.

El establecimiento de las condiciones iniciales ($a t \leq 0$) es independiente de la técnica electroquímica utilizada, puesto que a $t \leq 0$ aún no se ha aplicado ninguna perturbación al sistema. Sin embargo, sí depende de la química del sistema, esto es: del número de especies químicas, de la concentración de dichas especies (lo cual puede involucrar el equilibrio químico de las especies) y de la adsorción.

Las condiciones a la frontera sí dependen de la técnica electroquímica considerada, que en el caso de ésta tesis es la de la Cronoamperometría. El establecimiento de dichas condiciones también depende de la Química del Sistema en lo referente a la electroactividad de las especies, con lo cual puede ser aplicable la ecuación de Nernst u otra ecuación más completa que considere la dinámica del fenómeno de transferencia de carga (ver ec. 3.112)

La adsorción es otro factor que también puede afectar el establecimiento de las condiciones a la frontera.

3.1 Aspectos básicos de la técnica de la Cronoamperometría.

Para poder establecer las condiciones a la frontera en

Cronoamperometría, es conveniente recordar algunos de los aspectos básicos de ésta técnica transiente en Electroquímica.

Lo que usualmente se obtiene en Cronoamperometría son curvas de corriente .vs. tiempo resultantes de imponer un programa de pulsos de potencial a un electrodo. En un arreglo esquemático para experimentos a potencial controlado como el de la fig. 3.1, puede observarse que el potencióstato tiene control sobre el voltaje existente entre el par electrodo de trabajo-contraelectrodo, de modo que se ajusta este voltaje en forma tal que se mantenga la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, en concordancia con un programa de imposición de potenciales suministrado por un generador de funciones.

De hecho la variable experimental que se observa en la práctica es la corriente $i(t)$.

Supóngase que el tipo de perturbación aplicada es básicamente un pulso simple de potencial como el mostrado en la fig.3.2, y que la solución-muestra es no-agitada, de manera que sea la difusión el factor que gobierne el transporte de reactivos y productos de la reacción en el electrodo:



Con referencia a la misma figura 3.2, se supondrá que E_1 esta en una región de potencial en la que no ocurren procesos faradaicos, esto es, no ocurren reacciones de transferencia de carga, puesto que en dicha región tales reacciones son desfavorables desde el punto de vista termodinámico o cinético. Por otro lado, se considerará que E_2 corresponde a un potencial tal que la ecuación (3.1) se efectúa con una cinética tan rápida ($k_f \rightarrow \infty$) que prácticamente C_{ox} en la superficie del electrodo es casi cero. E_2 estará entonces en la denominada región limitada por transferencia de masa. El perfil de concentración resultante se muestra en la fig. 3.3. Es importante hacer notar que es precisamente el conocimiento de la pendiente de este perfil de concentración en $x=0$, esto es, $(\partial C_{ox}/\partial x)_{x=0}$, el que hace factible calcular la curva cronoamperométrica $i = i(t)$ en la región limitada por transferencia de masa. La forma de dicha

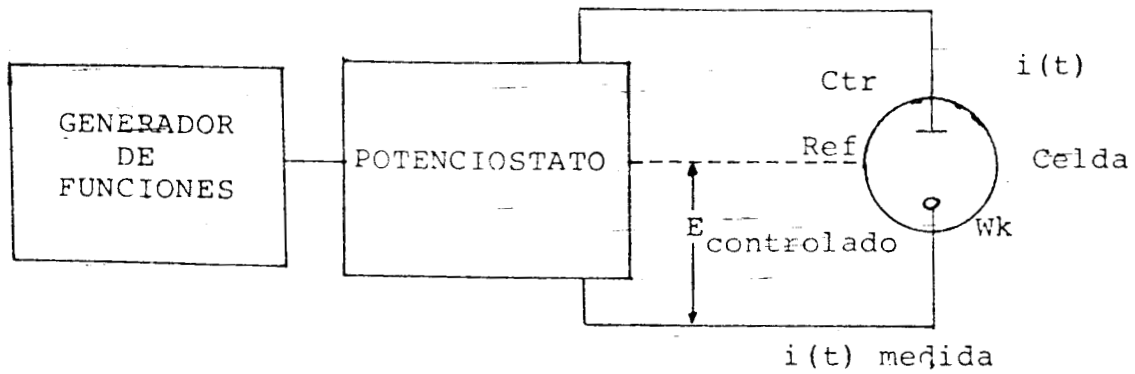


FIG.3.1 ARREGLO EXPERIMENTAL ESQUEMATICO PARA LA TECNICA CRONOAMPEROMETRICA.

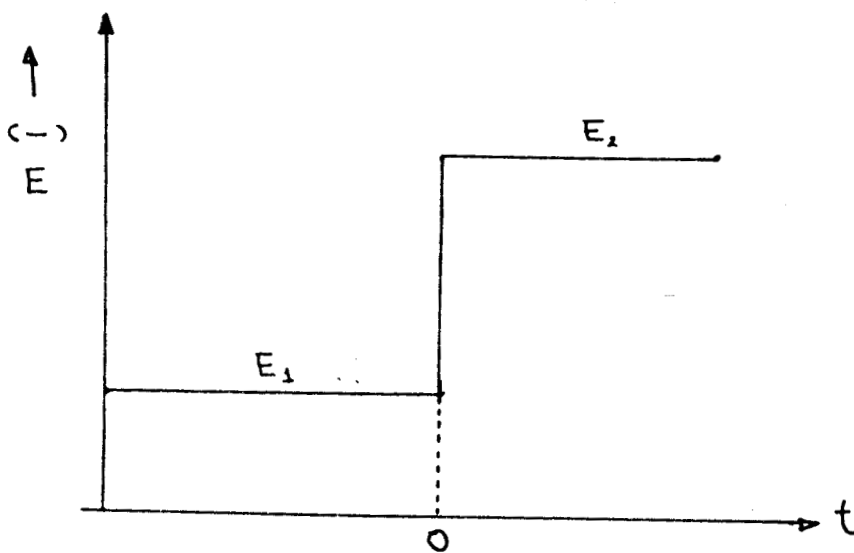


FIG.3.2 PROGRAMA DE PULSOS DE POTENCIAL.

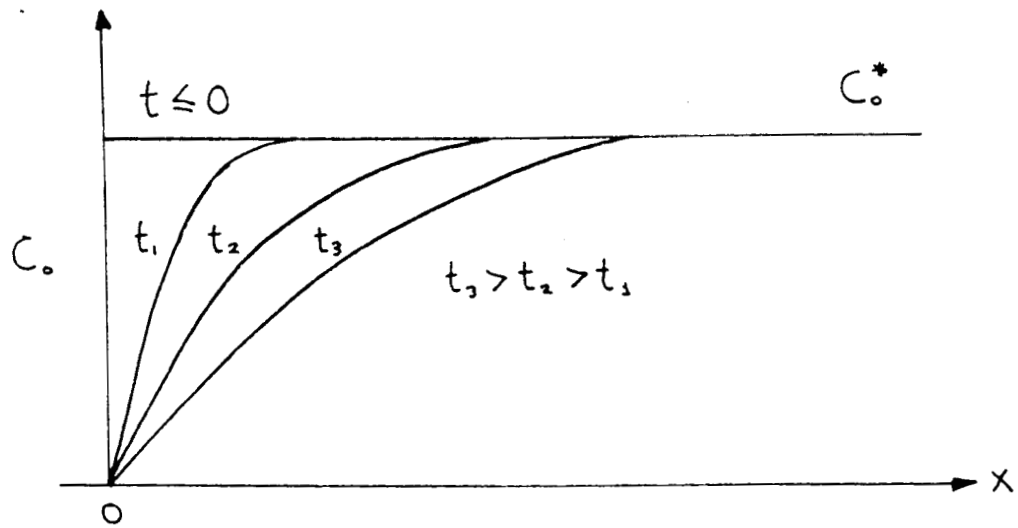


FIG. 3.3 PERFIL DE CONCENTRACION

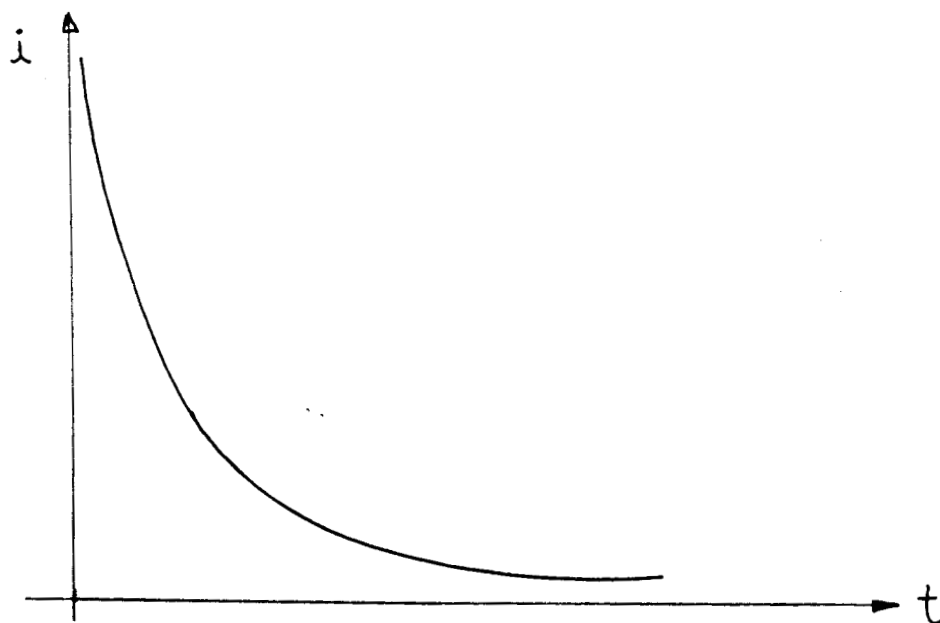


FIG. 3.4 CURVA CRONOAMPEROMETRICA

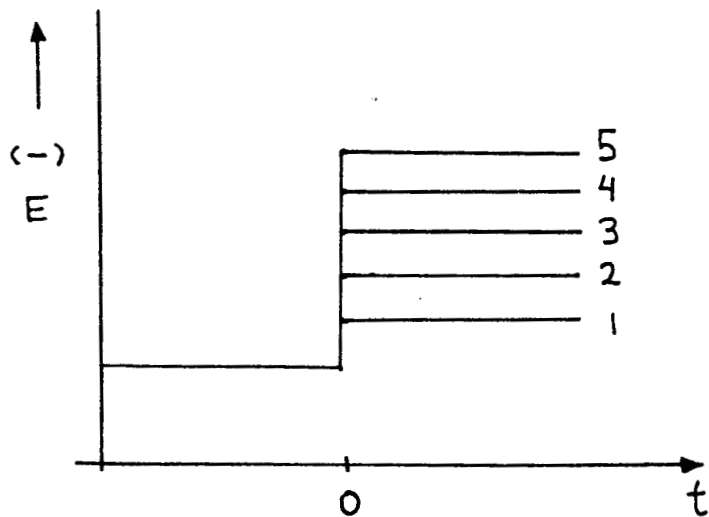


FIG. 3.5 PROGRAMA DE PULSOS DE POTENCIAL

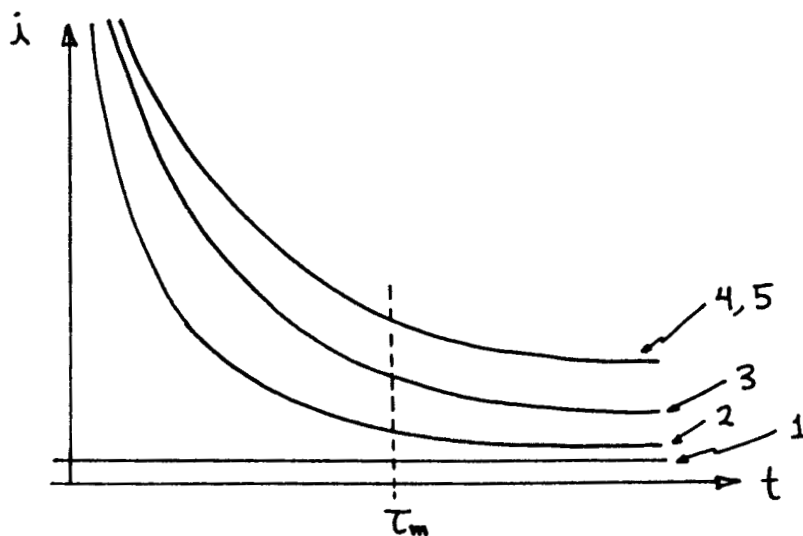


FIG. 3.6 CURVAS CRONOAMPEROMETRICAS.

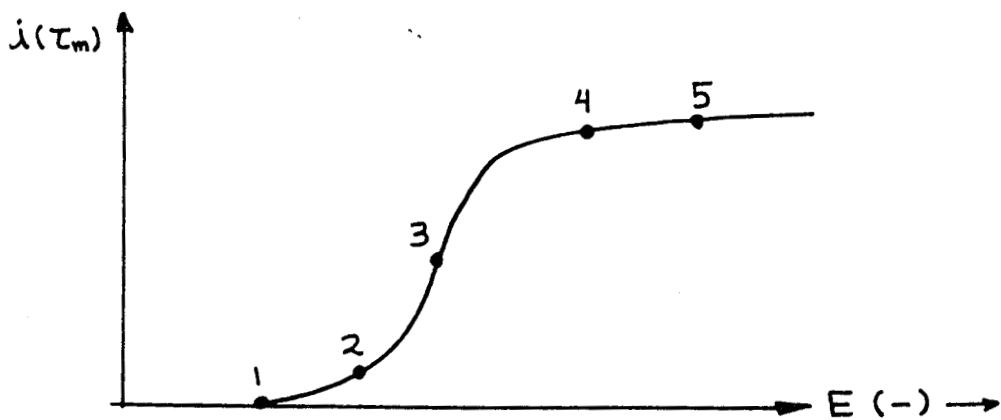


FIG. 3.7 VOLTAMPEROGRAMA OBTENIDO A PARTIR DE CURVAS CRONOAMPEROMETRICAS A VARIOS TIEMPOS DE MUESTREO.

curva puede verse en la fig. 3.4

De hecho el mismo experimento de pulso de potencial descrito anteriormente puede efectuarse en la forma de un conjunto de experimentos en serie tales que entre cada experimento la solución sea agitada, de modo que las condiciones iniciales sigan siendo siempre las mismas. Aquí de nuevo, es conveniente seleccionar un potencial inicial (anterior al pulso) tal que no ocurran reacciones de transferencia de carga. En la fig. 3.5 se muestra una programa de pulsos de potencial con las siguientes características:

-El experimento 1 involucra un salto de potencial en el cual la especie Ox aún no es electroactiva.

-Los experimentos 2 y 3 involucran potenciales tales que se lleva a cabo la reacción $Ox + ne \longrightarrow Red$. Sin embargo, el potencial involucrado en dichos experimentos aún no es lo suficientemente grande como para que la concentración superficial de Ox se reduzca a cero.

- Y finalmente, los experimentos 4 y 5 involucran pulsos de potencial correspondientes a la región limitada por transferencia de masa.

Los cronoamperogramas correspondientes y los voltamperogramas asociados para un determinado tiempo de muestreo τ_m pueden verse en las figuras 3.6 y 3.7 (mayores detalles sobre este tipo de experimento pueden encontrarse en la ref.6)

A nivel ilustrativo y sólo para mostrar la utilidad de este tipo de técnica se reproducen aquí algunas de las curvas obtenidas en el laboratorio de Electroquímica de la UAM-I (ref.58) para la reacción:



donde Fe(III) esta en la forma de $FeCl_3 \cdot 6H_2O, 1.2 \times 10^{-3} M$, teniéndose como electrolito soporte ácido clorhídrico 0.1M.

La fig. 3.8 muestra los cronoamperogramas (curvas $i = i(t)$) obtenidos para dicho sistema bajo el programa de pulsos

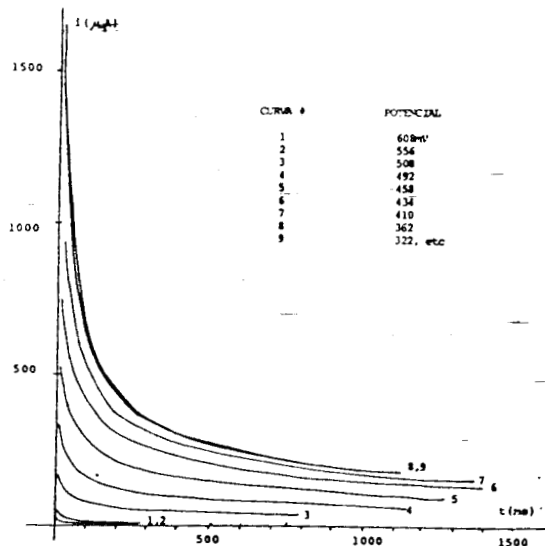


FIG.3.8 CURVA CRONOAMPEROMETRICA PARA EL SISTEMA Fe(III)/Fe(II) EN PRESENCIA DE IONES CLORURO.

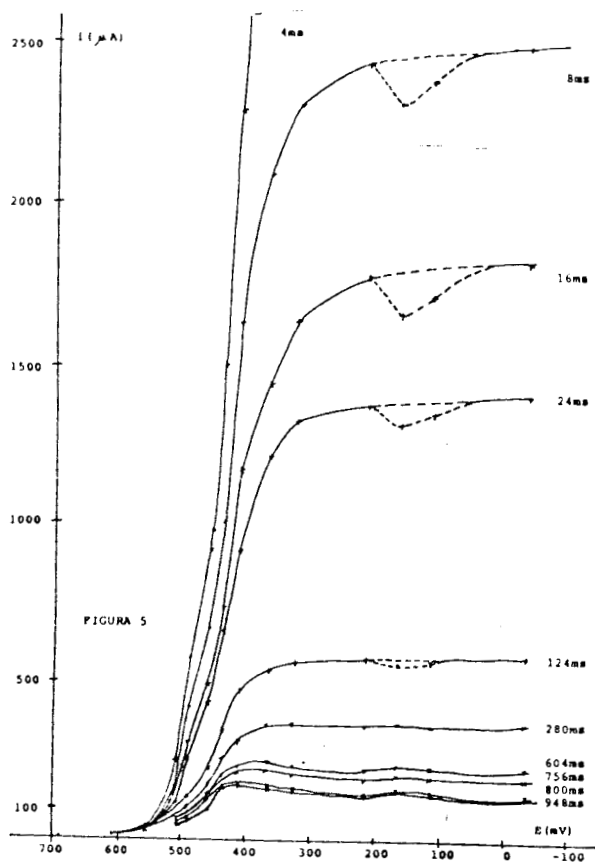


FIG.3.9 VOLTAMPEROGRAMA OBTENIDO A VARIOS TIEMPOS DE MUESTREO τ_m A PARTIR DE LAS CURVAS CRONOAMPEROMETRICAS DE LA FIG.3.8 PARA EL SISTEMA Fe(III)/Fe(II) EN PRESENCIA DE IONES CLORURO.

seleccionado. Se observa que al inicio del pulso se tiene una variación brusca de la corriente, después de lo cual i comienza a disminuir con una tendencia a valores bajos para tiempos altos. La variación tan pronunciada en las curvas $i = f(t)$ que se ve al inicio de la perturbación es debida al proceso casi-instantáneo durante el cual se carga la doble capa (pag. 210, ref. 8). El trazado de las curvas $i = f(E)$ para el sistema Fe(III)/Fe(II) a varios tiempos de muestreo τ_m se ilustra en la fig. 3.9.

Es interesante hacer notar que la técnica de la Cronoamperometría permite obtener curvas $i = f(E)$ del tipo régimen de difusión estacionario a partir de curvas en régimen de difusión no estacionario, vía el experimento de pulsos de potencial seriados. En particular, en la curva de la fig. 3.9 se observa una anomalía que se presenta en la forma de una disminución de la corriente en el intervalo de potencial que va de 200mV a 50 mV, la cual se hace menos perceptible conforme aumenta el tiempo de muestreo. Este tipo de desviaciones en la corriente puede ser debido a procesos de adsorción en el electrodo (ref. 10). Sin embargo, en el experimento para el sistema Fe(III)/Fe(II) realizado en el lab. de Electroquímica de la UAM-I, no se efectuó otro tipo de análisis que permitiera obtener suficientes argumentos como para poder verificar dicha suposición.

Los datos obtenidos a partir de las curvas $i = i(t)$ pueden ser aprovechables para generar otro tipo de curvas de las que se puede extraer información cinética y de transferencia de masa. Es común trazar curvas del tipo i vs. $t^{-1/2}$ (ver fig. 3.10), en especial para sistemas electroquímicos que cumplen con la ecuación de Cottrell:

$$i = \frac{nFA D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.3)$$

ésta ecuación es válida únicamente para electrodos planos y para pulsos de potencial correspondientes al gradiente máximo de concentración. Curvas como la de la fig. 3.10 permiten el cálculo del coeficiente de difusión D_{Ox} por medio de la pendiente de

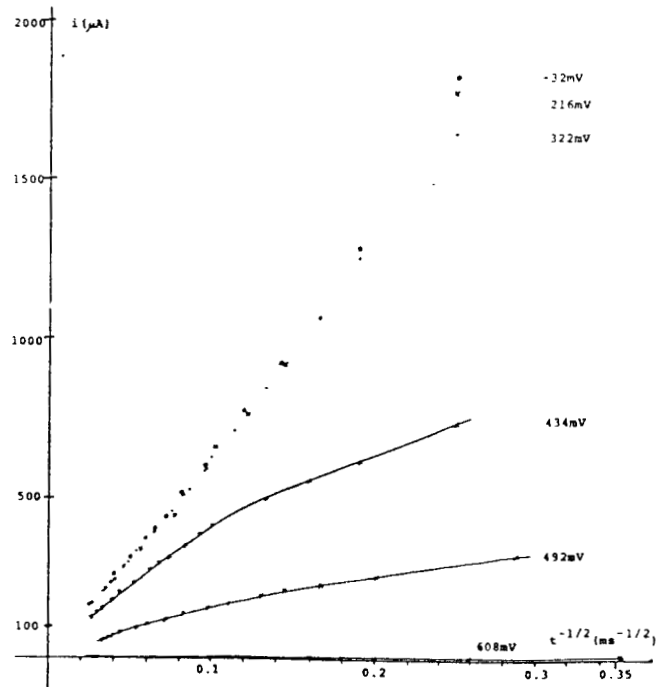


FIG.3.10 CURVAS CORRIENTE I .VS. T A VARIOS PULSOS DE POTENCIAL PARA EL SISTEMA Fe(III)/Fe(II) EN PRESENCIA DE IONES CLORURO.

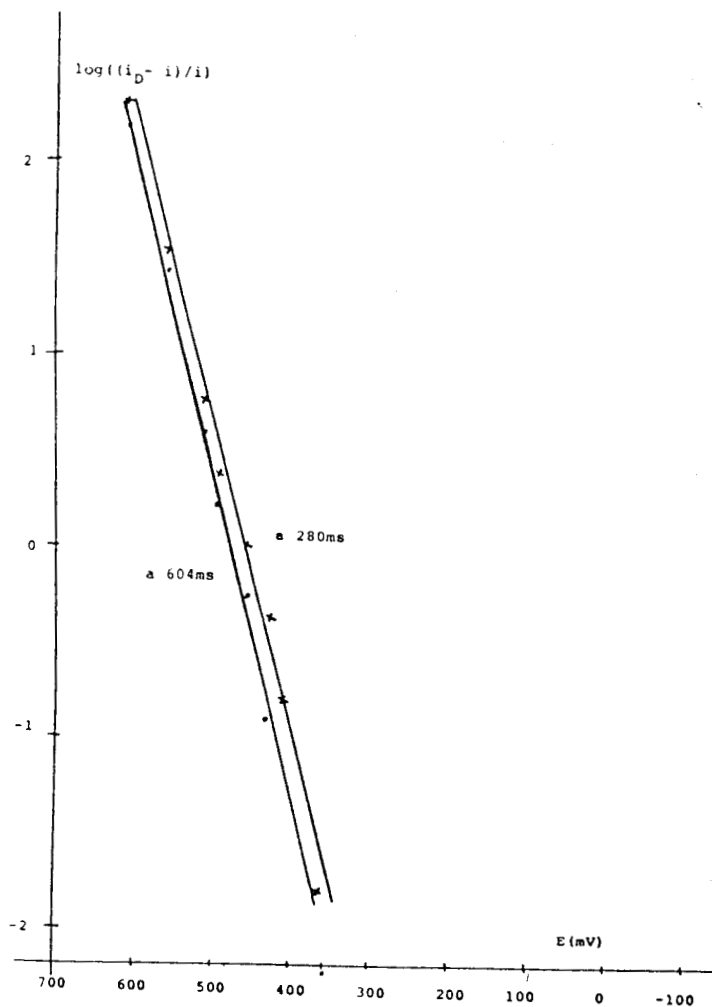


FIG.3.11 GRAFICA DE LA ECUACION DE HEYROVSKY-ILKOVIC.

la(s) recta(s) obtenida(s) cuando se observa un comportamiento lineal. Esto no es posible en regiones de potencial en donde se observan desviaciones al comportamiento lineal debidas al hecho de que el proceso de transferencia de carga entra en competencia con los procesos difusionales en la contribución a la corriente total. Un ejemplo de dichas desviaciones se muestra en la fig. 3.10, obtenida experimentalmente para el sistema Fe(III)/Fe(II) en el lab. de Electroquímica de la UAM-I (ref.58).

-Otro tipo de curva que puede generarse a partir del experimento de pulsos de potencial seriados, es la de $\log(i_d - i)$.vs. E donde i_d representa la corriente límite de difusión para la curva $i = f(E)$ considerada. EL método se basa esencialmente en la ecuación de Heyrovsky-Ilkovič para la onda de reducción en régimen de difusión estacionario para un sistema rápido:

$$E = E_{1/2} + (0.06/n)\log((i_d - i)/i) \quad (3.4)$$

La curva experimental correspondiente al sistema Fe(III)/Fe(II) se muestra en la fig. 3.11 (el potencial de media onda obtenido para dicha curva fue $E_{1/2} = 471\text{mV/ESC}$ y el número de electrones transferidos $n = 1.027 \cong 1$, como era de esperarse)

- Además de las curvas anteriores, también es posible obtener información sobre los parámetros cinéticos de la reacción, tales como: i_0 = la corriente de intercambio y α = el coeficiente de transferencia de carga, por medio de la conocida curva de Tafel (ref.9,6) que es esencialmente un gráfico de $\log |i|$.vs. η , siendo $\eta = E - E_{eq}$ el sobrepotencial (ver fig. 3.12)

De lo anterior puede uno darse cuenta que la técnica de la Cronoamperometría permite generar a partir del Cronoamperograma $i=i(t)$, todo un conjunto de curvas auxiliares que permiten diagnosticar varias de las características del sistema bajo estudio. Por supuesto las "curvas auxiliares" obtenidas a partir de $i=i(t)$ que se discutieron anteriormente son sólo algunas de las más importantes. Uno puede en principio, proponer varias

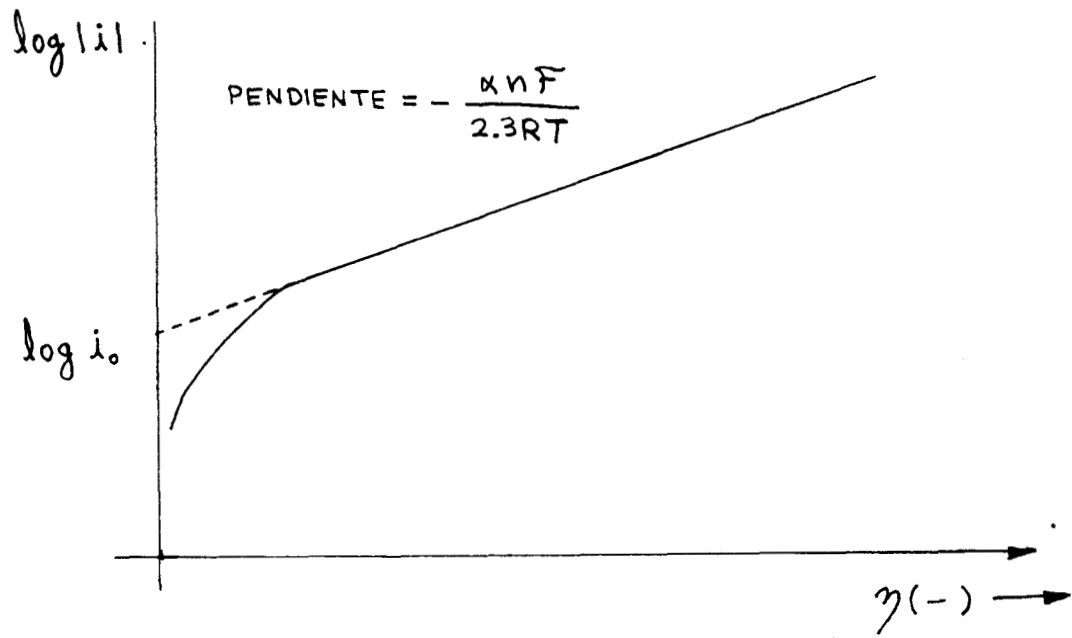


FIG. 3.12 CURVA DE TAFEL

alternativas para la generación de "curvas auxiliares" que uno sospeche que pueden ser útiles en el estudio de un mecanismo considerado.

La simulación digital de cronoamperogramas, es pues, sólo el primer paso, pero el más importante, dado que si se logra obtener el "cronoamperograma simulado", la etapa subsecuente de generar "curvas auxiliares simuladas" —comparables a las experimentales— será más viable. La cuestión del ajuste de curvas analíticas y/o simuladas por computadora en relación con las experimentales en Cronoamperometría es un tema de actualidad y que ha sido aplicado (ref. 43) para su uso en la interpretación cinética de datos obtenidos en experimentos con pulso de potencial.

3.2 Cálculo de la corriente de difusión.

El cálculo de la corriente de difusión esta directamente relacionado con el hecho de que existe un flujo de materia (p.ej. en moles/s*cm²) como resultado de un gradiente de concentración que es normal a la interfase electrodo/electrolito.

$$J = \frac{dn/dt}{A} = \frac{f}{A} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.5)$$

La corriente eléctrica i es entonces igual al flujo J , multiplicado por el número de electrones transferidos por cada molécula o ión y por la constante de Faraday:

$$i = n f A D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = - n f A J_{Ox}(x=0) \quad (3.6)$$

lo cual es válido para el proceso de reducción siguiente: $Ox + ne \rightarrow Red$. Se observa, que puesto que, f y A son constantes y dado que $(\partial C_{Ox} / \partial x)_{x=0}$ y $J_{Ox}(x=0)$ son directamente proporcionales al valor de la corriente i ; tanto el gradiente de concentración en la superficie del electrodo ($x=0$) como el flujo $J_{Ox}(x=0)$ pueden ser utilizados como sinónimos de i para efectos de simulación. En lo que sigue, se denominara g , al gradiente de

concentración :

$$g = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.7)$$

y G a su análogo adimensional:

$$G = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_0 \quad (3.8)$$

donde F es una concentración fraccional = C/C^* , y X la distancia adimensional al electrodo definida por:

$$X = x/\delta \quad (3.9)$$

donde δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst definido por:

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \quad (3.10)$$

o en forma conveniente (ref.12) como:

$$\delta' = \sqrt{D \tau} \quad (3.11)$$

siendo τ el tiempo que dura el experimento, con lo cual también es posible definir un tiempo adimensional dado por:

$$T = t/\tau \quad (3.12)$$

3.2.1 Aproximación bipuntual para el cálculo digital de la corriente de difusión.

Combinando las ecuaciones (3.6) y (3.7) de la sección anterior se concluye que:

$$i = nFA D g = nFA D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.13)$$

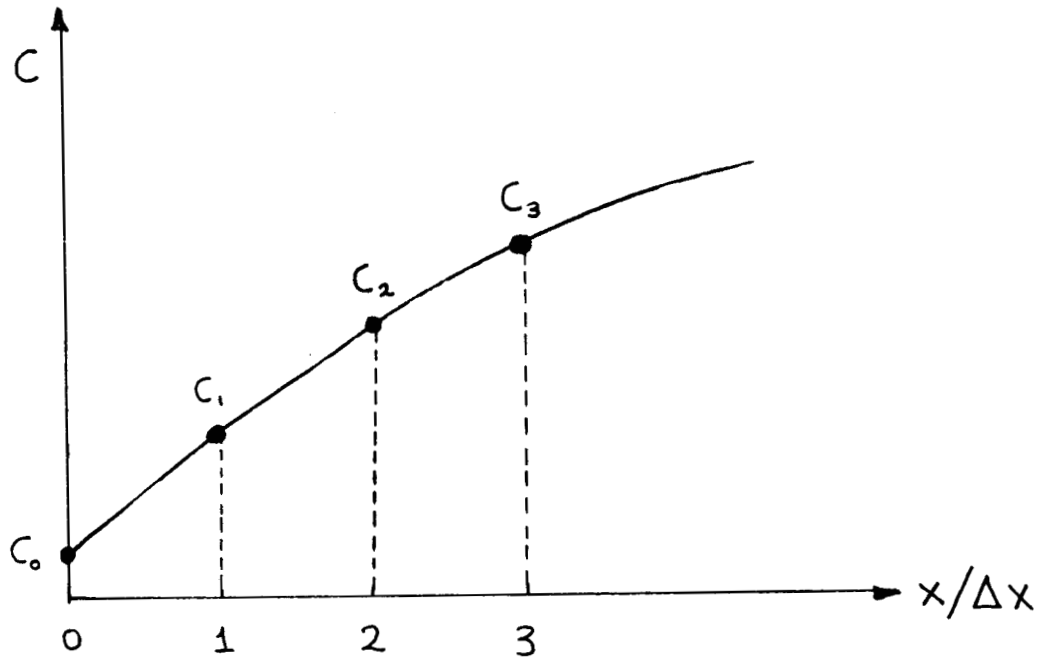


FIG. 3.13 PERFIL DE CONCENTRACIÓN PARA EL METODO PUNTUAL

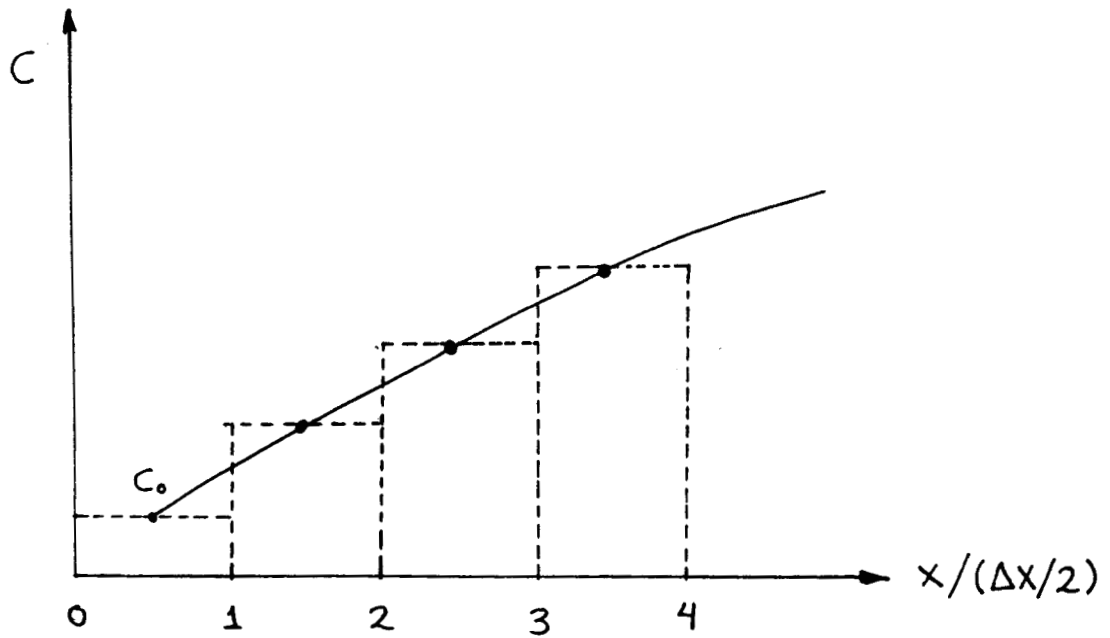


FIG. 3.14 PERFIL DE CONCENTRACIÓN PARA EL METODO DE LA CAJA.

puesto que n, \mathcal{F}, A y D son constantes, resulta conveniente utilizar el gradiente de concentración g , en vez de i directamente, dado que las curvas g .vs. t deberán ser similares (en su forma) a las curvas i .vs. t (excepto por el factor $n\mathcal{F}AD$).

Para poder calcular g habrá que hacer referencia a la fig. 3.13 que es válida para el "método puntual" del capítulo 1. Recordando la fórmula para calcular la derivada hacia adelante (ec.(1.45)) y despreciando términos de orden superior en la expansión en serie de Taylor, se obtiene para g :

$$g = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \approx \frac{1}{\Delta x} (C_1 - C_0) \quad (3.14)$$

expresión que es válida únicamente para el Método Puntual y que es conocida como aproximación simple o bipuntual para el cálculo digital de la corriente de difusión.

La expresión correspondiente al Método de la Caja se obtiene del análisis de la fig. 3.14, donde C_0 se considera localizado en $\frac{1}{2}\Delta x$; esto es, en el centro de cada caja. En este caso g , queda:

$$g \approx \frac{(C_1 - C_0)}{2/\Delta x} = \frac{2}{\Delta x} (C_1 - C_0) \quad (3.15)$$

3.2.2 Aproximación N-puntual para el cálculo digital de la corriente de difusión.

En la sección anterior se obtuvo una expresión bipuntual que permite calcular el gradiente de concentración g en términos de dos puntos: específicamente C_0 y C_1 . Puesto que la expresión bipuntual surge de cortar la serie de Taylor (ec.(1.45)) hasta términos de orden superior a la primera derivada, no hay ninguna razón por la cual uno no pueda considerar términos de orden superior en dicha expansión para obtener expresiones N-puntuales que permitan el cálculo de g . Con este fin, es factible escribir para cada C_i ($i=1, \dots$) la serie de Taylor alrededor de C_0 , definiendo por simplicidad:

$$f' = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right), \quad f'' = \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right), \quad \text{etc.} \quad (3.16)$$

De modo que:

$$C_1 = C_0 + \Delta x f' + \frac{(\Delta x)^2}{2!} f'' + \frac{(\Delta x)^3}{3!} f''' + \dots$$

$$C_2 = C_0 + 2\Delta x f' + \frac{4(\Delta x)^2}{2!} f'' + \frac{8(\Delta x)^3}{3!} f''' + \dots$$

.....

$$C_k = C_0 + k\Delta x f' + \frac{k^2(\Delta x)^2}{2!} f'' + \frac{k^3(\Delta x)^3}{3!} f''' + \dots$$

.....

$$(3.17)$$

Con lo anterior, es fácil volver a deducir la fórmula bipuntual para g , haciendo:

$$C_1 \approx C_0 + \Delta x f' = C_0 + \Delta x \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0$$

de donde :

$$g_2 = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0 = \frac{1}{\Delta x} (C_1 - C_0) \quad (3.15)$$

que es idéntica a la ec. (3.14). El subíndice en g_2 , indica que sólo se ha tomado en cuenta la primera derivada de la expansión en series de Taylor, obteniéndose con ello una fórmula de dos puntos.

Para generar una expresión de 3 puntos para g , se consideran las expresiones en series (ec. 3.17) para C_1 y C_2 y se cortan en las expansiones respectivas los términos en $(\Delta x)^3$. Luego se resuelve para f' eliminando f'' de las dos ecuaciones siguientes:

$$C_1 = C_0 + \Delta x f' + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 f'' \quad (3.19a)$$

$$C_2 = C_0 + 2\Delta x f' + 2(\Delta x)^2 f'' \quad (3.19b)$$

con lo cual:

$$f'' = \frac{2}{(\Delta x)^2} (C_1 - C_0 - \Delta x f') = \frac{1}{2(\Delta x)^2} (C_2 - C_0 - 2\Delta x f') \quad (3.20)$$

despejando f' de (3.20) se llega a :

$$g_3 \approx \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \approx \frac{1}{2\Delta x} [-3C_0 + 4C_1 - C_2] \quad (3.21)$$

en ésta fórmula de tres puntos (C_0, C_1 y C_2) se considera que el subíndice en g_3 indica que se ha tomado en cuenta hasta la segunda derivada (f'') en la estimación del gradiente de concentración g .

Para fórmulas de 4 o más puntos para estimar g_n , podría seguirse el mismo procedimiento algebraico que se llevó a cabo para la fórmula de tres puntos. Sin embargo, resulta más eficiente y menos tedioso un método propuesto por Brietz (ref.12) basado en el uso de polinomios, en el cual se representan los primeros n puntos C_0, C_1, \dots, C_{n-1} por medio de un polinomio de orden $(n-1)$ en $C(x)$, así:

$$C(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_{n-1} x^{n-1} \quad (3.22)$$

En particular para el esquema de dos puntos, solo se utilizan 2 términos (en a_0 y a_1) sustituyendo primero $C = C_0$ y luego C_1 :

$$C_0 = C(x=0) = C(0) = a_0 + a_1 * 0 = a_0 \quad (3.23)$$

$$C_1 = C(x=\Delta x) = C(\Delta x) = a_0 + a_1 \Delta x = C_0 + a_1 \Delta x \quad (3.24)$$

de ahí que:

$$a_1 = \left[\frac{C_1 - C_0}{\Delta x} \right] \quad (3.25)$$

derivando $C(x)$ de la ec.(3.22) se obtiene:

$$\frac{dC(x)}{dx} = a_1 + 2a_2 x + \dots + a_{n-1} (n-1)x^{n-2} \quad (3.26)$$

y es claro que:

$$\frac{dC(x=0)}{dx} = a_1 = g_2 = \left[\frac{C_1 - C_0}{\Delta x} \right] \quad (3.27)$$

Brietz, obtiene una fórmula general para g_n en términos de ciertas constantes a_n y $b_{n,i}$ convenientemente definidas de modo que:

$$g_n = \frac{1}{a_n \Delta x} \sum_{i=0}^{n-1} b_{n,i} C_i \quad (3.28)$$

Aunque Brietz prefiere utilizar (3.28) en conjunto con valores tabulados de a_n y $b_{n,i}$ (ver ref. 11,12), aquí será de más utilidad contar directamente con las expresiones de g_n hasta $n=7$:

$$g_{n=2} = \frac{1}{2\Delta x} (-3C_0 + 4C_1 - C_2) \quad (3.29a)$$

$$g_{n=3} = \frac{1}{6\Delta x} (-11C_0 + 18C_1 - 9C_2 + 2C_3) \quad (3.29b)$$

$$g_{n=4} = \frac{1}{12\Delta x} (-25C_0 + 48C_1 - 36C_2 + 16C_3 - 3C_4) \quad (3.29c)$$

$$g_{n=5} = \frac{1}{60\Delta x} (-137C_0 + 300C_1 - 300C_2 + 200C_3 - 75C_4 + 12C_5) \quad (3.29d)$$

$$g_{n=6} = \frac{1}{60\Delta x} (-147C_0 + 360C_1 - 450C_2 + 400C_3 - 225C_4 + 72C_5 - 10C_6) \quad (3.29e)$$

Las expresiones anteriores son válidas únicamente para el Método Puntual. Para el Método de la Caja, donde C_0, C_1, C_2, \dots están localizados en $0, \Delta x/2, 3\Delta x/2, \dots$ etc. (ver fig. 3.14), la expansión en series de Taylor es la siguiente:

$$C_1 = C_0 + \frac{1}{2}\Delta x f' + \frac{((1/2)\Delta x)^2}{2!} f'' + \frac{((1/2)\Delta x)^3}{3!} f''' + \dots$$

$$C_k = C_0 + (k-1/2)\Delta x f' + \frac{(k-1/2)^2 (\Delta x)^2}{2!} f'' + \frac{(k-1/2)^3 (\Delta x)^3}{3!} f''' + \dots \quad (3.30)$$

Las expresiones correspondientes para el Método de la Caja con $n=2, 3, 4$ y 5 son:

$$g_{n=2} = \frac{2}{\Delta x} (-C_0 + C_1) \quad (3.31a)$$

$$g_{n=3} = \frac{1}{3\Delta x} (-8C_0 + 9C_1 - C_2) \quad (3.31b)$$

$$g_{n=4} = \frac{1}{60\Delta x} (-184C_0 + 225C_1 - 50C_2 + 9C_3) \quad (3.31c)$$

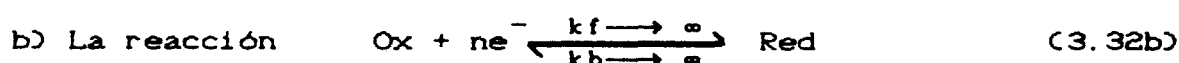
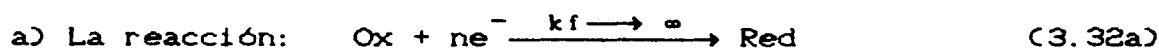
$$g_{n=5} = \frac{1}{840\Delta x} (-2816C_0 + 3675C_1 - 1225C_2 + 441C_3 - 75C_4) \quad (3.31d)$$

3.3 Cálculo de la corriente y establecimiento de las condiciones iniciales y a la frontera para reacciones simples de transferencia de carga.

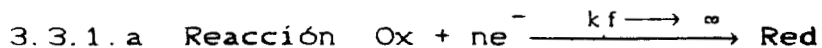
El objeto de esta sección es tener un marco de referencia que permita comparar los resultados de simulaciones digitales con expresiones analíticas conocidas para reacciones simples de transferencia de carga. También se discute el establecimiento de las condiciones iniciales y a la frontera para experimentos a potencial controlado (que en el caso especial de interés es un pulso simple de potencial).

3.3.1 Reacciones rápidas.

Aquí se consideran dos casos, a saber:



En los textos académicos de McDonald (ref.44), Galus (ref.37), Bard (ref.6) y otros investigadores se discuten ampliamente los métodos matemáticos que conducen a la obtención de expresiones analíticas para la curva cronoamperométrica $i=i(t)$ correspondiente a cada una de las reacciones (3.32 a y b).



En este caso, el pulso de potencial impuesto esta bastante alejado del valor de equilibrio, de modo que el potencial en el electrodo es lo suficientemente negativo como para que la concentración de la sustancia Ox en la superficie del electrodo tienda (casi inmediatamente) a cero. Con lo anterior, queda determinada la siguiente condición a la frontera (dependiente de la técnica cronoamperométrica utilizada):

$$t > 0, x = 0 : C_{Ox}(x=0, t > 0) = 0 \quad (3.33)$$

lo que en forma digitalizada y en términos de concentraciones fraccionales queda:

$$F_{Ox} = C_{Ox}(0, J) / C_{Ox}^* = F_{Ox}(0, J) = 0, \quad J = 0 \text{ a } J_{MAX} \quad (3.34)$$

(ver ecuación 4.6 de capítulo 4 para la definición de J_{MAX})

donde se ha supuesto que C_{Ox}^* concentración de Ox en el seno de la solución.

Por otra parte, se tiene una condición a la frontera en $x \rightarrow \infty$ que no depende de la técnica electroquímica aplicada. Esto es así, únicamente bajo la suposición de que la concentración debida a la electrólisis varía solo en la superficie del electrodo y en la vecindad del mismo. Esta condición puede ser expresada como:

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty : C_{Ox} \rightarrow C_{Ox}^* \quad (3.35)$$

para sistemas en los que se cumple (3.35), se denomina semi-infinito al proceso de difusión. La expresión digitalizada correspondiente a la condición anterior queda:

$$F_{Ox}(I_{MAX}, J) = 1, \quad J = 0 \text{ a } J_{MAX} \quad (3.36)$$

donde I_{MAX} , corresponde al mayor valor del índice I (no confundir con corriente) utilizado en la discretización de la variable espacial x, esto es:

$$x = I * \Delta x \quad (3.37)$$

el detalle para calcular IMAX se verá en el capítulo 4. Aquí, basta con saber que dicho índice debe ser lo suficientemente grande como para que se cumpla la suposición de proceso de difusión semi-infinito.

En lo que respecta a la condición inicial, ésta tampoco depende de la técnica electroquímica utilizada, dado que a $t \leq 0$ aún no ha sido aplicada ninguna perturbación al sistema bajo estudio. Para la reacción considerada en ésta sección, la condición inicial es simplemente:

$$t = 0, x \geq 0 : \quad C_{ox} = C_{ox}^* \quad (3.38)$$

La forma digitalizada correspondiente es

$$F_{ox}(I, J=0) = 1 \quad , \quad I = 0 \text{ a } IMAX \quad (3.39)$$

donde hay que recordar que J es el índice utilizado en la discretización de la variable temporal t:

$$t = J * \Delta t \quad (3.40)$$

Cabe hacer notar, que la fórmula (3.39) podría redefinirse como:

$$F_{ox}(I, J=1) = 1 \quad , \quad I = 1 \text{ a } IMAX \quad (3.41)$$

dado que en algunos lenguajes de computación no se acepta el valor de 0 en los índices de variables consistentes en arreglos dimensionados.

Finalmente, la ecuación diferencial a ser resuelta en este caso es simplemente:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} \right) \quad (3.42)$$

La expresión analítica resultante para C_{ox} , después de aplicar a (3.42) la técnica matemática de la Transformada de Laplace y de considerar las condiciones iniciales y a la frontera es:

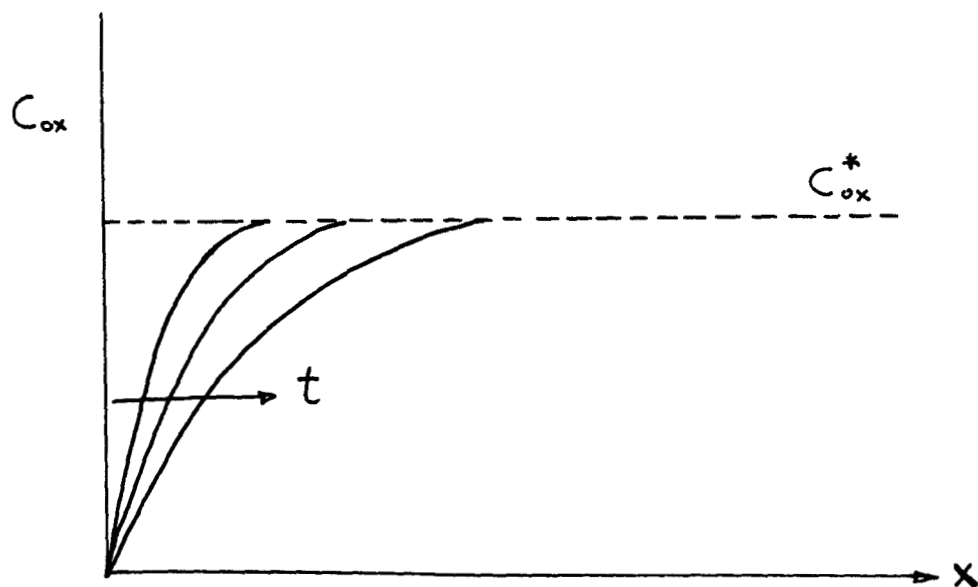


FIG. 3.15 PERFIL DE CONCENTRACION.

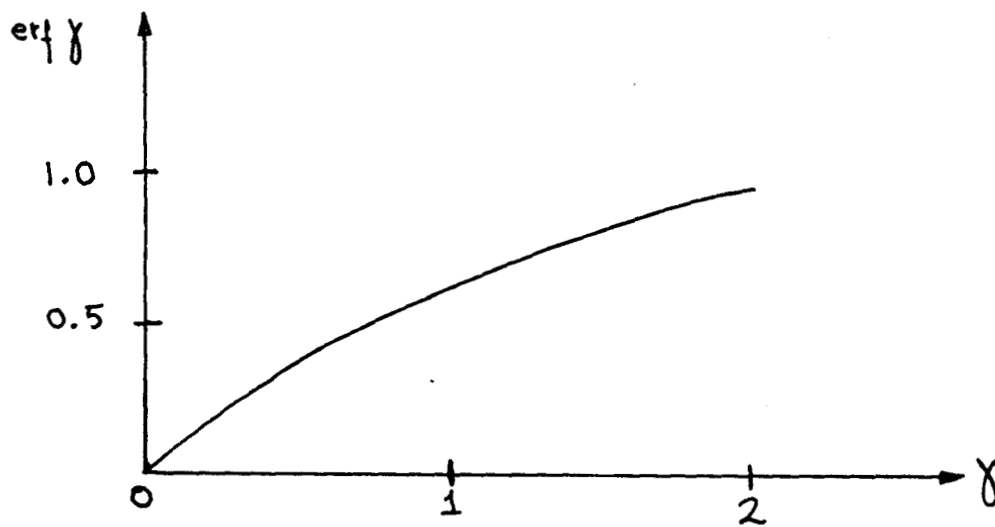


FIG. 3.16 FUNCION ERROR.

$$C_{ox}(x,t) = C_{ox}^* \operatorname{erf}\left[x / 2(D_{ox}t)^{1/2} \right] \quad (3.43)$$

donde la función error esta definida mediante:

$$\operatorname{erf} \gamma = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\gamma \exp(-z^2) dz \quad (3.44)$$

un gráfico de la ecuación (3.43) y (3.44) se muestra en las figuras 3.14 y 3.15

El tratamiento matemático de la Transformada de Laplace conduce, al ser aplicado a la corriente de difusión:

$$i = nFA D_{ox} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

a la ecuación de Cottrell, válida únicamente para electrodos planos:

$$i_{cott} = i_{lim} = \frac{nFA D_{ox}^{1/2} A C_{ox}^*}{(\pi t)^{1/2}} \quad (3.45)$$

donde, n : es el número de electrones intercambiados en el electrodo, F : la constante de Faraday, D_{ox} : el coeficiente de difusión de la especie Ox, A : el área del electrodo, C_{ox}^* : la concentración de Ox en el seno de la solución y t : el tiempo.

En el proceso de efectuar una simulación digital, resulta más conveniente contar con expresiones que sean adimensionales. Si se multiplica la ecuación (3.45) por (τ/τ) donde τ es un tiempo característico; por ejemplo, el tiempo de duración del experimento, entonces:

$$i_{cott} = \frac{nFA D_{ox}^{1/2} C_{ox}^*}{(\pi \cdot \tau)^{1/2}} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \quad (3.46)$$

reordenando, es posible definir una corriente adimensional Z_{cott} como:

$$Z_{\text{Cott}} = \frac{i_{\text{Cott}} \tau^{1/2}}{nFA D_{\text{Ox}}^{1/2} C_{\text{Ox}}^*} = \frac{1}{\pi^{1/2}} (\tau/t)^{1/2} \quad (3.47)$$

La expresión analítica (3.47) es la forma adimensional de la ecuación de Cottrell.

Para electrodos esféricos la ecuación correspondiente a la corriente es :

$$i_{\text{esf}} = nFA D_{\text{Ox}}^{1/2} C_{\text{Ox}}^* / (\pi t)^{1/2} + nFA D_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}^* / r_0 \quad (3.48)$$

siendo r_0 el radio del electrodo esférico. Es evidente que si $r_0 \rightarrow \infty$, entonces:

$$\lim_{r_0 \rightarrow \infty} i_{\text{esf}} = i_{\text{Cott}} \quad (3.49)$$

A continuación, se propone un método para obtener la corriente adimensional Z_{esf} , correspondiente a la ecuación (2.48); si se multiplica el primer término del lado derecho de dicha ecuación por $(\tau/t)^{1/2}$ se obtiene:

$$i_{\text{esf}} = \frac{nFA D^{1/2} C_{\text{Ox}}^*}{(\pi \cdot \tau)^{1/2}} (\tau/t)^{1/2} + nFA D C_{\text{Ox}}^* / r_0 \quad (3.50)$$

si se define por conveniencia:

$$a = nFA D^{1/2} C_{\text{Ox}}^* / \tau^{1/2} \quad (3.51a)$$

$$b = nFA D C_{\text{Ox}}^* / r_0 \quad (3.52b)$$

entonces (3.50) queda:

$$i_{\text{esf}} = \frac{a}{\pi^{1/2}} (\tau/t)^{1/2} + b \quad (3.53)$$

donde es fácil identificar Z_{Cott} (dado por la ec. 3.47) en el primer término de modo que:

$$i_{\text{esf}} = a Z_{\text{Cott}} + b \quad (3.54)$$

dividiendo la ecuación anterior por a, se obtiene una expresión conveniente para Z_{esf} adimensional:

$$Z_{\text{esf}} = i_{\text{esf}}/a = Z_{\text{cott}} + b/a \quad (3.55)$$

o en forma explícita:

$$Z_{\text{esf}} = \frac{i_{\text{esf}} \tau^{1/2}}{n f A D^{1/2} C_{\text{ox}}^*} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\tau}{t} \right) + \frac{D^{1/2} \tau^{1/2}}{r_o} \quad (3.56)$$

También, existen otras posibilidades para obtener expresiones adimensionales correspondientes a la ec.(3.48) Sugerimos lo siguiente; elevar la ec. (3.54) al cuadrado y dividir el resultado por ab:

$$\frac{i_{\text{esf}}^2}{ab} = \frac{a}{b} Z_{\text{cott}}^2 + 2 Z_{\text{cott}} + \frac{b}{a}$$

de modo que:

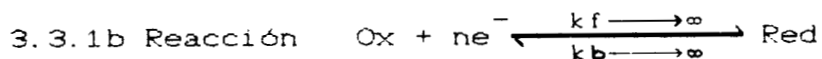
$$Z'_{\text{esf}} = \frac{i_{\text{esf}}}{\sqrt{ab}} = \left(\frac{a}{b} Z_{\text{cott}}^2 + 2 Z_{\text{cott}} + \frac{b}{a} \right)^{1/2} \quad (3.57)$$

la forma explícita adimensional correspondiente es:

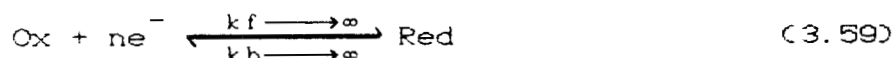
$$Z'_{\text{esf}} = \frac{i_{\text{esf}} r_o^{1/2} \tau^{1/2}}{n f A D^{3/4} C_{\text{ox}}^*} = \left[\frac{r_o}{\pi^{1/2} D^{1/2} \tau^{1/2}} \left(\frac{\tau}{t} \right) + \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} + \frac{D^{1/2} \tau^{1/2}}{r_o} \right]^{1/2} \quad (3.58)$$

Lo importante en relación a la selección de (3.56),(3.58) o cualquier otra expresión adimensional conveniente para Z, esta en que la Z definida analíticamente sea consistente con la Z definida en las ecuaciones discretas utilizadas en una simulación. Por supuesto, esto solo puede hacerse si se desea efectuar la comparación de resultados obtenidos mediante simulaciones digitales con expresiones analíticas adimensionales.

En casos en los que no se cuente con las expresiones analíticas, lo cual ocurre con frecuencia, podrían tenerse también varias opciones convenientes para definir el parámetro adimensional Z.



Este caso también ha sido estudiado extensamente en la literatura electroquímica (ref.44,37,6). El interés de ésta sección se centra en torno a la digitalización de las condiciones iniciales y a la frontera, así como en la obtención de una expresión (o expresiones) conveniente(s) para el parámetro adimensional de corriente Z, que describe el curso en el tiempo de la reacción:



Aquí, el pulso de potencial aplicado no es muy diferente del potencial de equilibrio E_{eq} , con lo cual $C_{ox}(x=0)$, la concentración en la superficie, no es inmediatamente reducida a cero. En consecuencia la reacción inversa en (3.59) debe tomarse en cuenta, siendo necesario considerar la difusión tanto de Ox como de Red al resolver el problema de valor a la frontera. Las ecuaciones a considerar para el electrodo plano son:

$$\partial C_{ox} / \partial t = D_{ox} (\partial^2 C_{ox} / \partial x^2) \quad (3.60a)$$

$$\partial C_{red} / \partial t = D_{red} (\partial^2 C_{red} / \partial x^2) \quad (3.60b)$$

que deben resolverse tomando en consideración las siguientes condiciones iniciales y a la frontera:

$$t = 0, x \geq 0 : \quad C_{ox} = C_{ox}^* \quad (3.61a)$$

cuya forma digitalizada es:

$$F_{ox}(I, J=0) = 1, \quad I = 1 \text{ a } I_{MAX} \quad (3.61b)$$

$$t \geq 0, x \longrightarrow \infty : \quad C_{Ox} \longrightarrow C_{Ox}^* \quad (3.62a) \quad \blacklozenge\blacklozenge$$

que en forma digitalizada es idéntica a la ec.(3.36) de la subsección anterior:

$$F_{Ox}(IMAX, J) = 1 \quad , \quad J = 0 \text{ a } JMAX \quad (3.62b)$$

La diferencia sustancial con respecto a la reacción (3.32a) esta en la siguiente condición a la frontera:

$$t > 0, x = 0:$$

$$C_{Ox}/C_{Red} \Big|_{x=0} = (\gamma_r/\gamma_o) \exp[nf(E - E^0)/RT] = \Theta \quad (3.63a)$$

(donde γ_r y γ_o son los coeficientes de actividad de Ox y Red)

$$J_{Ox} = - J_{Red} \implies D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} + D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (3.63b)$$

con lo cual:

$$i = n f A D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = - n f A D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (3.64)$$

La digitalización de (3.63a) es directa y puede expresarse en términos de concentraciones fraccionales como:

$$F_{Ox} = F_{Red} \cdot (\gamma_r/\gamma_o) \exp[nf(E - E^0)/RT] = F_{Red} \cdot \Theta \quad (3.65)$$

La ec.(3.63b) puede expresarse en forma discreta haciendo:

$$D_{Ox} \frac{C_{Ox}(x+\Delta x, t) - C_{Ox}(x, t)}{\Delta x} \Big|_{x=0} = - D_{Red} \frac{C_{Red}(x+\Delta x, t) - C_{Red}(x, t)}{\Delta x} \Big|_{x=0} \quad (3.66)$$

dividiendo la ecuación anterior entre C_{Ox}^* se obtiene una fórmula digitalizada en términos de concentraciones fraccionales:

$$F_{Ox}(\Delta x, t) - F_{Ox}(0, t) = - d [F_{Red}(\Delta x, t) - F_{Red}(0, t)] \quad (3.67)$$

donde se ha definido por conveniencia :

$$d = D_{red}/D_{ox} \quad (3.68)$$

Si además, se define un parámetro adimensional p como:

$$p = nF(E - E^0)/RT \quad (3.69)$$

La ecuación de Nernst se puede reescribir como:

$$\Theta = (\gamma_r/\gamma_o) e^p = C_{ox}/C_{red}|_{x=0} = F_{ox}(0,t)/F_{red}(0,t) \quad (3.70)$$

suponiendo que $\gamma_r \cong \gamma_o$, lo anterior se simplifica a:

$$F_{red}(0,t) = F_{ox}(0,t) e^{-p} \quad (3.71)$$

sustituyendo (3.71) en (3.67) se obtiene:

$$F_{ox}(0,t) = \frac{F_{ox}(\Delta x,t) + d \cdot F_{red}(\Delta x,t)}{(1 + d \cdot e^{-p})} \quad (3.72)$$

o bien:

$$F_{red}(0,t) = F_{ox}(0,t) \cdot e^{-p} = \frac{F_{ox}(\Delta x,t) + d \cdot F_{red}(\Delta x,t)}{(d + e^p)} \quad (3.73)$$

Las ecuaciones anteriores de valor a la frontera en $x=0$, también pueden ponerse directamente en términos de las concentraciones de Ox y Red:

$$C_{ox,o} = \frac{C_{ox,i} + d \cdot C_{red,i}}{(1 + d \cdot e^{-p})} \quad (3.74)$$

$$C_{red,o} = \frac{C_{ox,i} + d \cdot C_{red,i}}{(d + e^p)} \quad (3.75)$$

Donde el primer subíndice indica la especie Ox o Red y el segundo subíndice el punto (espacial) considerado. Faltaría un tercer

subíndice para indicar el tiempo, pero aquí se considerará en forma implícita que las concentraciones $C_{ox,0}$ y $C_{red,0}$ se evalúan en el tiempo t . Cabe señalar, que las ecuaciones (3.74) y (3.75) únicamente son válidas para la aproximación bipuntual del gradiente de concentración (g).

En los textos de Mc Donald (ref. 44) y Galus (ref. 37) se resuelve analíticamente el problema aquí planteado por medio de la técnica de la Transformada de Laplace, obteniéndose los siguientes resultados para las concentraciones de las especies Ox y Red, y la corriente i :

$$C_{ox}(x,t) = C_{ox}^* \frac{\Theta \cdot \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2D_{ox}^{1/2} t^{1/2}} \right)}{1 + \Theta \cdot \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2}} \quad (3.76)$$

$$C_{red}(x,t) = C_{ox}^* \frac{\left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2D_{red}^{1/2} t^{1/2}} \right)}{1 + \Theta \cdot \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2}} \quad (3.77)$$

$$i = \frac{nFA D_{ox}^{1/2} C_{ox}^*}{\pi^{1/2} t^{1/2} \left[1 + \Theta \cdot \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} \right]} \quad (3.78)$$

Lo interesante en relación con la ecuación (3.78) está en tratar de obtener la expresión adimensional correspondiente. En analogía con la metodología seguida en la subsección anterior, se propone multiplicar el lado derecho de dicha ecuación por el factor $(\tau/\tau)^{1/2}$, así:

$$i = \frac{nFA D_{ox}^{1/2} C_{ox}^*}{\pi^{1/2} \left[1 + \Theta \cdot \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} \right] \cdot \tau^{1/2}} \cdot \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \quad (3.79)$$

reordenando se obtiene:

$$Z = \frac{i \cdot \tau^{1/2}}{nFA D_{ox}^{1/2} C_{ox}^*} = \frac{1}{\pi^{1/2} \left[1 + \Theta \cdot \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} \right]} \cdot \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \quad (3.80)$$

o bien:

$$Z = \frac{Z_{cott}}{\left[1 + \Theta \cdot \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} \right]} \quad (3.81)$$

donde se ha sustituido el parámetro Z_{cott} dado por la ecuación (3.47).

3.32 Reacciones lentas.

En las reacciones electroquímicas rápidas se supuso que la constante de velocidad heterogénea k_f tiende a infinito. Una aproximación más real consiste en considerar que la cinética del proceso de transferencia de carga influye en la reacción:



teniendo k_f un valor finito dado por:

$$k_f = k_f^0 \cdot \exp[-\alpha n f E / RT] \quad (3.83)$$

Puesto que la reacción es irreversible, solo se necesita tomar en cuenta la difusión de Ox:

$$\partial C_{ox} / \partial t = D_{ox} \cdot (\partial^2 C_{ox} / \partial x^2) \quad (3.84)$$

La condición inicial es idéntica a la que se tiene en el caso reversible:

$$t = 0, x \geq 0 \quad C_{ox} = C_{ox}^* \quad (3.85)$$

(la digitalización de esta condición se da en la ec. (3.39) de la subsección anterior)

la condición a la frontera para difusión semi-infinita es también igual a la del caso de reacción rápida:

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty : C_{Ox} \rightarrow C_{Ox}^* \quad (3.86)$$

(La forma digitalizada de esta condición a la frontera se muestra en la ec. 3.36)

Para la segunda condición a la frontera se tiene:

$$t > 0, x = 0:$$

$$D_{Ox} \left. \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = k_f \cdot C_{Ox}(x=0) \quad (3.87a)$$

$$i = nFA D_{Ox} \left. \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = nFA k_f C_{Ox}(x=0) \quad (3.87b)$$

La forma discreta de (3.87a) en terminos de concentraciones fraccionales es:

$$D_{Ox} \frac{F_{Ox}(\Delta x, t) - F_{Ox}(0, t)}{\Delta x} = k_f \cdot F_{Ox}(0, t) \quad (3.88)$$

reordenando:

$$F_{Ox}(0, t) = \frac{D_{Ox} \cdot F_{Ox}(\Delta x, t)}{D_{Ox} + \Delta x \cdot k_f} \quad (3.89)$$

Aplicando la Transformada de Laplace y haciendo uso de la condición (3.87a) es posible resolver la ecuación de difusión (3.84), tomando en cuenta las condiciones (3.85) y (3.86). El resultado para la concentración de la especie Ox es:

$$C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}^* \cdot \exp \left[-\frac{k_f^2 t}{D_{Ox}} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{k_f \cdot t^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right] \quad (3.90)$$

Combinando las ecuaciones (3.87a) y la (3.90) :

$$D_{Ox} \left. \frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = k_f \cdot C_{Ox}^* \cdot \exp \left[-\frac{k_f^2 t}{D_{Ox}} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{k_f \cdot t^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right] \quad (3.91)$$

sustituyendo (3.91) en (3.87b) se obtiene la siguiente expresión para la corriente:

$$i = nFA C_{Ox}^* k_f \cdot \exp \left[-\frac{k_f^2 t}{D_{Ox}} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{k_f \cdot t^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right] \quad (3.92)$$

Si se define un tiempo adimensional $T = t/\tau$ en concordancia con la ecuación (3.12), la expresión adimensional correspondiente a la corriente será simplemente:

$$Z = \frac{i}{nFAc_{Ox}^*k_f} = \exp\left[\frac{k_f^2\tau\cdot T}{D_{Ox}}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{k_f\cdot\tau^{1/2}T^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}}\right] \quad (3.93)$$

3.3.3 Reacciones cuasireversibles.

En la reacción siguiente a la que se denominará cuasireversible:



se considera que los valores de las constantes de velocidad k_f y k_b son finitos y están dados por:

$$k_f = k_f^0 \cdot \exp(-\alpha p) \quad (3.95a)$$

$$k_b = k_b^0 \cdot \exp((1-\alpha)p) \quad (3.95b)$$

(donde p está dado por la ecuación 3.69)

Además deben resolverse las siguientes ecuaciones de difusión para el electrodo plano, correspondientes a las especies Ox y Red:

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t}\right) = D_{Ox} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2}\right) \quad (3.96a)$$

$$\left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial t}\right) = D_{Red} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial x^2}\right) \quad (3.96b)$$

cuya solución está sujeta a las siguientes condiciones; inicial y a la frontera:

$$t = 0, x \geq 0 : \quad C_{Ox} = C_{Ox}^*, \quad C_{Red} = C_{Red}^* \quad (3.97)$$

siendo su forma digitalizada la siguiente:

$$F_{Ox}(I, 0) = 1, \quad F_{Red}(I, 0) = 1, \quad I = 0 \text{ a } I_{MAX} \quad (3.98)$$

La primera condición a la frontera es:

$$t > 0, x \longrightarrow \infty : Cox \longrightarrow Cox^*, Cred \longrightarrow Cred^* \quad (3.99)$$

lo que en forma digitalizada puede escribirse como:

$$F_{ox}(I_{MAX}, J) = 1, F_{red}(I_{MAX}, J) = 1 \quad J = 0 \text{ a } J_{MAX} \quad (3.100)$$

Para la segunda condición a la frontera se tiene que:

$$t > 0, x = 0 :$$

$$i/nfA = D_{ox}(\partial C_{ox}/\partial x) \Big|_{x=0} = kfC_{ox}(x=0) - kbC_{red}(x=0) \quad (3.101)$$

$$J_{ox} = -J_{red} \implies D_{ox} \left(\frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} + D_{red} \left(\frac{\partial C_{red}}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.102)$$

La forma discreta de la ecuación (3.102) es idéntica a la ecuación (3.67) con $d = D_{red}/D_{ox}$:

$$F_{ox}(\Delta x, t) - F_{ox}(0, t) = -d [F_{red}(\Delta x, t) - F_{red}(0, t)] \quad (3.103)$$

En tanto que la forma discreta de (3.101) es :

$$D_{ox} \frac{F_{ox}(\Delta x, t) - F_{ox}(0, t)}{\Delta x} = kfF_{ox}(0, t) - kbF_{red}(0, t) \quad (3.104)$$

Reordenando (3.104) se obtiene

$$F_{ox}(0, t) = \frac{D_{ox} \cdot F_{ox}(\Delta x, t) + kb \cdot \Delta x \cdot F_{red}(0, t)}{(1 + kf \cdot \Delta x)} \quad (3.105)$$

Por otro lado, mediante la adecuada aplicación de la técnica de la Transformada de Laplace a las ecuaciones (3.96a), (3.101) y (3.102) se obtienen (McDonald, ref. 44) los siguientes resultados analíticos:

$$C_{ox}(x=0) = C_{ox}^* \chi + (kb/\xi) (C_{ox}^*/D_{red}^{1/2} + C_{red}^*/D_{ox}^{1/2}) (1-\chi) \quad (3.106)$$

$$C_{red}(x=0) = C_{red}^* + \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}}\right)^{1/2} (1-\chi) \left[C_{ox}^* - \left(\frac{k_b C_{ox}^*}{D_{red}^{1/2} \xi}\right) - \left(\frac{k_b C_{red}^*}{D_{ox}^{1/2} \xi}\right) \right] \quad (3.107)$$

con:

$$\xi = k_f/D_{ox}^{1/2} + k_b/D_{red}^{1/2} \quad (3.108)$$

y,

$$\chi = \exp(\xi^2 t) \cdot \text{erfc}(\xi t^{1/2}) \quad (3.109)$$

La expresión analítica para la corriente, correspondiente al caso de la reacción cuasireversible considerada es:

$$i = nFA \cdot (k_f C_{ox}^* - k_b C_{red}^*) \cdot \exp(\xi^2 t) \text{erfc}(\xi \cdot t^{1/2}) \quad (3.110)$$

que puede reescribirse convenientemente en forma adimensional como:

$$Z = \frac{i}{nFA (k_f C_{ox}^* - k_b C_{red}^*)} = \exp(\xi^2 t) \cdot \text{erfc}(\xi \cdot t^{1/2}) \quad (3.111a)$$

definiendo, como es costumbre, un tiempo adimensional $T = t/\tau$, donde τ es el tiempo que dura el experimento, la ecuación anterior queda:

$$Z = \exp(\xi^2 \tau \cdot T) \cdot \text{erfc}(\xi \tau^{1/2} T^{1/2}) \quad (3.111b)$$

Para finalizar ésta sección, conviene contar con una expresión adimensional para el cálculo de la corriente i dada por la ecuación (3.101). Al combinar las ecuaciones (3.95a y b) con la (3.101) se tiene que:

$$i = nFA [k_f^\circ C_{ox}(x=0) \exp(-\alpha p) + k_b^\circ C_{red}(x=0) \exp((1-\alpha)p)] \quad (3.112)$$

si $k_f \cong k_b = k_h$ (que es una constante de velocidad heterogénea), lo anterior se reduce a :

$$i = nFA k_h^\circ [C_{ox}(x=0) \exp(-\alpha p) + C_{red}(x=0) \exp((1-\alpha)p)] \quad (3.113)$$

dividiendo lo anterior por C_{ox}^* u otra concentración característica inicial, como p. ej. : $C^* = C_{ox}^* + C_{red}^*$, se obtiene:

$$Z = \frac{i}{nFAkh^0C^*} = F_{ox}(x=0)\exp(-\alpha p) + F_{red}(x=0)\exp((1-\alpha)p) \quad (3.114)$$

una variante de esta expresión es utilizada por Bard & Faulkner (ref. 6). Sin embargo, hay autores (ref. 12) que prefieren trabajar directamente en términos del gradiente de concentración adimensional G definido por la ecuación (3.8). Así, al definir una constante de velocidad heterogénea K_h mediante:

$$K_h = k_h \cdot \sqrt{\tau/DA} \quad (3.115)$$

la ecuación 3.113 se convierte en:

$$G = K_h \cdot C^* [F_{ox}(x=0)\exp(x=0)\exp(-\alpha p) + F_{red}(x=0)\exp((1-\alpha)p)] \quad (3.116)$$

con lo cual los parámetros adimensionales Z y G quedan relacionados mediante:

$$Z = G/K_h C^* \quad (3.117)$$

3.4 Reacciones multietapas.

En esta sección, que puede considerarse como una extensión y corrección al trabajo de Brietz (ref. 12) se estudiarán únicamente etapas secuenciales de transferencia de carga que involucran diferentes especies S_1, S_2, \dots, S_{m+1} :

.....

$$S_1 + n_1 e^- = S_2 \quad (p_1^0, k_1, \alpha_1, D_1, d_1) \quad (3.118a)$$

$$S_2 + n_2 e^- = S_3 \quad (p_2^0, k_2, \alpha_2, D_2, d_2) \quad (3.118b)$$

.....

.....

$$S_{m+1} + n_m e^- = S_{m+1} \quad (p_m^0, k_m, \alpha_m, D_m, d_m) \quad (3.118c)$$

donde:

p_k^0 = es el potencial estandard normalizado

k_k = constante de velocidad heterogénea.

α_k = coeficiente de transferencia de carga.

D_k = coeficiente de difusión.

d = la razón D_k/D_1 ; siendo D_1 el coeficiente de difusión de la sustancia de referencia cuya concentración C_1 , también normaliza a todas las otras concentraciones.

Aquí el subíndice k denota a la especie en consideración. Para simplificar la notación, las muestras de las diferentes especies (tomadas en los puntos $0, h, 2h, \dots$ etc. para el Método Puntual, o bien $0, h/2, 3h/2, \dots$ etc. para el método de la Caja) se escriben como:

$C_{k,i}$: significando especie k , en el punto i

(En realidad aún podría incluirse el subíndice j para el tiempo, con lo que la notación quedaría; $C_{k,i,j}$: significando especie k , en el punto muestra i , al tiempo $t = j \cdot \Delta t$. Aquí, por comodidad, se supondrá que $C_{k,i}$ se refiere a una concentración calculada en el tiempo t , con lo que el índice j queda implícito)

3.4.1 Cálculo de la corriente para reacciones multietapas.

En Cronoamperometría, la corriente total para una secuencia de reacciones multietapas se calcula a partir de los flujos, de la

manera siguiente:

- El flujo f de cada especie, consiste en 2 componentes que se denominarán, el flujo de producción f^P y el flujo de consumo f^C , así, al efectuar un sencillo balance de materia:

$$f_k = f_k^P - f_k^C \quad (3.119)$$

En cada paso de reacción k , la corriente i_k debida a dicho paso es:

$$i_k = n_k \gamma A \cdot f_k^C \quad (3.120)$$

dado que es el flujo de consumo (f_k^C) el que requiere electrones. La corriente total es entonces la suma de las i_k :

$$i_{TOT} = \gamma A \cdot \sum_{k=1}^m n_k f_k^C \quad (3.121)$$

Existiendo algunas relaciones recursivas interesantes:

$$f_1^P = 0 \quad (3.122)$$

(puesto que S_1 es la única sustancia que esta presente inicialmente).

Para $j > 1$, se tiene:

$$f_k^P = f_{k-1}^C \quad (3.123)$$

lo que significa que el flujo de producción de S_k es igual al flujo de consumo de su precursor ($k-1$). Ahora bien, de (3.119) es claro que:

$$f_k^P = f_k^C + f_k^C \quad (3.124)$$

sustituyendo (3.124) en (3.123) :

$$f_k^P = f_k^C + f_k^C = f_{k-1}^C$$

de ahí que:

$$f_k^c = f_{k-1}^c - f_k \quad (3.125)$$

En base a esta última relación de recurrencia, es posible obtener una fórmula importante que relacione f_m^c con f_k :

Por ejemplo, para $k = 1, 2, 3, \dots$

$$\begin{aligned} f_1^c &= f_0^c - f_1 = 0 - f_1 = -f_1 \\ f_2^c &= f_1^c - f_2 = -(f_1 + f_2) \\ f_3^c &= f_2^c - f_3 = -(f_1 + f_2 + f_3) \\ &\dots \\ &\dots \end{aligned}$$

de lo anterior se infiere que:

$$f_m^c = - \sum_{k=1}^m f_k \quad (3.126)$$

sustituyendo (3.126) en (3.121) se obtiene para i_{TOT} :

$$i_{TOT} = - \mathcal{F}A \cdot \sum_{k=1}^m n_k \left(\sum_{l=1}^k f_l \right) \quad (3.127)$$

si se define el flujo f_l mediante:

$$f_l = -D_l \cdot g_l \quad (3.128)$$

(3.127) se convierte en:

$$\begin{aligned} i_{TOT} &= \mathcal{F}A \cdot \sum_{k=1}^m n_k \left(\sum_{l=1}^k D_l g_l \right) \\ i_{TOT} &= \mathcal{F}A \cdot \sum_{k=1}^m n_k D_k \left(\sum_{l=1}^k g_l \right) \end{aligned} \quad (3.129)$$

Esta es la fórmula que Brietz(ref. 12) obtiene para el cálculo de la corriente total en sistemas con reacciones electroquímicas multietapas. Sin embargo, en simulaciones prácticas, aún tendría que proponerse una expresión adimensional conveniente que corresponda a la ec. (3.129). Sugerimos; seleccionar el más alto valor de entre $n_k D_k$, esto es, $\text{MAX}(n_1 D_1, n_2 D_2, \dots, n_k D_k, \dots)$; de hecho varios lenguajes de computación incluyen alguna instrucción que puede llevar a cabo la operación anterior. Si ahora, se divide (3.129) por $(nD)_{\text{max}}$ y se multiplica por $\Delta x / C^* \int A$ (donde Δx es el intervalo de longitud espacial seleccionado y C^* la concentración inicial del componente 1, o alguna concentración analítica inicial conveniente) se obtiene:

$$G_{\text{TOT}} = \frac{i_{\text{TOT}} \cdot \Delta x}{(nD)_{\text{max}} \int A C^*} = \frac{\Delta x}{(nD)_{\text{max}} C^*} \sum_{k=1}^m n_k D_k \left(\sum_{l=1}^k g_l \right) \quad (3.130)$$

siendo G_{TOT} un gradiente de concentración fraccional adimensional total, que es directamente proporcional a la corriente total i_{TOT} . La expresión (3.130) es aún inadecuada, puesto que incluye, en el lado derecho, términos que no son adimensionales como $g_l, \Delta x, \text{etc.}$ Recordando que:

$$g_l = \left(\frac{\partial C_l}{\partial x} \right)_{x=0} \cong \frac{C_{l,1} - C_{l,0}}{\Delta x} \quad (3.131)$$

(fórmula válida para una aproximación bipuntual), la ecuación (3.130) se convierte en:

$$G_{\text{TOT}/2p} = \frac{\Delta x}{(nD)_{\text{max}} C^*} \sum_{k=1}^m n_k D_k \cdot \left(\sum_{l=1}^k \frac{C_{l,1} - C_{l,0}}{\Delta x} \right)$$

$$G_{\text{TOT}/2p} = \sum_{k=1}^m \frac{n_k D_k}{(nD)_{\text{max}}} \cdot \left(\sum_{l=1}^k (F_{l,1} - F_{l,0}) \right) \quad (3.132)$$

donde $F_{l,1}$ y $F_{l,0}$ son concentraciones fraccionales del componente l en los puntos 1 y 0 respectivamente y el subíndice

"2p" denota "aproximación bipuntual".

Con el resultado de la fórmula (3.132) para $G_{TOT/2p}$ ya no resultará muy difícil obtener una expresión para $G_{TOT/np}$ (donde el subíndice np significa n-puntual). Hay que hacer notar que la ecuación (3.132) es válida únicamente para el Método Puntual, dado que si se desea hacerla aplicable para el Método de la Caja habrá que multiplicar el lado derecho de la fórmula por un factor de 2, en concordancia con la ecuación 3.15 de este capítulo.

A continuación se obtendrá una fórmula (válida en el Método Puntual) para el caso particular $G_{TOT/5p}$ (5-puntos).

Retomando la ec. (3.29c) para $g_{n=5}$, se tiene que:

$$g_{l,n=5} = \frac{1}{12\Delta x} (-25C_{l,0} + 48C_{l,1} - 36C_{l,2} + 16C_{l,3} - 3C_{l,4}) \quad (3.133)$$

sustituyendo (3.133) en (3.130) se obtiene:

$$G_{TOT/5p} = \frac{1}{12} \sum_{k=1}^m \frac{n_k D_k}{(nD)_{max}} \left[\sum_{l=1}^k (-25F_{l,0} + 48F_{l,1} - 36F_{l,2} + 16F_{l,3} - 3F_{l,4}) \right] \quad (3.134)$$

(válida únicamente para el Método Puntual)

En forma análoga, para el Método de la Caja, se tiene que al sustituir la ecuación (3.32d) en la (3.130) se llega a :

$$G_{TOT/5p} = \frac{1}{840} \sum_{k=1}^m \frac{n_k D_k}{(nD)_{max}} \left[\sum_{l=1}^k (-2816F_{l,0} + 3675F_{l,1} - 1225F_{l,2} + 441F_{l,3} - 75F_{l,4}) \right] \quad (3.135)$$

(válida únicamente para el Método de la Caja)

3.4.2 Reacciones Multietapas reversibles.

Para este tipo de reacciones, el cálculo de los valores a la frontera se efectúa haciendo uso de la ecuación de Nernst:

$$\frac{C_{k,o}}{C_{k+1,o}} = \exp^{F_k} (n_k(p - p_k^o)) \quad (3.136)$$

lo que en términos de concentraciones fraccionales se convierte en:

$$\frac{F_{k,o}}{F_{k+1,o}} = \exp (n_k(p - p_k^o)) \quad (3.137)$$

donde:

$$(p - p_k^o) = \frac{F}{RT} (E - E^o) \quad (3.138)$$

Si se hace un balance de materia para los flujos de los componentes que toman parte en la reacción (3.118) se tiene que:

$$f_1 + f_2 + \dots + f_{m+1} = 0 \quad (3.139)$$

y puesto que $f_k = -D_k g_k$, la ecuación (3.139) se transforma en:

$$D_1 g_1 + D_2 g_2 + \dots + D_{m+1} g_{m+1} = 0 \quad (3.140)$$

dividiendo entre d_1 :

$$g_1 + d_2 g_2 + \dots + d_{m+1} g_{m+1} = 0 \quad (3.141)$$

Si se usa la aproximación bipuntual para g_k y se sustituye en (3.141) se llega a:

$$(C_{1,1} - C_{1,0}) + d_2 (C_{2,1} - C_{2,0}) + \dots + d_{m+1} (C_{m+1,1} - C_{m+1,0}) = 0 \quad (3.142)$$

reordenando:

$$C_{1,0} + d_2 C_{2,0} + \dots + d_{m+1} C_{m+1,0} = C_{1,1} + d_2 C_{2,1} + \dots + d_{m+1} C_{m+1,1} \quad (3.143)$$

pero, dado que las $C_{k,0}$ están relacionadas recursivamente por (3.136), entonces:

$$\begin{aligned}
C_{2,0} &= C_{1,0} \cdot \exp(-n_1(p-p_1^0)) \\
C_{3,0} &= C_{2,0} \cdot \exp(-n_2(p-p_2^0)) \\
C_{3,0} &= C_{1,0} \exp(-n_1(p-p_1^0) - n_2(p-p_2^0)), \dots \text{etc.}
\end{aligned}
\tag{3.144}$$

de modo que prácticamente todas las $C_{k,0}$ (con $k > 2$) pueden expresarse en términos de $C_{1,0}$.

Tomando en cuenta (3.144) en (3.143):

$$\begin{aligned}
C_{1,0} [1 + d_2 \exp(-n_1(p-p_1^0)) + d_3 \exp(-n_1(p-p_1^0) - n_2^0(p-p_2^0)) + \dots] \\
= \sum_{k=1}^{m+1} d_k C_{k,1}
\end{aligned}
\tag{3.145}$$

despejando $C_{1,0}$ de la ecuación anterior obtenemos:

$$C_{1,0} = \frac{\sum_{k=1}^{m+1} d_k C_{k,1}}{1 + \sum_{k=2}^{m+1} d_k \cdot \exp\left[-\sum_{l=1}^{k-1} n_l(p-p_l^0)\right]}
\tag{3.146}$$

* resultado que difiere del de Brietz (ref. 12) por un término $C_{k,0}$ en el numerador. [Brietz propone para el numerador lo siguiente: $\sum_{k=1}^{m+1} d_k (C_{k,1} - C_{k,0})$. Sin embargo, el balance de materia indica que ésta suma es nula, con lo que el valor calculado de $C_{1,0}$ sería siempre 0).

Ahora bien, dada la siguiente igualdad:

$$\exp\left[-\sum_{l=1}^{k-1} n_l(p-p_l^0)\right] = \prod_{l=1}^{k-1} \exp(-n_l(p-p_l^0))
\tag{3.147}$$

se obtiene una forma alternativa para (3.146):

$$C_{1,0} = \frac{\sum_{k=1}^{m+1} d_k C_{k,1}}{1 + \sum_{k=2}^{m+1} d_k \cdot \prod_{l=1}^{k-1} \exp(-n_l(p-p_l^0))} \quad (3.148)$$

Tanto la fórmula (3.146) como la (3.148) se pueden reescribir en terminos de concentraciones fraccionales adimensionales, así:

$$F_{1,0} = \frac{C_{1,0}}{C^*} = \frac{\sum_{k=2}^{m+1} d_k F_{k,1}}{1 + \sum_{k=2}^{m+1} d_k \exp\left[-\sum_{l=1}^{k-1} n_l(p-p_l^0)\right]} \quad (3.149)$$

Se observa aquí la gran utilidad de trabajar con concentraciones fraccionales, dado que al quedar $F_{1,0}$ determinada por la ecuación anterior es fácil generar las concentraciones fraccionales restantes en base a la relación de recurrencia (3.137), así:

$$\begin{aligned} F_{2,0} &= F_{1,0} \cdot \exp(-n_1(p-p_1^0)) \\ F_{3,0} &= F_{2,0} \cdot \exp(-n_2(p-p_2^0)) \\ &= F_{1,0} \cdot \exp(-n_1(p-p_1^0) - n_2(p-p_2^0)) \\ F_{4,0} &= F_{3,0} \cdot \exp(-n_3(p-p_3^0)) \\ &= F_{2,0} \cdot \exp(-n_2(p-p_2^0) - n_3(p-p_3^0)) \\ &= F_{1,0} \cdot \exp(-n_1(p-p_1^0) - n_2(p-p_2^0) - n_3(p-p_3^0)) \end{aligned}$$

de lo anterior se obtiene por inducción:

$$F_{k+1,0} = F_{1,0} \cdot \exp\left(-\sum_{l=1}^k n_l(p-p_l^0)\right) \quad (3.150)$$

con lo que se demuestra que las concentraciones fraccionales F_{k+1} pueden calcularse en base a la concentración fraccional $F_{1,0}$.

La aplicación de la teoría desarrollada en ésta última sección conduce a la obtención de cronoamperogramas simulados.

CAPITULO IV

ALGUNOS EJEMPLOS SELECTOS DE SIMULACION NUMERICA EN ELECTROQUIMICA.

4.0 INTRODUCCION.

En este capítulo se presentan los resultados de algunos ejemplos selectos de simulación numérica de cronoamperogramas y voltamperogramas de reacciones electroquímicas rápidas de una sola etapa y de reacciones electroquímicas reversibles en serie, empleando técnicas explícitas de simulación digital tales como el Método de la Caja y el Método Puntual. La razón de haber seleccionado esos métodos de diferencias finitas, consiste en que son los más fáciles de implementar en un programa de computadora y tienen tiempos computacionales relativamente menores en relación a métodos de diferencias finitas más elaborados, tales como el método de Crank-Nicolson. Esto último, se pudo comprobar mediante simulaciones de voltamperometría de barrido lineal (no presentadas en esta tesis) en las cuales se implementó una subrutina para el método de Crank-Nicolson, observándose una lentitud (en tiempo computacional) ligeramente mayor al de una técnica explícita como el Método Puntual.

Ya en la introducción del capítulo 2 se sugirió que para efectuar la selección de un método adecuado para simular una técnica electroquímica específica, es conveniente comenzar con un método explícito de diferencias finitas y que sólo en el caso de que los resultados obtenidos mediante un MDF explícito fuesen poco satisfactorios, habría que avanzar en la escala de la sofisticación hacia técnicas de simulación digital más complejas. En realidad, el MDF que da resultados más exactos, que es el de Crank-Nicolson, no es tan difícil de implementar; en el apéndice C de esta tesis, se da el listado de una subrutina para el método CN (original de Brietz) adaptada al lenguaje BASIC de la computadora Hewlett-Packard 9826 del laboratorio de

a:

$$(4\text{min/por cronoamperograma}) \times (50 \text{ cronoamperogramas}) = 200\text{min}$$

Es probable que si se hubiese utilizado el método de Crank-Nicolson, el tiempo requerido por la computadora para generar los cronoamperogramas sería ligeramente mayor, teniéndose una pequeña ganancia en exactitud de los cálculos y la ventaja de no tener limitación en el parámetro $\lambda = Dm$.

La implementación de otros métodos explícitos de diferencias finitas tales como el método de Dufort y Frankel y el de "moléculas computacionales" más complejas como la ecuación (1.72) dieron resultados poco satisfactorios. Cabe hacer notar que tampoco Brietz (ref. 12) ha logrado obtener buenos resultados, en especial con la molécula computacional de la ecuación mencionada. En lo referente a la optimización de tiempos computacionales para la generación de voltamperogramas obtenidos a partir de curvas cronoamperométricas, existen por lo menos dos opciones que podrían considerarse en el futuro:

-La utilización del Método de Colocación Ortogonal que parece dar tiempos computacionales menores y que incluso puede ser implementado en una modesta computadora personal compatible con la IBM-PC.

- Continuar empleando las técnicas del MDF pero en computadoras más potentes, como la TITAN de la UAM-I.

Electroquímica de la UAM-I. Sin embargo, en las simulaciones particulares efectuadas en ésta tesis; en especial de reacciones electroquímicas reversibles multietapas, se obtuvieron resultados lo suficientemente buenos como para ser considerados terminales, descartando de ésta manera la necesidad de emplear métodos más sofisticados de simulación digital. Adicionalmente, hay que mencionar que en la simulación numérica de los cronoamperogramas de reacciones electroquímicas multietapas no se tuvieron problemas de estabilidad, ya que se fijó un valor de 0.3 y 0.45 para el parámetro $\lambda = Dm$, también denominado coeficiente de difusión adimensional del modelo.

En lo referente a métodos más avanzados de simulación como el de Colocación Ortogonal, no fue posible al tiempo de escribir ésta tesis, efectuar simulaciones "experimentales" con las cuales se contara con alguna manera de estimar el tiempo computacional utilizado en la generación de cronoamperogramas de reacciones electroquímicas de 1,2,3,...etapas. Esto fue así, dado que resultó muy difícil conseguir las subrutinas de apoyo necesarias para implementar el MCO; finalmente se encontró que tales subrutinas y la teoría necesaria para entender el MCO se dan en el libro de Villadsen (ref.60) del cual hay un único ejemplar en la Biblioteca de Matemáticas de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

En cuanto al tiempo computacional para calcular los cronoamperogramas de reacciones multietapas con el Método Puntual, se encontró que para dos reacciones reversibles multietapas se necesitan aproximadamente 2 minutos para generar la curva cronoamperométrica adimensional, teniéndose que sumar 1 minuto por cada etapa de reacción electroquímica reversible adicional. Estos tiempos computacionales no parecen ser muy grandes, sin embargo, si se toma en cuenta que para generar los voltamperogramas simulados se requieren aproximadamente de 10 a 50 curvas cronoamperométricas simuladas, entonces el tiempo de cálculo en computadora aumenta considerablemente llegando a ser, por ejemplo, para una reacción electroquímica de 3 etapas igual

4.1 EL EXPERIMENTO DE COTTRELL.

En esta sección se trata la simulación del experimento de Cottrell, efectuándose una adaptación y ampliación del programa original presentado en el apéndice B del texto de Bard (ref. 6), con el objeto de profundizar en el efecto de la variación del parámetro $\lambda = Dm$ en el comportamiento de las curvas simuladas con respecto a la curva analítica exacta dada por la ecuación:

$$Z_{\text{Cott}} = \left[\pi^{1/2} (t/\tau)^{1/2} \right]^{-1} \quad (4.1)$$

cuya deducción puede verse en la sección 3.3.1

El listado del programa correspondiente, que fue escrito en el BASIC de la Hewlett-Packard 9826, puede consultarse en el apéndice A de esta tesis. Hay algunos aspectos del programa que conviene aclarar; en primer lugar, se decidió que los índices I y J asociados a la discretización del espacio y tiempo respectivamente, iniciaran con un valor de I=1 y J=1 para la primera caja (ver fig. 4.1)

Por otro lado, denominando A a la especie Ox y B a la especie Red, las condiciones iniciales quedan en forma digitalizada como:

$$FAC(I, J=1) = 1 \quad , \quad I = 1 \text{ a } I_{\text{MAX}} \quad (4.2)$$

$$FBC(I, J=1) = 0 \quad , \quad I = 1 \text{ a } I_{\text{MAX}} \quad (4.3)$$

donde I_{MAX} corresponde al número de cajas que son necesarias en una simulación. Bard (ref. 6) y Brietz (ref. 12) proponen a partir del análisis de la capa de difusión de Nernst, un valor para I_{MAX} dado por:

$$I_{\text{MAX}} = \frac{6CD \cdot t^{1/2}}{\Delta x} \quad (4.4)$$

Si recordamos que la discretización del tiempo t_j esta dada por

$$t_j = J \cdot \Delta t \quad (4.5)$$

teniendo el índice J un valor máximo al que denominaremos L,

entonces:

$$J_{MAX} = L \quad (4.6)$$

donde en simulaciones prácticas L puede tomar valores que van de 50,100 o 1000 iteraciones en adelante. A partir de (4.5) se demuestra que para un tiempo τ característico del experimento (por ejemplo, el ancho del pulso de potencial):

$$\Delta t = \frac{\tau}{J_{MAX}} = \frac{\tau}{L} \quad (4.7)$$

pero puesto que Δt también está dado por (4.5) es fácil ver que:

$$\frac{t_j}{\tau} = \frac{J}{L} \quad (4.8)$$

donde puede reconocerse en la razón (t/τ) un tiempo adimensional T . Sin embargo, puesto que se supone que en el Método de la Caja, las concentraciones fraccionales se miden en el centro de cada caja, habrá que considerar un desplazamiento de 0.5 en el índice J , así:

$$T = \frac{t}{\tau} = \frac{J - 0.5}{L} \quad (4.9)$$

Análogamente, el centro de la I -ésima caja estará a una distancia $(I-1)\Delta x$ de la superficie del electrodo.

Δx y Δt no son independientes y están relacionados por medio de la definición del parámetro $\lambda = D_M$ o coeficiente de difusión modelo:

$$\lambda = D_M = \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (4.10)$$

de donde:

$$\Delta x = \left[\frac{D \cdot \Delta t}{D_M} \right]^{1/2} \quad (4.11)$$

sustituyendo (4.7) en (4.11) se obtiene:

$$\Delta x = \left(\frac{D \cdot \tau}{D_M \cdot L} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

con lo cual la distancia del centro de la I-ésima caja a la superficie del electrodo estará dada por:

$$x(I) = (I - 1) \Delta x = (I - 1) \left(\frac{D \cdot \tau}{D_M \cdot L} \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

ecuación que puede ser reordenada para definir una distancia adimensional $X(I)$ mediante:

$$X(I) = \frac{x(I)}{(D \cdot \tau)^{1/2}} = \frac{(I - 1)}{(D_M \cdot L)^{1/2}} \quad (4.14)$$

Con Δx dado por (4.12) también es posible expresar $IMAX$ [ecuación (4.4)] únicamente en términos de parámetros adimensionales, así:

$$IMAX = \frac{6(Dt)^{1/2}}{\Delta x} = 6(Dt)^{1/2} \left(\frac{D_M \cdot L}{D \cdot \tau} \right)^{1/2} = 6 \left(D_M \cdot \frac{t \cdot L}{\tau} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

pero recordando de la ecuación (4.8) que:

$$J = \frac{t \cdot L}{\tau} \quad (4.16)$$

la ecuación (4.15) se convierte en:

$$IMAX = 6 (D_M \cdot J)^{1/2} \quad (4.17)$$

puesto que el valor máximo que puede tener D_M en un método explícito de diferencias finitas es $D_M = 0.5$, se observa que:

$$IMAX = 6(0.5 \cdot J)^{1/2} \cong 4.2 \cdot J^{1/2} \quad (4.18)$$

[algunos autores prefieren definir $IMAX = 10(D_M \cdot J)^{1/2}$ para asegurarse de estar más allá de la capa de difusión de Nernst]

Las condiciones a la frontera en $x=0$ ($I=1$) son :

$$FACI, J) = 0 \quad , \quad J = 1 \text{ a } JMAX \quad (4.19)$$

(suponiendo la aplicación de un pulso de potencial lo suficientemente alto)

y $J_A = -J_B$, con lo cual :

$$FAC(x+\Delta x, t) - FAC(x) \Big|_{x=0} = FBC(x) - FBC(x+\Delta x, t) \Big|_{x=0} \quad (4.20)$$

(donde se ha supuesto que $D_A = D_B$)

Puesto que $x = I \cdot \Delta x$, $t = J \cdot \Delta t$ y dado que la condición $x=0$ implica que $I=1$ (para la primera caja) entonces la ecuación (4.20) queda:

$$FAC(2, J) - FAC(1, J) = FBC(1, J) - FBC(2, J) \quad (4.21)$$

reordenando y tomando en cuenta de (4.19) que $FAC(1, J) = 0$:

$$FBC(1, J) = FBC(2, J) + FAC(2, J) \quad , \quad J = 1 \text{ a } JMAX \quad (4.22)$$

La difusión en la primera caja esta dada por las siguientes ecuaciones:

$$FAC(1, J+1) = FAC(1, J) + DMA * (FAC(2, J) - FAC(1, J)) \quad (4.23)$$

$$FBC(1, J+1) = FBC(1, J) + DMB * (FBC(2, J) - FBC(1, J)) \quad (4.24)$$

donde DMA y DMB son los coeficientes de difusión modelo de las especies A y B.

La difusión más allá de la primera caja ($I \geq 2$) se calcula mediante la segunda ley de Fick en forma discreta:

$$FACI, J+1) = FACI, J) + DMA * (FACI-1, J) - 2 * FACI, J) + FACI+1, J)) \quad (4.25)$$

una ecuación similar se tiene para la especie B.

Para obtener una expresión mediante la cual se pueda calcular la corriente adimensional Z. Bard (ref. 12) propone tomar en cuenta el flujo de las especies electroactivas a través de la frontera entre la primera y la segunda caja. Para la especie A en la

iteración j+1:

$$-J_A(j+1) = D \cdot \left[\frac{C_A(2,j) - C_A(1,j)}{\Delta x} \right] = \frac{D \cdot C_A^* \cdot (F_A(2,j) - F_A(1,j))}{\Delta x} \quad (4.26)$$

pero dada la condición a la frontera (4.10) según la cual $F_A(1,j)=0$, la ecuación (4.26) se reduce a:

$$-J_A(j+1) = \frac{D \cdot C_A^* \cdot F_A(2,j)}{\Delta x} \quad (4.27)$$

con la expresión anterior la corriente $i(j+1)$ queda definida por:

$$i(j+1) = \frac{n_f A D C_A^* F_A(2,j)}{\Delta x} \quad (4.28)$$

sustituyendo la fórmula (4.12) en (4.28):

$$i(j+1) = \frac{n_f A D^{1/2} C_A^* F_A(2,j) (D_M \cdot L)^{1/2}}{\tau^{1/2}} \quad (4.29)$$

reordenando se obtiene una expresión para calcular la corriente adimensional Z:

$$Z(j) = \frac{i(j+1) \cdot \tau^{1/2}}{n_f A D^{1/2} C_A^*} = (D_M \cdot L)^{1/2} F_A(2,j) \quad (4.30)$$

la corriente $Z(1)$ se calcula en forma distinta; dado que al tomar en cuenta que el número de moles electrolizados de la sustancia A en el intervalo Δt es $\Delta x \cdot A C_A^*$, la corriente es:

$$i(1) = \frac{n_f A C_A^* \Delta x}{\Delta t} = \frac{n_f A C_A^* D^{1/2} L^{1/2}}{\tau^{1/2} D_M^{1/2}} \quad (4.31)$$

reordenando convenientemente:

$$Z(1) = (L/D_M)^{1/2} \quad (4.32)$$

4.1.1. DISCUSION DE LAS CURVAS SIMULADAS EN EL EXPERIMENTO DE

En lo que sigue se presentan los resultados de curvas simuladas en el experimento de Cottrell. En particular, se muestran las curvas de la corriente adimensional Z vs. T obtenidas mediante la técnica de diferencias finitas en comparación con el resultado analítico Z_{Cott} vs. el tiempo adimensional T . Y finalmente las curvas de concentración fraccional contra la distancia adimensional $XADIM$ calculada mediante la fórmula (4.14).

El número de iteraciones L se fijó en 100, en tanto que se investigó el efecto de la variación del parámetro $\lambda = DM$ (coeficiente de difusión adimensional del modelo), haciéndolo tomar valores que van de 0.05 a 0.52.

4.1.1.1 ANALISIS DE LAS CURVAS Z (Y $ZCOTT$) VS. T

Las figuras (4.2 a-h) muestran el efecto de hacer variar el parámetro $\lambda=DM$ en curvas del tipo Z (y $ZCOTT$) vs. T . Se observa que ya a valores de $DM = 0.5$ la curva simulada comienza a presentar oscilaciones, aunque ambas curvas tienden a comportarse en forma convergente a tiempos altos. A un valor ligeramente mayor, $DM = 0.51$, la curva simulada Z vs. T sigue oscilando alrededor de la solución analítica, $ZCOTT$ vs. T , pero empieza a diverger aproximadamente a un valor de $T = 0.5$. Para valores mayores del coeficiente de difusión modelo, específicamente $DM = 0.52$, el comportamiento divergente acusa un grave problema de estabilidad en la solución numérica del problema considerado.

Yendo hacia abajo en la escala de DM , notamos que para valores de $DM = 0.4, 0.3$ y 0.2 es incluso difícil distinguir entre la curva simulada y la curva analítica, observándose que a $DM = 0.2$ ambas curvas están casi encimadas. Sin embargo, a valores menores de DM , tales como 0.1 y 0.05 , las dos curvas se vuelven a separar, teniéndose la mayor separación al valor más bajo de DM .

4.1.1.2. ANALISIS DE LAS CURVAS Z/Z_{COTT} .VS. T

Las figuras (4.3a-h) ilustran el efecto de hacer variar el parámetro $\lambda = DM$ en curvas del tipo Z/Z_{COTT} .vs. T

Es claro que cuando $Z=Z_{COTT}$; Z/Z_{COTT} deberá ser igual a la unidad. Las gráficas en las que se tiene una mayor concordancia entre la curva simulada y la analítica son aquellas para las cuales $DM = 0.3$ y 0.2 , puesto que en las gráficas correspondientes se observa que, excepto a tiempos adimensionales muy bajos, Z/Z_{COTT} tiende a 1.

Hay que hacer notar que cuando $DM = 0.2$, comienza a aparecer un pico hacia abajo a un tiempo adimensional aproximadamente de 0.02; el efecto de este pico en la curva (4.2f) no es perceptible, puesto que ahí tanto la curva simulada como la analítica son indistinguibles. Sin embargo a valores menores de DM , tales como 0.1 y 0.05 el pico comienza a crecer (ver figuras 4.3g y h) teniéndose un efecto de separación de las curvas Z .vs. T, con respecto a las curvas Z_{COTT} .vs. T (figuras 4.2g y h). La aparición del mencionado pico, es un efecto puramente numérico y nada tiene que ver con la interpretación física del fenómeno a tratar.

Cuando $DM = 0.4$, la gráfica $Z/Z_{COTT} \longrightarrow 1$ excepto a tiempos adimensionales muy bajos.

A un valor de $DM = 0.5$ comienzan a aparecer oscilaciones, pero la tendencia de la razón Z/Z_{COTT} es de converger a 1 a tiempos adimensionales altos.

A valores de DM mayores a 0.5, en particular para 0.51 y 0.52, se observa, como era de esperarse, un comportamiento francamente divergente.

La fig. 4.4 muestra en una sola gráfica el efecto de hacer variar λ en este tipo de curvas.

4.1.1.3 ANALISIS DE LAS CURVAS DE CONCENTRACION FRACCIONAL .VS. XADIM.

Este tipo de curvas se muestran en las figuras (4.5a-h). El

tiempo adimensional para el que fueron calculadas estas curvas fue de 1.

En general se observa que el parámetro $\lambda = DM$ no tiene mucho efecto en la forma de las gráficas de Concentración Fraccional .vs. XADIM, esto al menos en el intervalo de valores de DM que va de 0.1 a 0.5. Para un valor muy bajo de DM, en especial 0.05, se observó un ligero desplazamiento hacia la derecha en ese tipo de curvas.

El efecto del comportamiento oscilatorio de las soluciones del problema considerado para valores de $\lambda = DM \geq 0.5$ es claro en figuras como la (4.5a y b), donde a pesar de la presencia de líneas quebradas interconectadas, aún puede especularse sobre la forma promedio de las curvas de Concentración fraccional .vs. XADIM. Falta también mencionar el hecho de que la suma de las concentraciones fraccionales de las especies A y B es igual a 1.

A continuación se presenta el conjunto de curvas obtenidas mediante simulaciones del experimento de Cotrell.

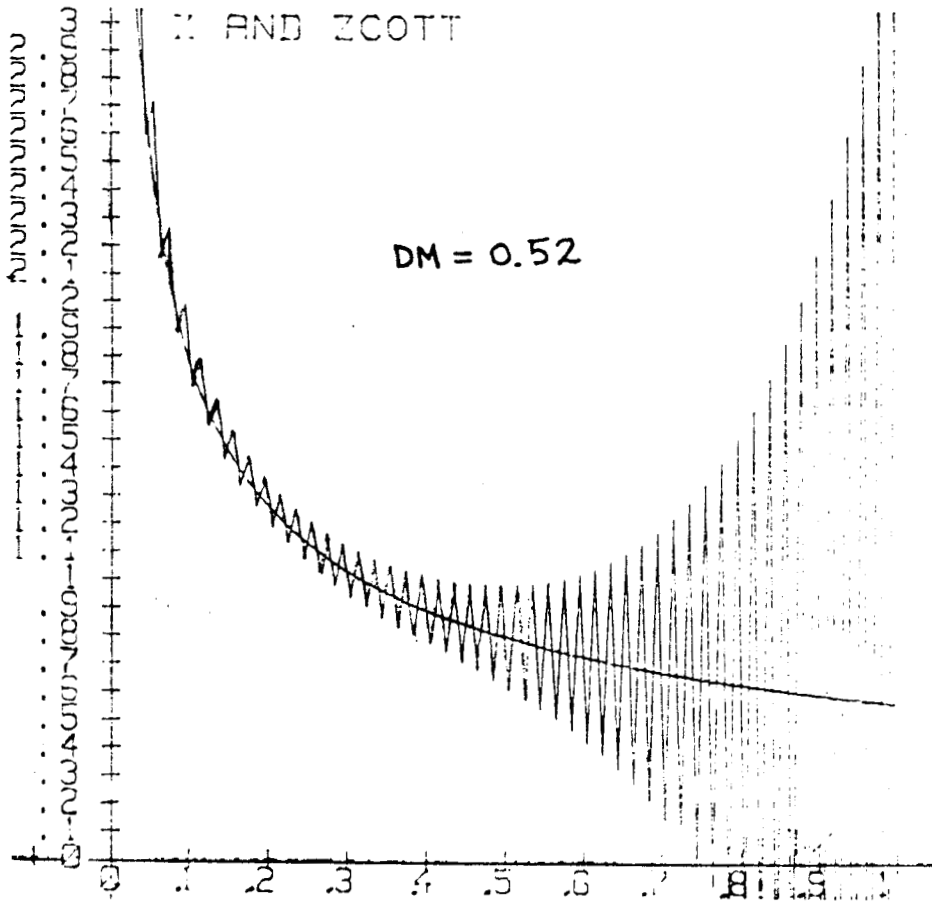


FIG.4.2.a

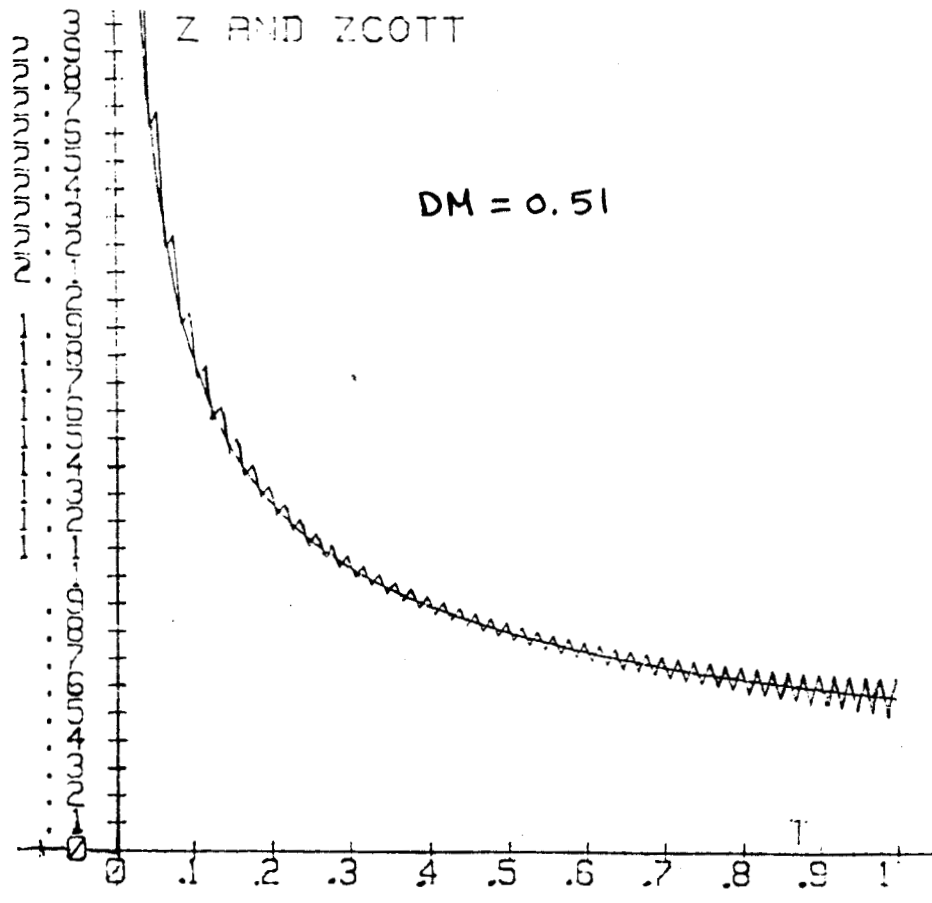


FIG.4.2b

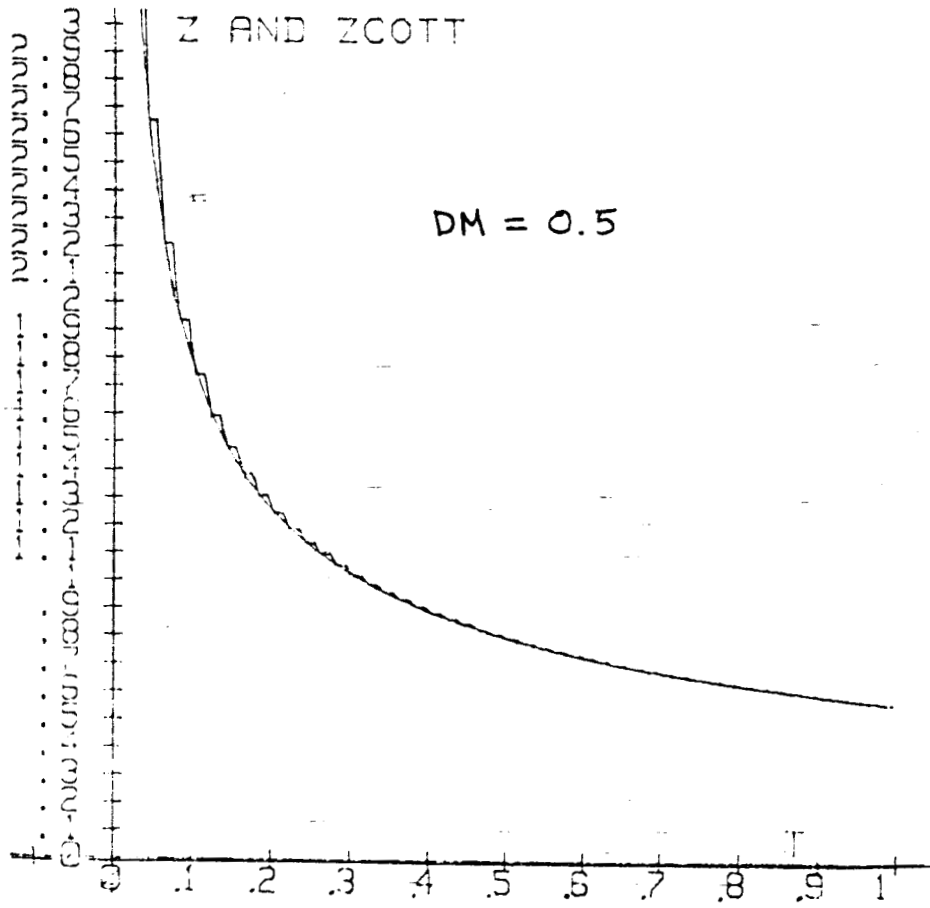


FIG.4.2.c

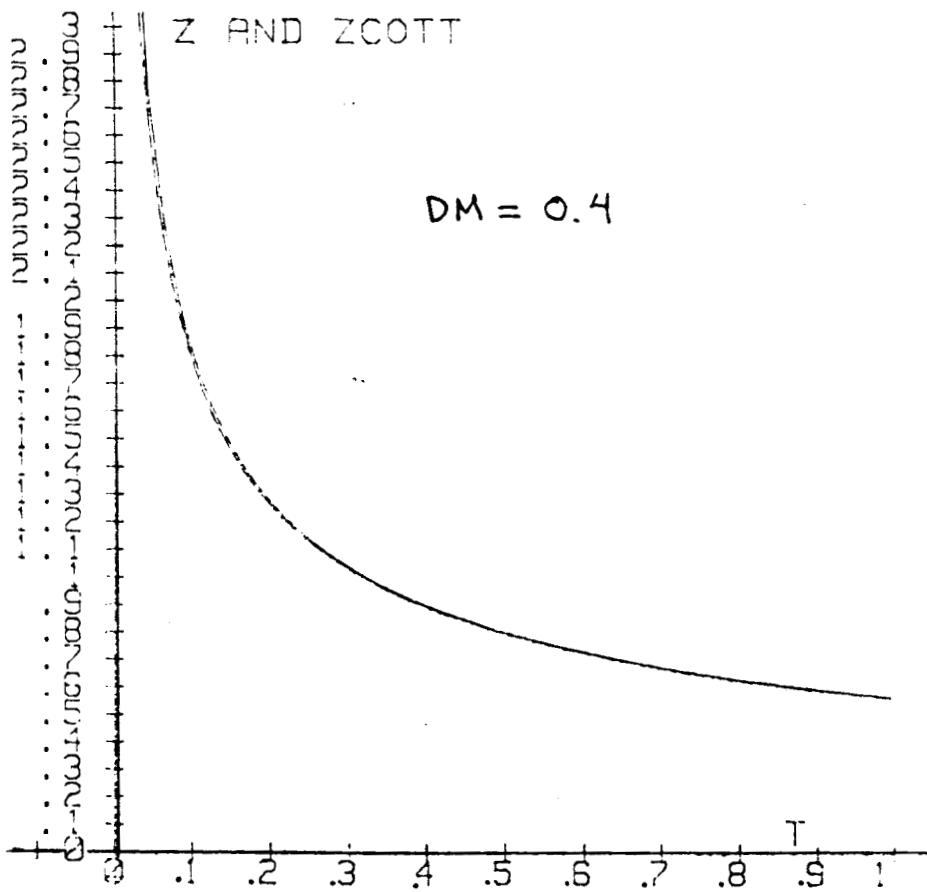


FIG.4.2.d

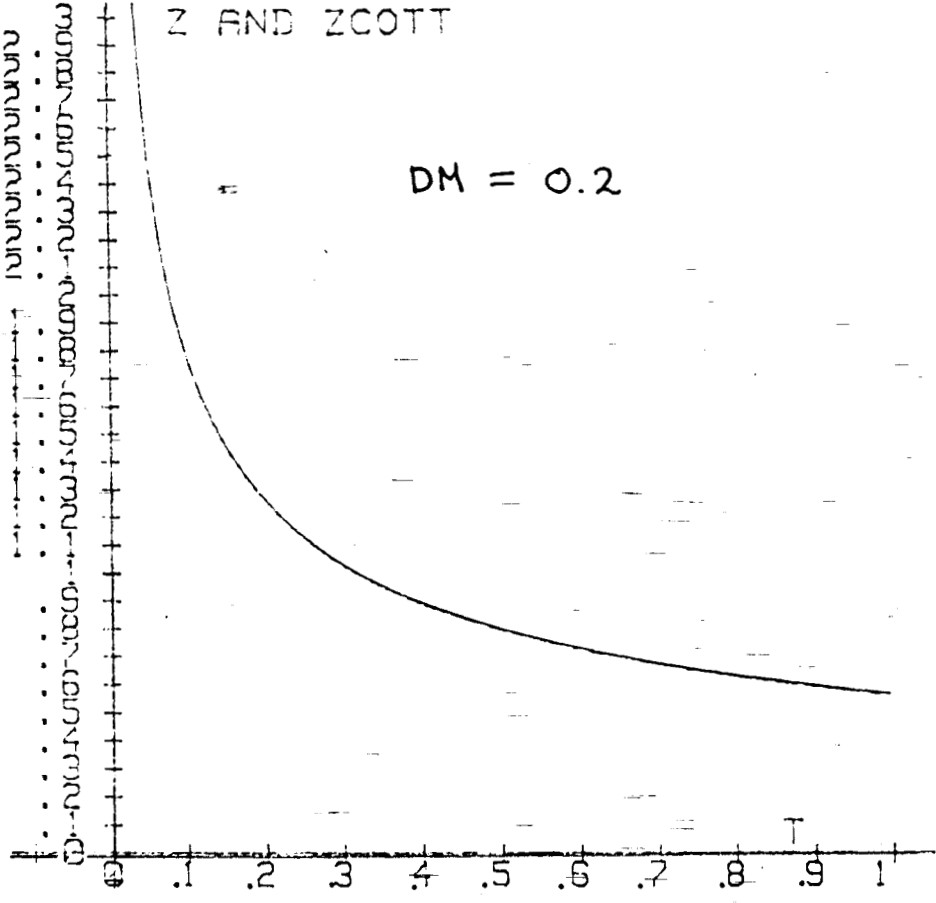


FIG.4.2.e

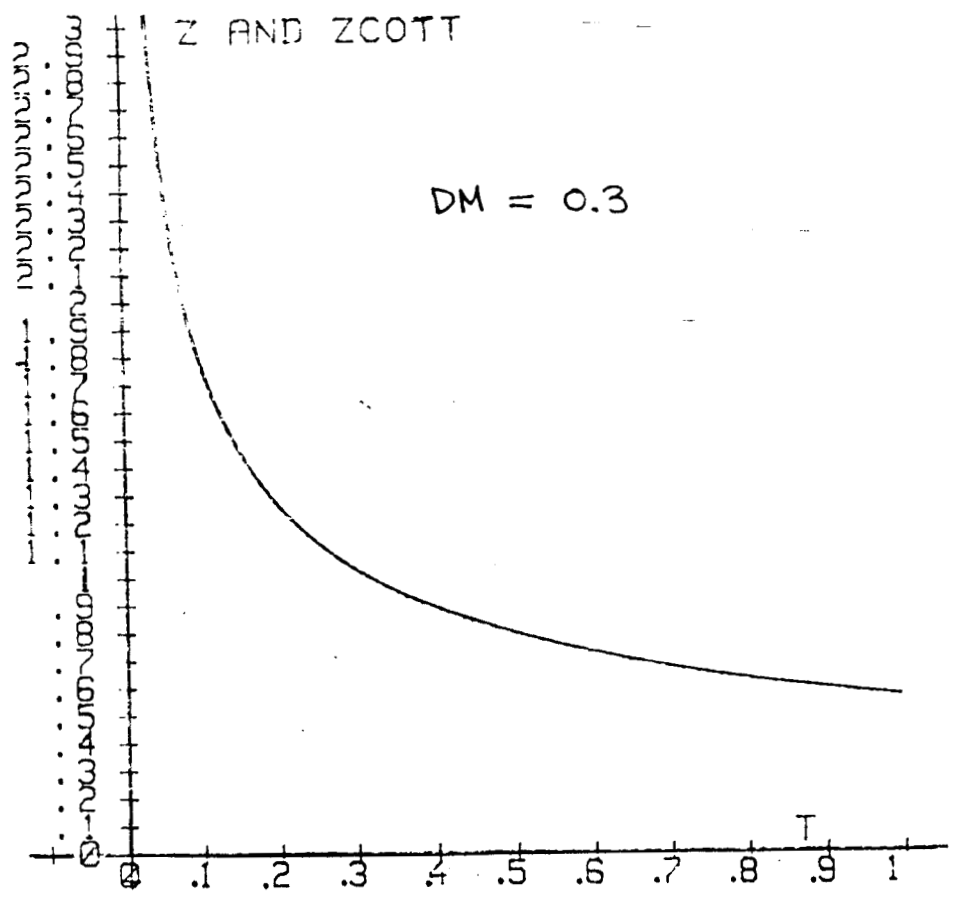


FIG.4.2.f

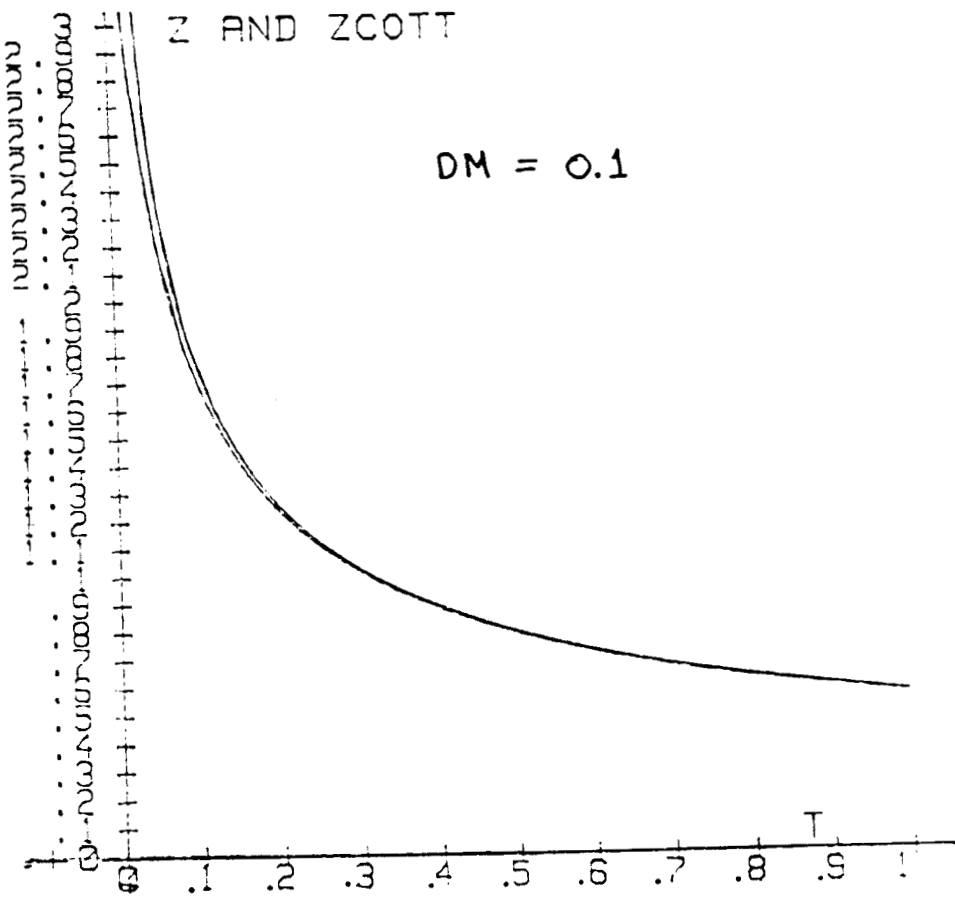


FIG.4.2.g

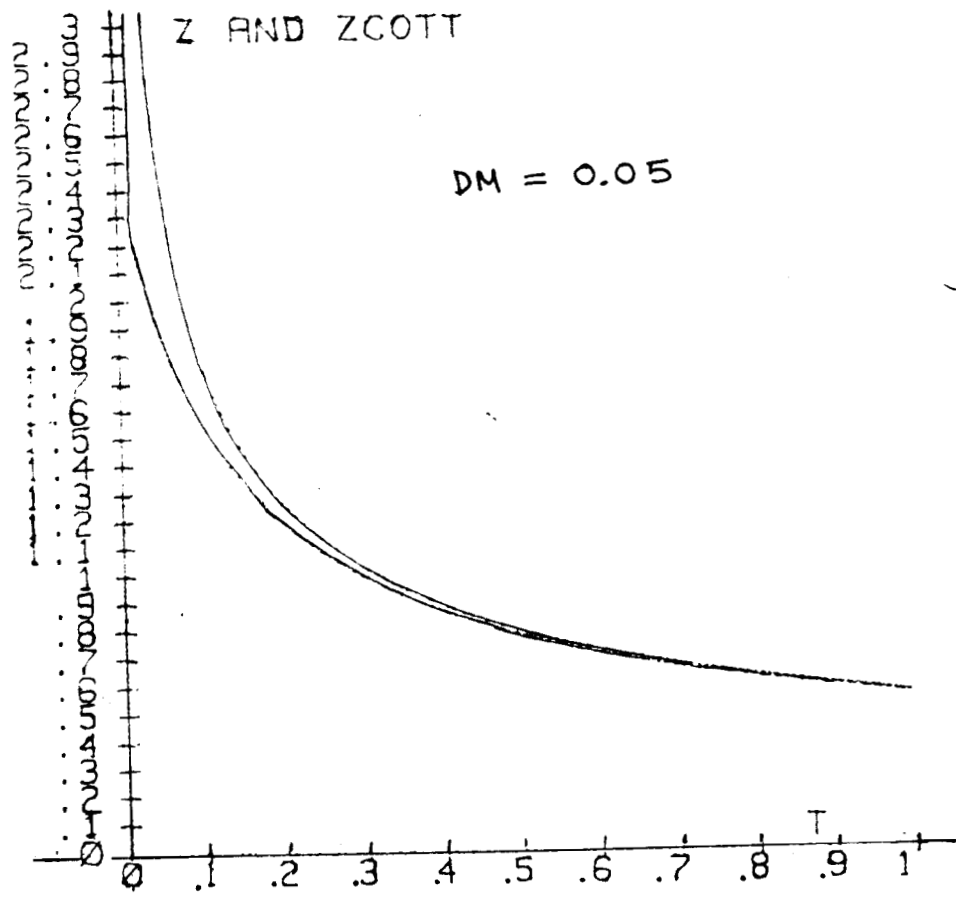


FIG.4.2.h

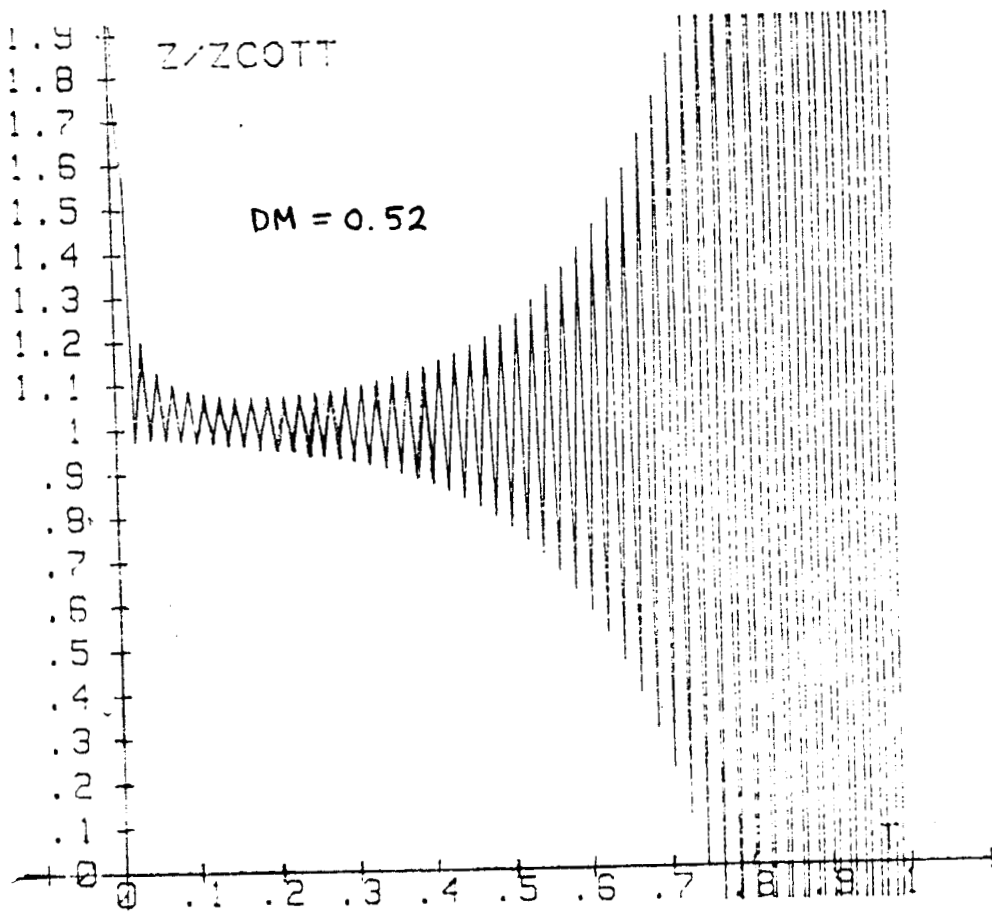


FIG. 4.3 .a.

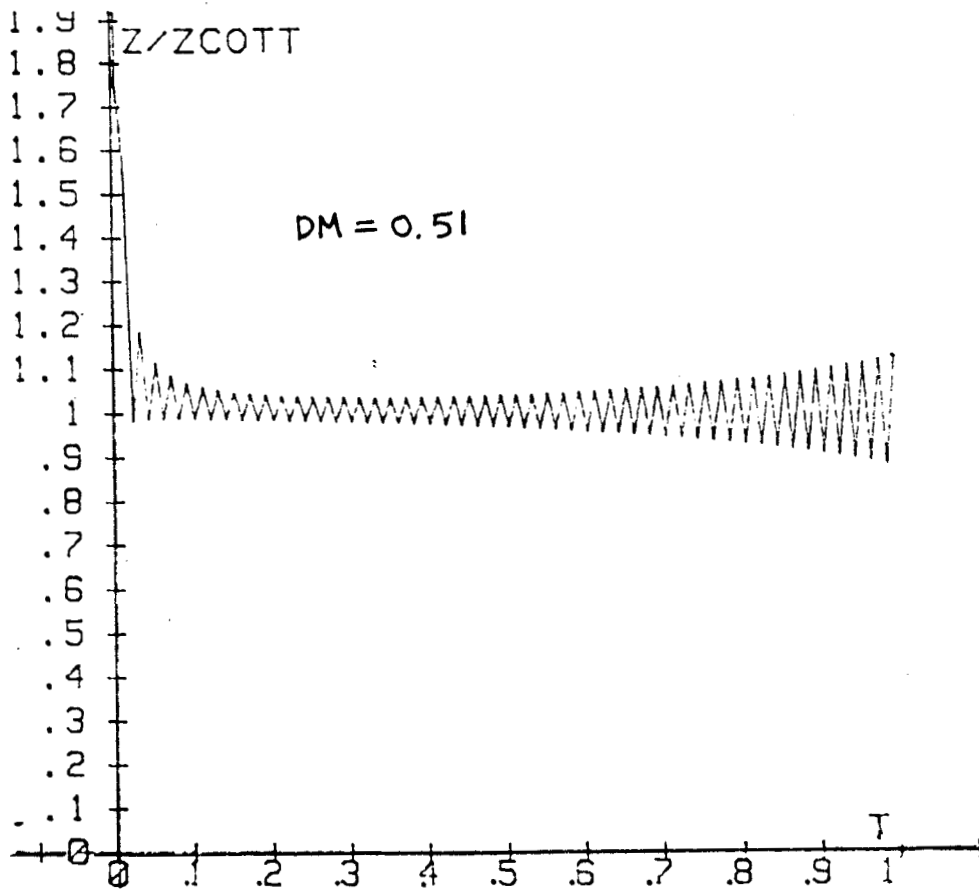


FIG. 4.3.b.

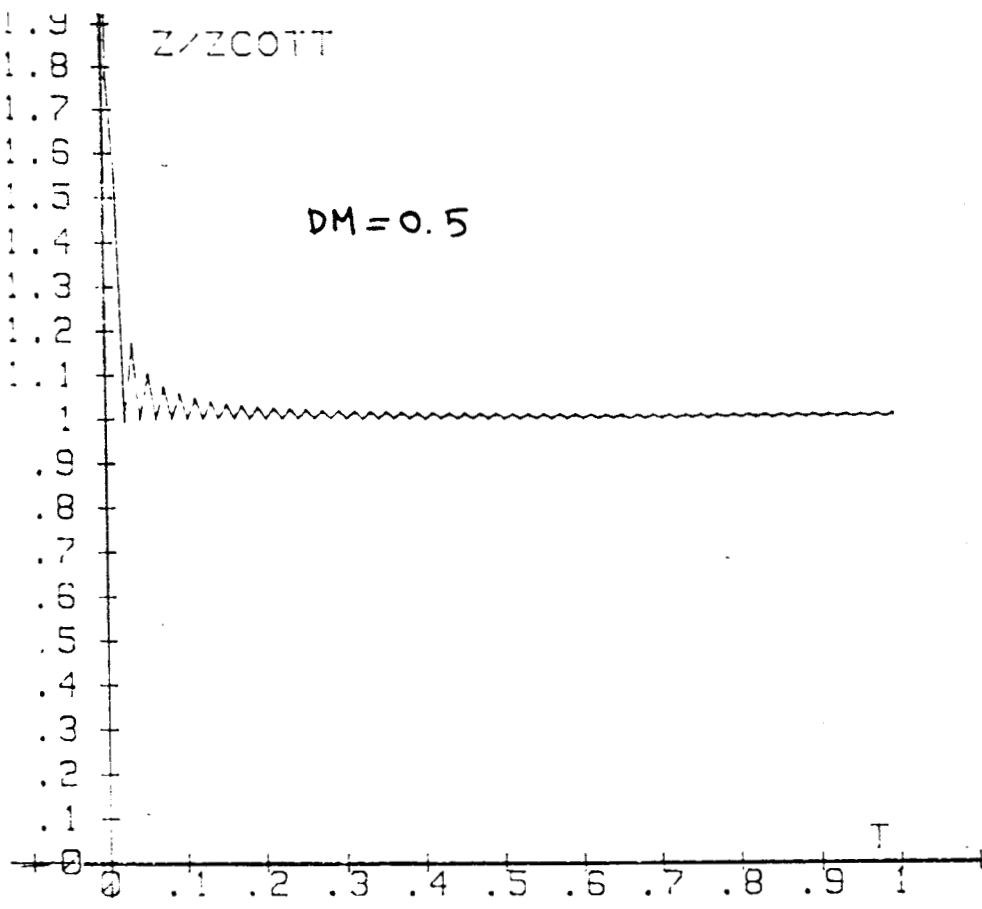


FIG. 4.3.c.

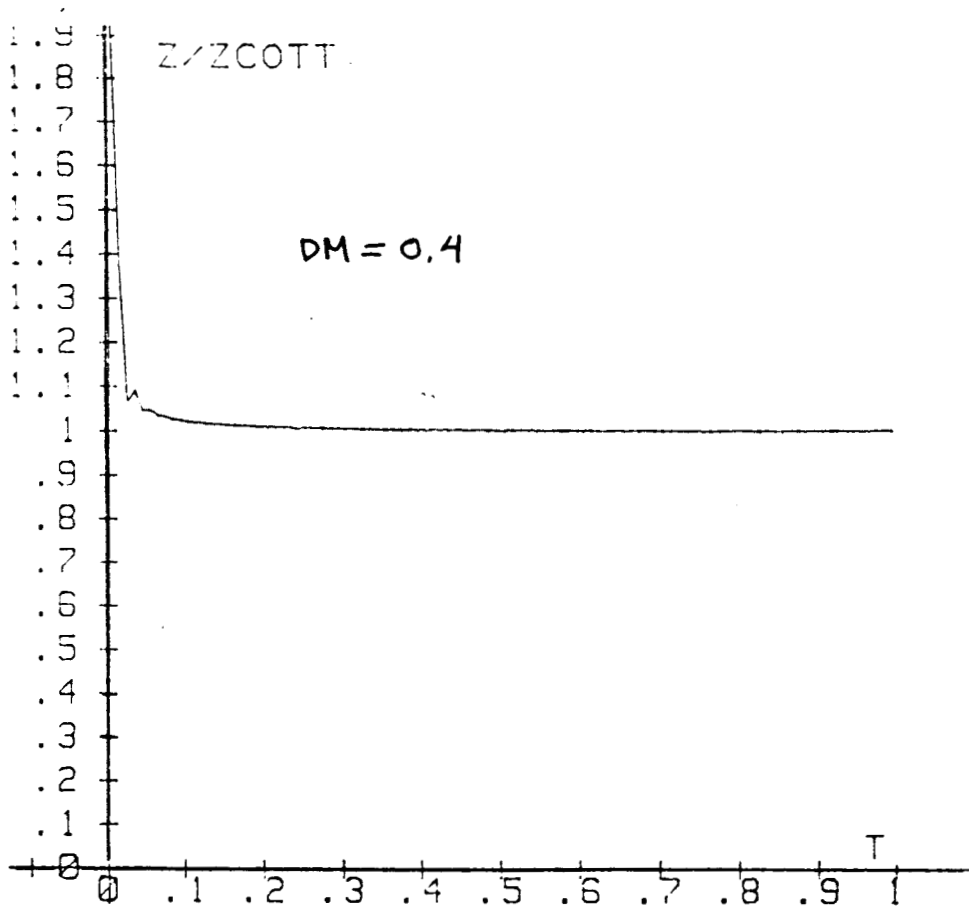


FIG. 4.3. d.

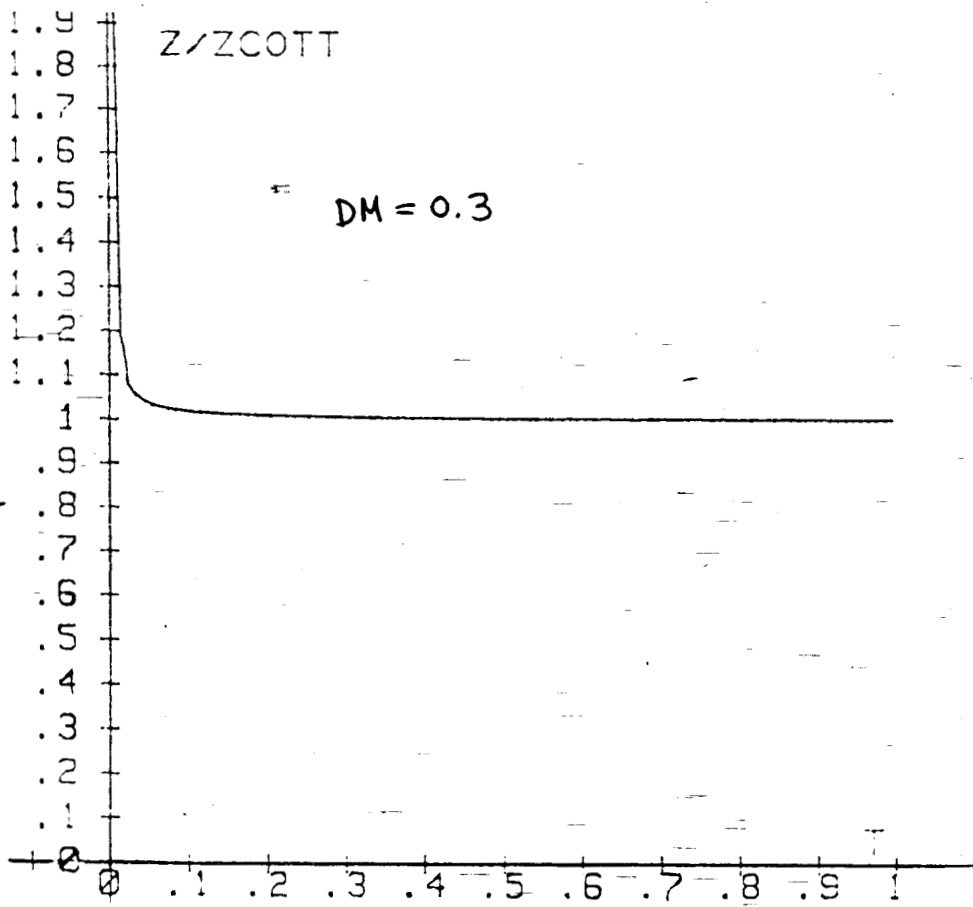


FIG. 4.3. e.

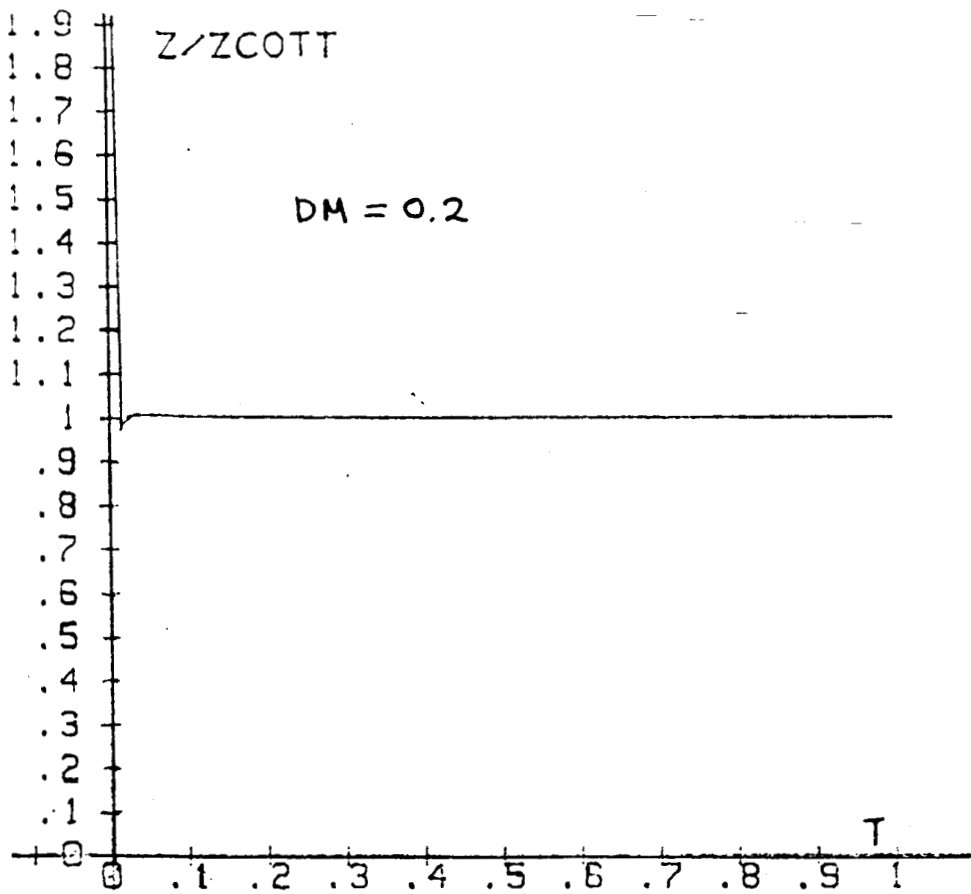


FIG. 4.3. f.

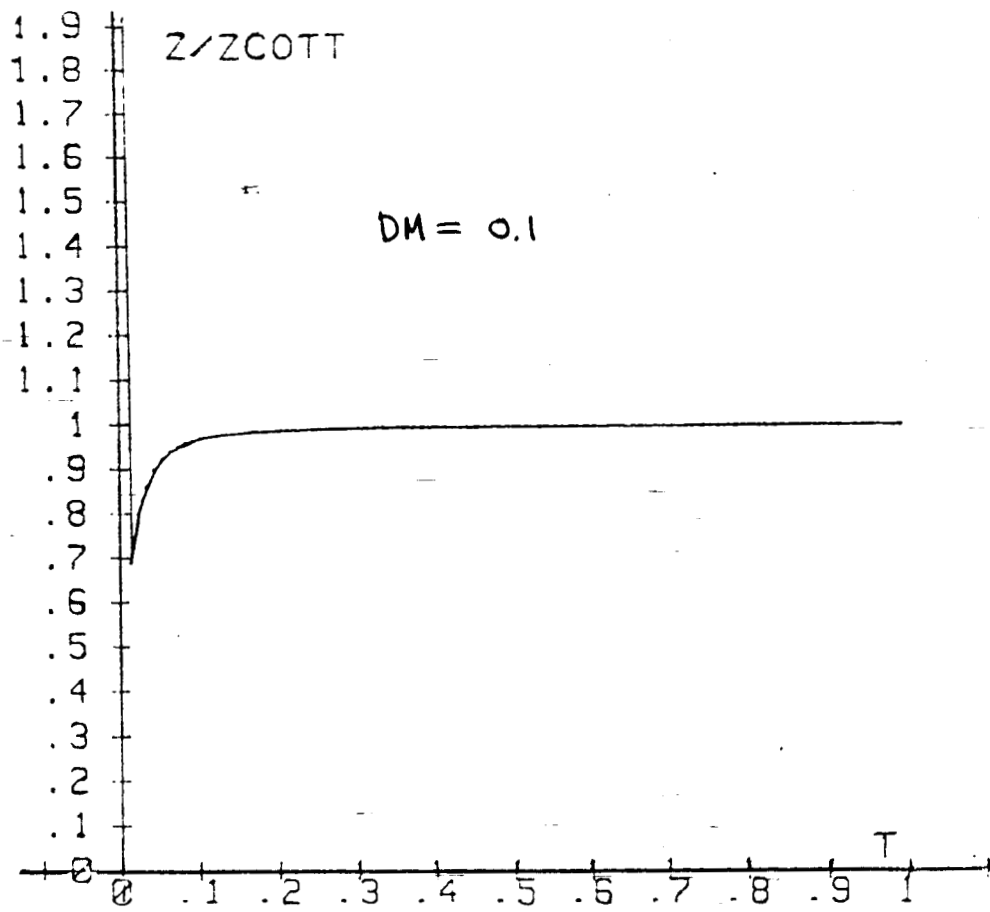


FIG. 4.3. g.

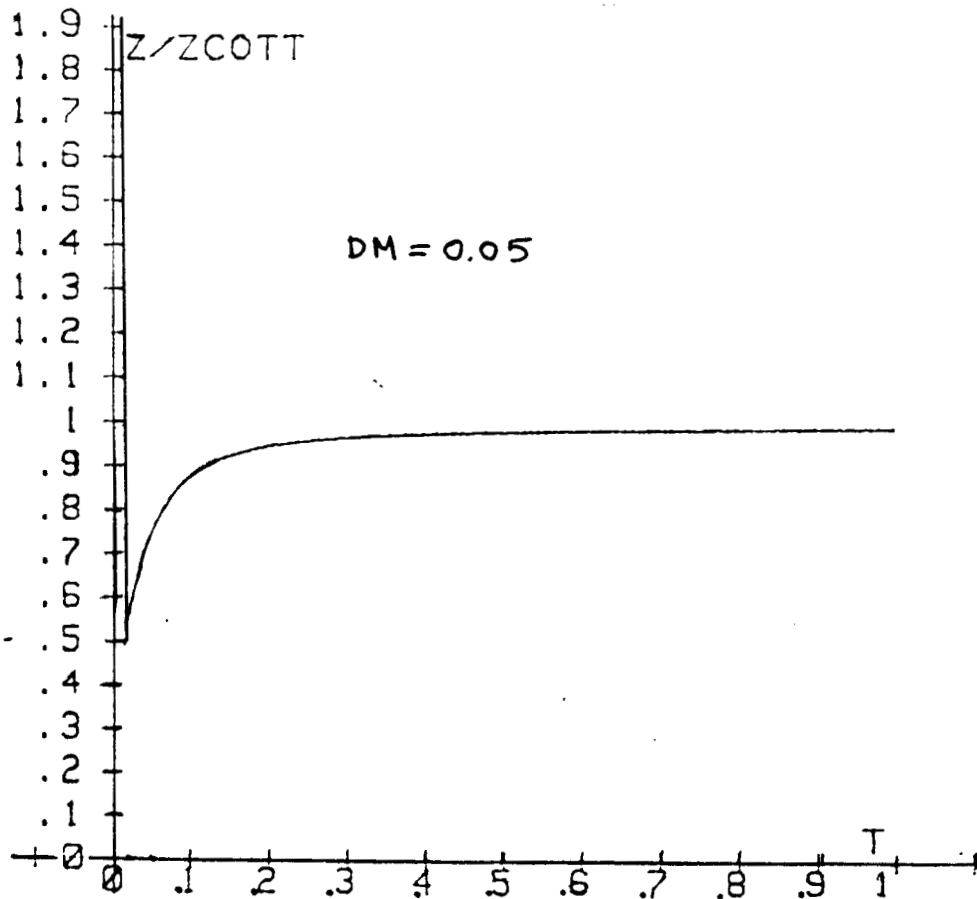


FIG. 4.3. h.

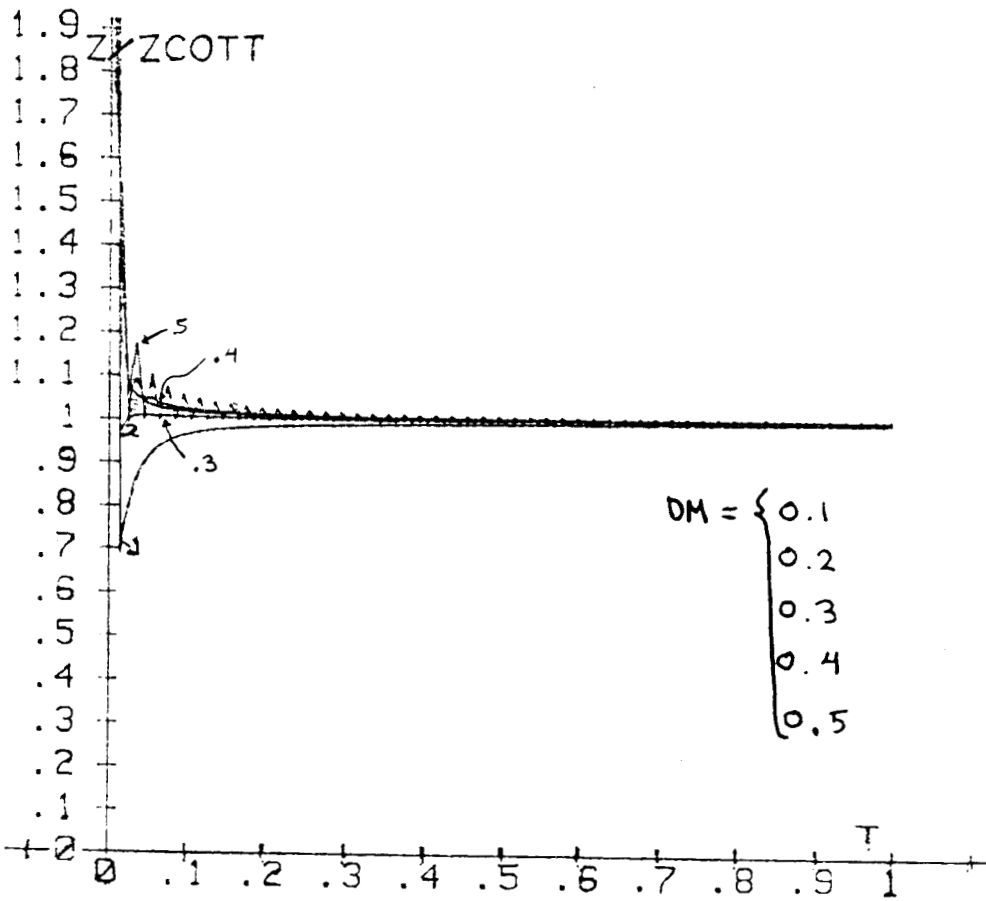


FIG 4.4.

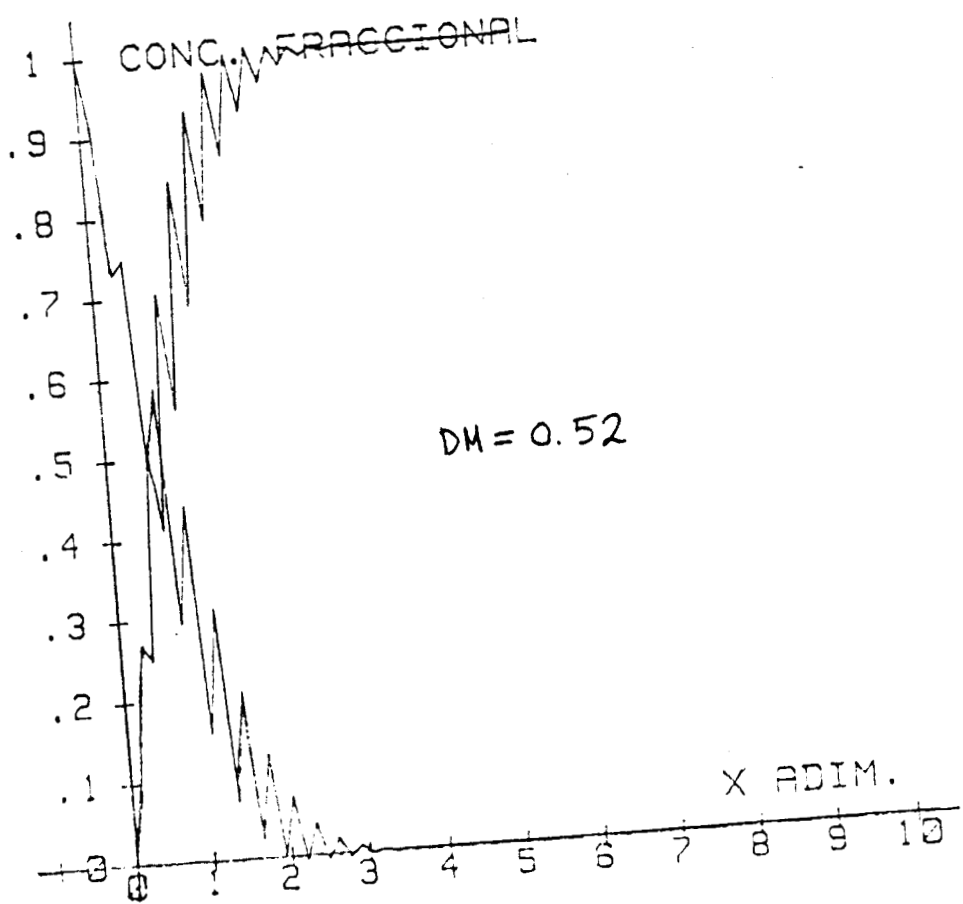


FIG 4.5. a.

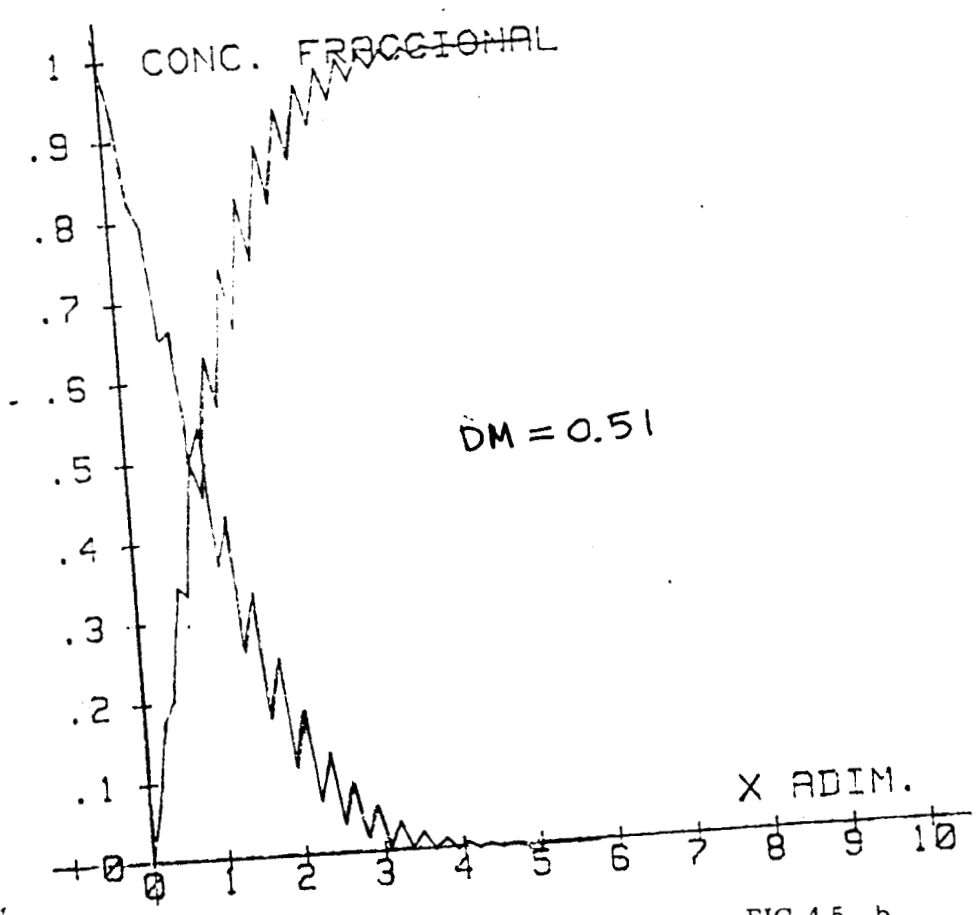


FIG 4.5. b.

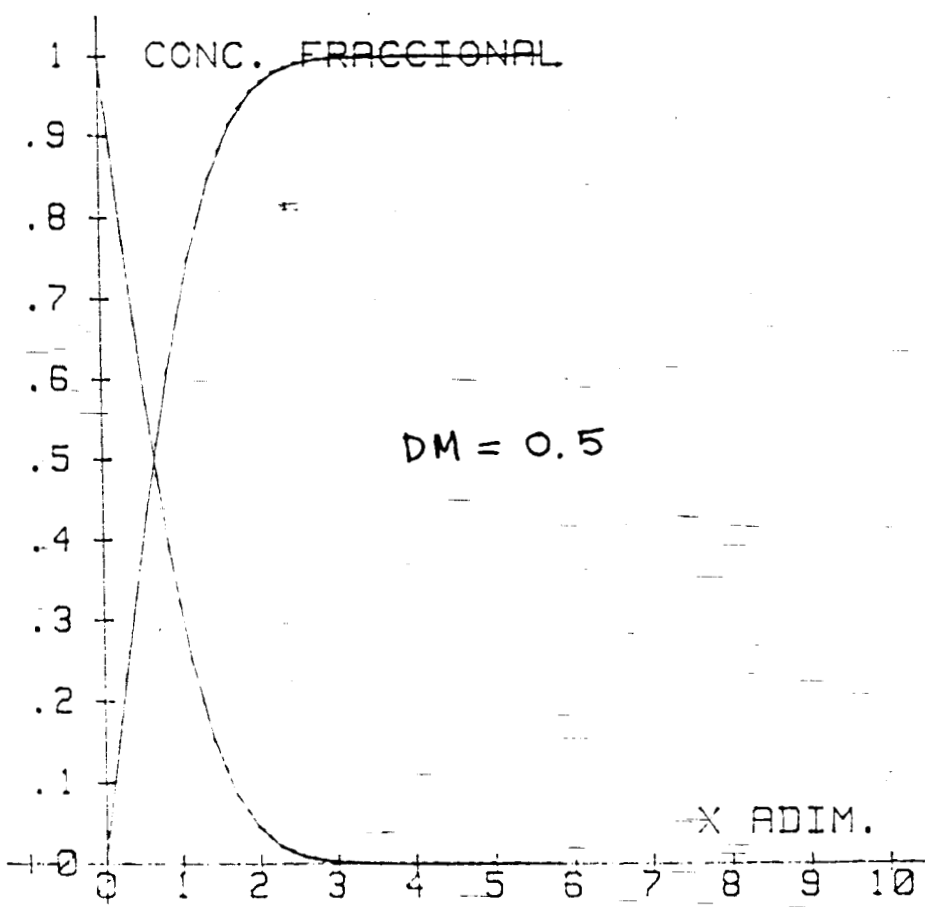


FIG. 4.5. c.

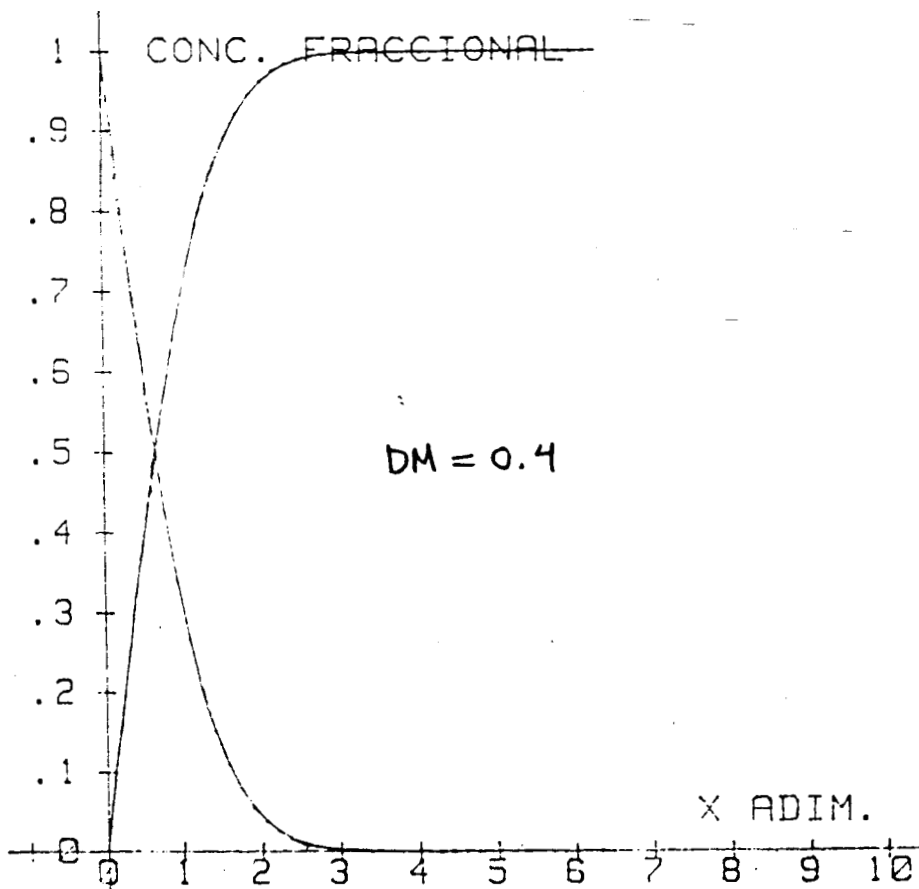


FIG. 4.5. d.

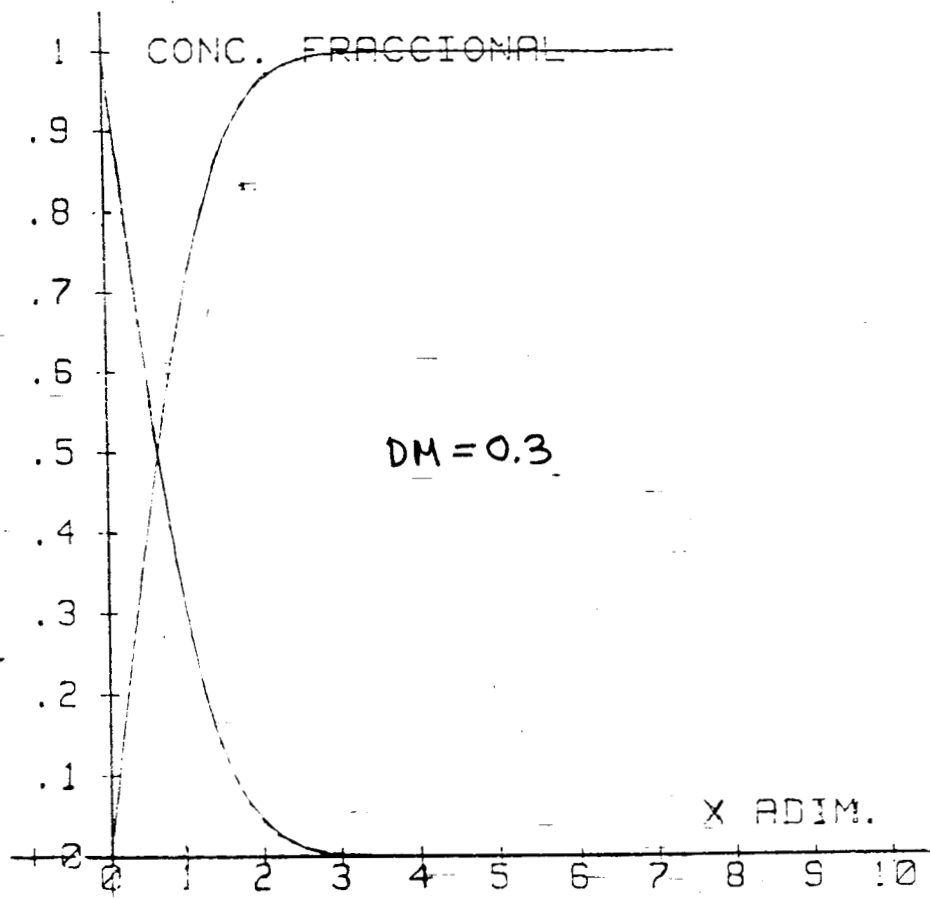


FIG. 4.5.e.

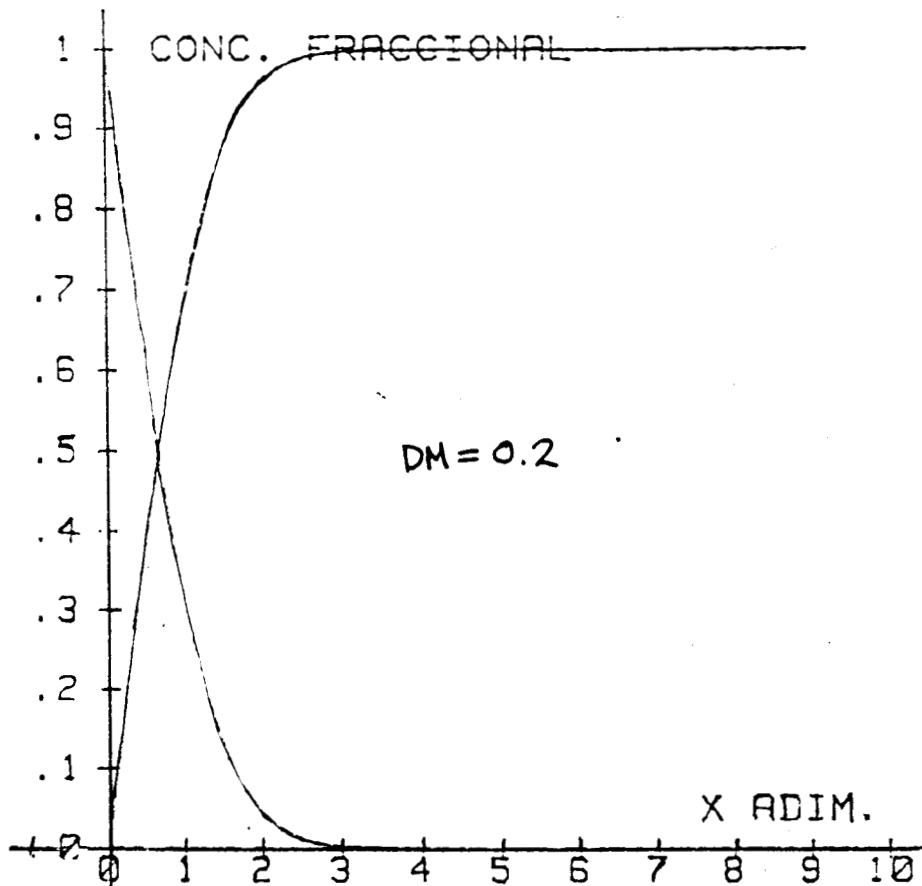


FIG. 4.5. f.

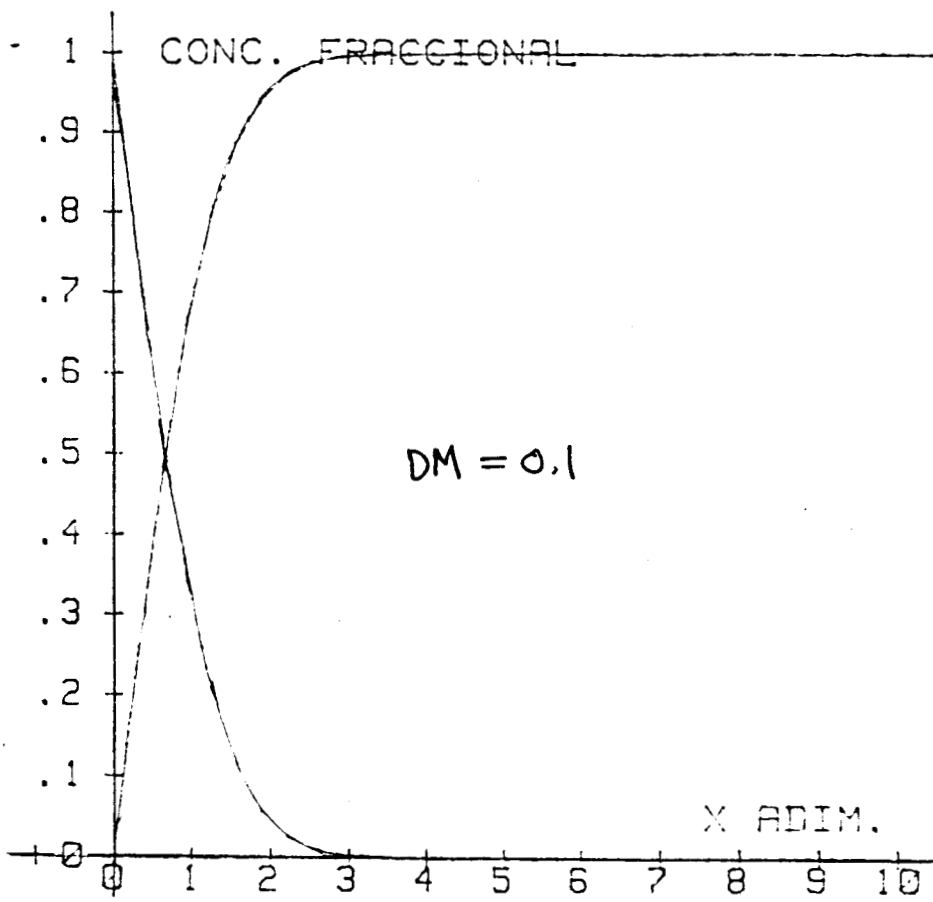


FIG. 4.5. g.

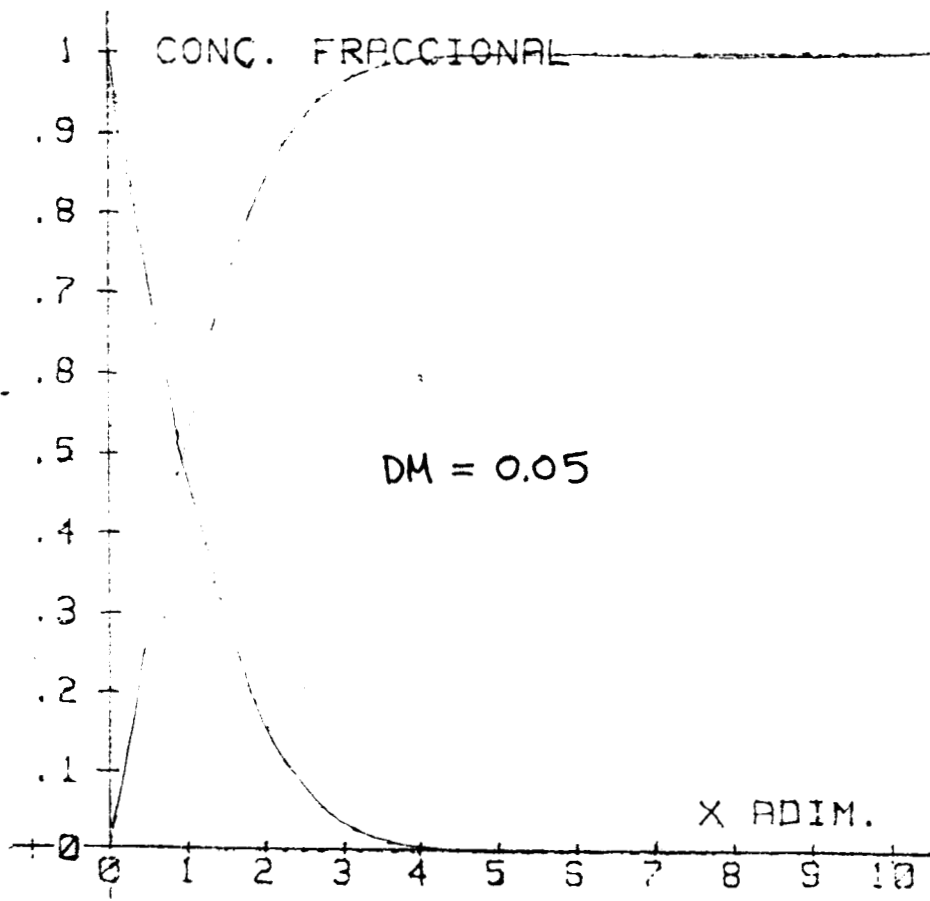
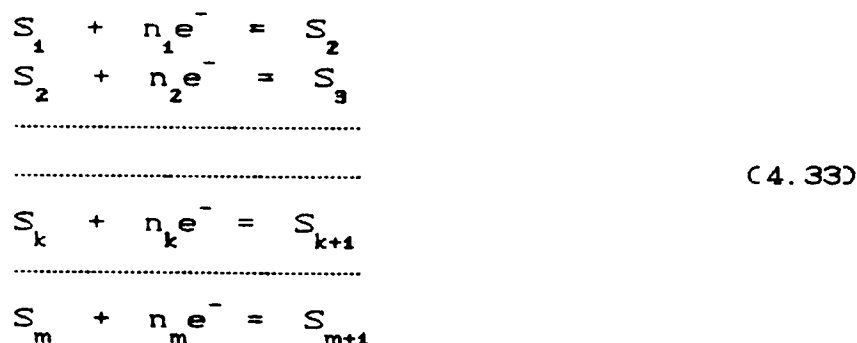


FIG. 4.5. h.

4.2 SIMULACION DE REACCIONES ELECTROQUIMICAS REVERSIBLES MULTITAPAS.

La mayor parte de la teoría necesaria para simular este tipo de reacciones se dió en la sección 3.4 de ésta tesis. Aquí solo se consideran algunos detalles complementarios útiles en la codificación de un programa de computadora que pueda ser empleado en la simulación de reacciones electroquímicas reversibles multietapas.

Sea el siguiente esquema de reacción:



La ecuación de difusión asociada a cada una de las especies en el mecanismo (4.33) puede escribirse en forma generalizada y en términos de concentraciones fraccionales como:

$$\frac{\partial F_k}{\partial t} = D_k \cdot \frac{\partial^2 F_k}{\partial x^2}
 \tag{4.34}$$

lo que en forma discreta queda como:

$$\frac{F_k(I, J+1) - F_k(I, J)}{\Delta t} = \frac{D_k}{(\Delta x)^2} [F_k(I+1, J) - 2*F_k(I, J) + F_k(I-1, J)]
 \tag{4.35}$$

Si por conveniencia incluimos en el arreglo dimensionado para la variable F, un nuevo índice K para cada especie (o paso de reacción) entonces la ecuación (4.35) se convierte en:

$$F_{K,I,J+1} = F_{K,I,J} + DM(K) * [F_{K,I+1,J} - 2 * F_{K,I,J} + F_{K,I-1,J}] \quad (4.36)$$

ecuación que es válida para los siguientes valores de los índices K, I y J:

$$K = 1 \quad \text{a} \quad NSPEC = M + 1 \quad (4.37a)$$

$$I = 1 \quad \text{a} \quad IMAX = 4.2 * J^{1/2} \quad (4.37b)$$

$$J = 0 \quad \text{a} \quad JMAX = L \quad (4.37c)$$

donde se ha supuesto que los índices I y J pueden iniciar en cero, lo cual es más conveniente en el Método Puntual que se utilizará en esta sección. NSPEC = número de especies, e IMAX y JMAX tienen el mismo significado que se les asignó en la sección precedente.

Para las ecuaciones iniciales se supuso que:

$$F_{C1,I,0} = 1 \quad , \quad I = 0 \quad \text{a} \quad IMAX \quad (4.38a)$$

$$\text{y} \quad F_{K,I,0} = 0 \quad , \quad K = 2 \quad \text{a} \quad NSPEC \quad (4.38b)$$

$$I = 0 \quad \text{a} \quad IMAX$$

Para la condición a la frontera en $x = 0$, se tomó en cuenta la ecuación (3.148) del capítulo anterior, que en forma codificada en BASIC (o FORTRAN) para una reacción de 3 etapas es:

$$F_{C1,0,J} = NUMF(J) / DENF \quad (4.39)$$

donde:

$$NUMF(J) = F_{C1,1,J} + DDC(2) * F_{C2,1,J} + DDC(3) * F_{C3,1,J} + DDC(4) * F_{C4,1,J} \quad (4.40)$$

$$\text{y} \quad DENF = DENF1 + DENF2 + DENF3 \quad (4.41)$$

siendo

$$DDC(K) = DM(K) / DM(1) \quad (4.42)$$

la razón entre el K-ésimo coeficiente de difusión modelo y DM(1)

Además se definió:

$$\begin{aligned}
\text{DENF1} &= 1 + \text{DDC}(2) * \text{EXPC}(-\text{NC}(1) * (\text{P} - \text{POC}(1))) \\
\text{DENF2} &= \text{DDC}(3) * \text{EXPC}(-\text{NC}(1) * (\text{P} - \text{POC}(1))) - \text{NC}(2) * (\text{P} - \text{POC}(2)) \\
\text{DENF3} &= \text{DDC}(4) * \text{EXPC}(-\text{NC}(1) * (\text{P} - \text{POC}(1))) - \text{NC}(2) * (\text{P} - \text{POC}(2)) \\
&\quad - \text{NC}(3) * (\text{P} - \text{POC}(3)) \qquad \qquad \qquad (4.43a,b,y c)
\end{aligned}$$

Aquí $\text{N}(K)$ es el número de electrones y los parámetros adimensionales P y PO están dados por:

$$P = \frac{f}{RT} \cdot E = \text{FENRT} * E = (38.376519 \text{ Volts}^{-1}) * E \qquad (4.44)$$

y

$$\text{POC}(K) = \text{FENRT} * \text{EOC}(K) \qquad (4.45)$$

donde:

$$\text{FENRT} = f/RT = 38.376519 \text{ Volts}^{-1}$$

En la frontera $x=0$, y puesto que se están considerando reacciones electroquímicas reversibles multietapas, es válido emplear la ecuación de Nernst que en términos de concentraciones fraccionales es:

$$\text{FC}(K+1,0,J) = \text{FC}(K,0,J) * \text{EXPC}(-\text{N}(K) * (\text{P} - \text{POC}(K))) \qquad (4.46)$$

La condición a la frontera cuando $x \rightarrow \infty$ es:

$$\text{FC}(1, \text{IMAX}, J) = 1 \qquad (4.47)$$

En el cálculo del gradiente de concentración adimensional G_2P , que es directamente proporcional a la corriente, se decidió la utilización de la aproximación bipuntual definida por la ecuación (3.132) del capítulo precedente. La forma digitalizada de dicha ecuación para un sistema de reacciones electroquímicas reversibles de tres etapas puede verse en el listado del programa correspondiente (apéndice B) después del comentario "CALCULO DE LA CORRIENTE BIPUNTUAL"

La parte realmente importante del programa y la que mayor tiempo de computadora consume es la correspondiente a la ecuación (4.36) con la cual se resuelve por medio de la técnica del MDF la

segunda ley de Fick dada por (4.34).

Lo que resta del programa no es mas que el tratamiento de los datos obtenidos de G2P (gradiente de concentración adimensional bipuntual) .vs. T (tiempo adimensional). Con lo que es ya posible construir los cronoamperogramas correspondientes a las reacciones electroquímicas simuladas, a partir de las cuales, para determinados tiempos de muestreo se obtienen los voltamperogramas simulados.

Para poder guardar en memoria los datos de G2P correspondientes a diferentes pulsos de potencial tuvo que definirse un índice de potencial que esta dado por la siguiente fórmula:

$$\text{INDE} = \frac{E - E1}{\text{DELTE}} + 1 \quad (4.48)$$

donde: E: es un potencial en Volts

E1; es el valor del pulso de potencial más bajo aplicado. (esto es, el más negativo)

DELTE; es el espaciamento de potencial existente entre pulso y pulso

El índice máximo de potencial se define mediante:

$$\text{INDEMAX} = \frac{E2 - E1}{\text{DELTE}} \quad (4.49)$$

siendo E2; el valor del pulso de potencial más alto aplicado (el más positivo)

Tomando en cuenta (4.48), el gradiente de concentración adimensional bipuntual tendrá que dimensionarse en la memoria de la computadora para dos índices , ya que:

$$\text{G2P} = \text{G2P}(J, \text{INDE}) \quad (4.50)$$

Con lo anterior es fácil ver que a cada cronoamperograma le corresponderá un índice (entero) de potencial (INDE) dado por (4.48).

El voltamperograma no resulta ya difícil de construir una vez que se tienen las definiciones anteriores, excepto por el hecho de que para graficar G2P(J, INDE) .vs. E hay que tomar en cuenta las

peculiaridades del sistema de computo con el cual se esta trabajando. En particular, para la computadora Hewlett-Packard 9826 es necesario definir un "factor de potencial" EFAC que toma en cuenta la escala real del eje de los potenciales; así, se encontró que la siguiente fórmula resulta conveniente para relacionar EFAC con el índice de potencial INDE:

$$EFAC = \frac{100}{INDEMAX} \cdot [-INDE + (INDEMAX + 1)] \quad (4.51)$$

El programa que se lista en el apéndice B, es aún susceptible de ser optimizado tanto en lo referente a la minimización de tiempos computacionales, como en lo que respecta a las subrutinas de graficación. En especial la subrutina para graficar $G2P$.vs. $T^{-1/2}$ comienza a fallar cuando la cantidad de datos que tiene que retener en memoria la H.P. 9826 es considerable.

A continuación se presentan algunos ejemplos de aplicación del programa para simular los cronoamperogramas y los voltamperogramas de algunos esquemas de reacción específicos bajo la suposición de que se comportan en forma reversible.

4.2.1. REACCION DE Fe(III) /Fe(II) EN PRESENCIA DE IONES CLORURO

Aquí se considera la reacción de reducción del ión Fe(III) en presencia de iones cloruro a $pH = 1$ y $pCl = 1$ en concordancia con la parte experimental, que fue discutida en lo esencial en la sección 3.0 de ésta tesis, más detalles sobre el experimento pueden consultarse en la ref.58

De la figura 4.6 que es un diagrama de Pourbaix (obtenido por el grupo de Electroquímica de la UAM-I) para Fe(III)-Fe(II) en presencia de iones cloruro a $pH = 1$; se observa que a $pCl = 1$ el ión Fe(III) esta complejado predominantemente en la forma de $FeCl_2^+$, de modo que la reacción electroquímica de reducción a considerar es:



ecuación que puede ser reescrita con el objeto de simplificar

como:



donde E'_0 es un potencial normal aparente (en concordancia con la terminología de Charlot, ref. 16, 17) cuya definición se obtiene a partir de la ecuación de Nernst para la reacción (4.52), esto es:

$$E = E'_0 + 0.06 \cdot \log \frac{|\text{FeCl}_2^+|}{|\text{FeCl}^+| |\text{Cl}^-|}$$

$$E = E'_0 - 0.06 \cdot \log |\text{Cl}^-| + 0.06 \cdot \log \frac{|\text{FeCl}_2^+|}{|\text{FeCl}^+|} \quad (4.54)$$

puesto que $p\text{Cl} = -\log |\text{Cl}^-|$ y dado que $|\text{FeCl}_2^+| = |\text{Fe(III)}|$ y $|\text{FeCl}^+| = |\text{Fe(II)}|$, la ecuación (4.54) queda:

$$E = E'_0 + p\text{Cl} + 0.06 \cdot \log \frac{|\text{Fe(III)}|}{|\text{Fe(II)}|} \quad (4.55)$$

definiendo al potencial normal aparente como:

$$E'_0 = E'_0 + 0.06 \cdot p\text{Cl} \quad (4.56)$$

La ecuación de Nernst para la reacción (4.53) es sencillamente:

$$E = E'_0 + 0.06 \cdot \log \frac{|\text{Fe(III)}|}{|\text{Fe(II)}|} \quad (4.57)$$

a $\text{pH} = 1$ y $p\text{Cl} = 1$, el potencial normal aparente de la reacción (4.53) puede obtenerse del diagrama de Pourbaix (fig 4.6) que es:

$$E'_0 \cong 0.747 \text{ V/CRHE} \quad (4.58)$$

Por otro lado, del voltamperograma experimental (fig. 3.9) se

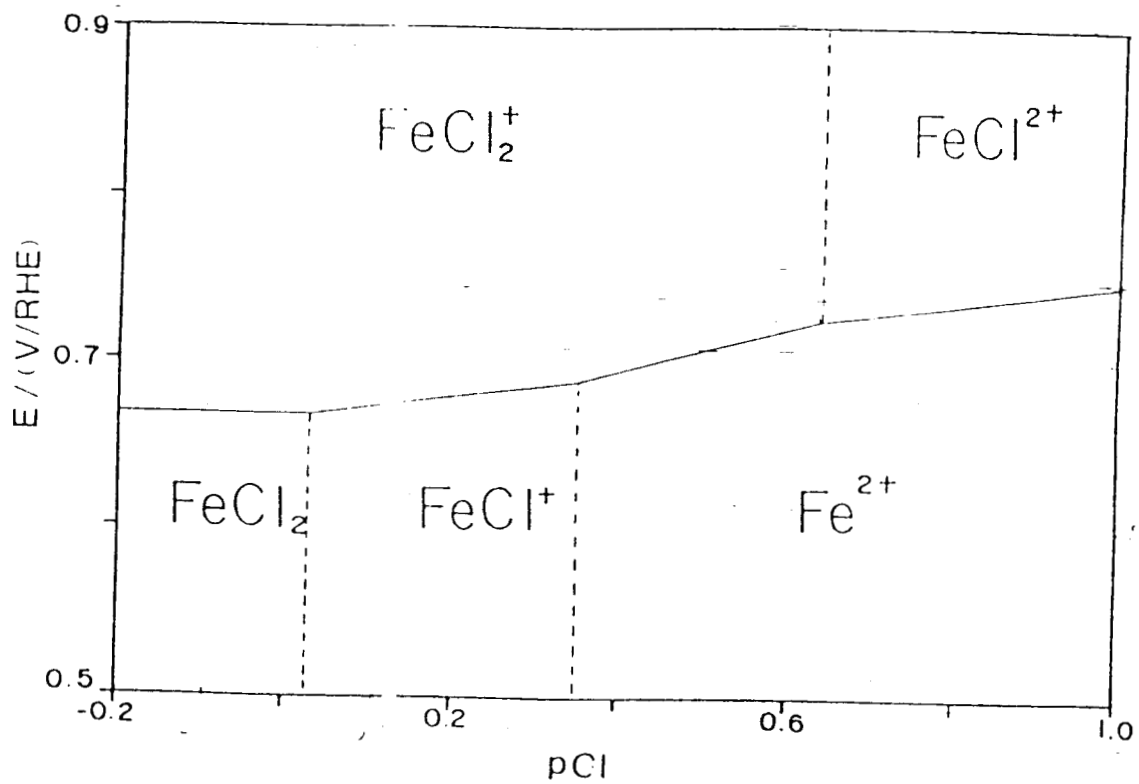


FIG.4.6 DIAGRAMA DE PUORBAIX PARA Fe(III)/Fe(II) EN PRESENCIA DE IONES CLORURO A $pH=1$

obtiene un potencial de media onda que no es exactamente igual a E'_o (por diversos factores, tales como por ejemplo la no igualdad de los coeficientes de difusión de las especies involucradas), así:

$$E_{1/2} = 471\text{mV/ESC} = 713\text{mV/RHE} = 0.713\text{V} \quad (4.59)$$

En la simulación para la reacción (4.53) se considerará idealmente que $E_{1/2} \cong E'_o = .747\text{V}$.

El conjunto de datos considerados en la simulación numérica fue:

```

NSPEC = 2 especies
NC(1) = 1 electrón
DC(1) = DC(2) = 1 x 10-9 m2/s (coef. de difusión)
DMC(1) = DMC(2) = 0.3 (coef. de difusión modelo)
EOC(1) = 0.747 V
E1 = 0.64 V (pulso de pot. más negativo)
E2 = 0.94 V (pulso de pot. más positivo)
DELTE = 0.02V = 20mV (espaciamento entre cada
                    pulso de potencial)
L = JMAX = 50 (número de iteraciones correspon-
                dientes al índice J del tiempo adi-
                mensional)

```

El cronoamperograma simulado, suponiendo reacción electroquímica reversible, se muestra en la fig. 4.7, observándose una clara analogía con la forma de las curvas experimentales de la fig. 3.8.

El voltamperograma simulado para esta reacción obtenido a diferentes tiempos de muestreo (específicamente, con un valor de J que va de 5 en 5; con lo cual el espaciamento en tiempo adimensional es de $T = J/L = 5/50 = 0.1$) se presenta en la fig. 4.8. Se observa también, que la forma de las curvas voltamperométricas simuladas es muy similar a las experimentales (ver fig. 3.9), excepto por el hecho de que a potenciales muy negativos el voltamperograma experimental muestra una anomalía que se presenta como una disminución de la corriente hasta un

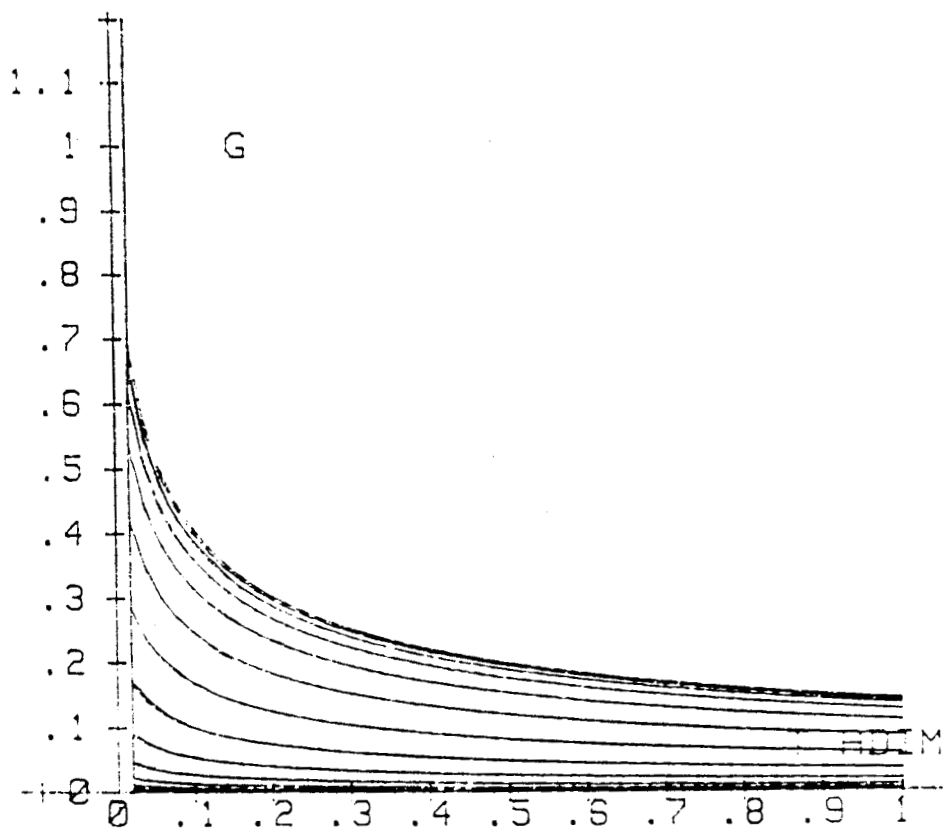


FIG.4.7 CRONOAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Fe(III)/Fe(II)

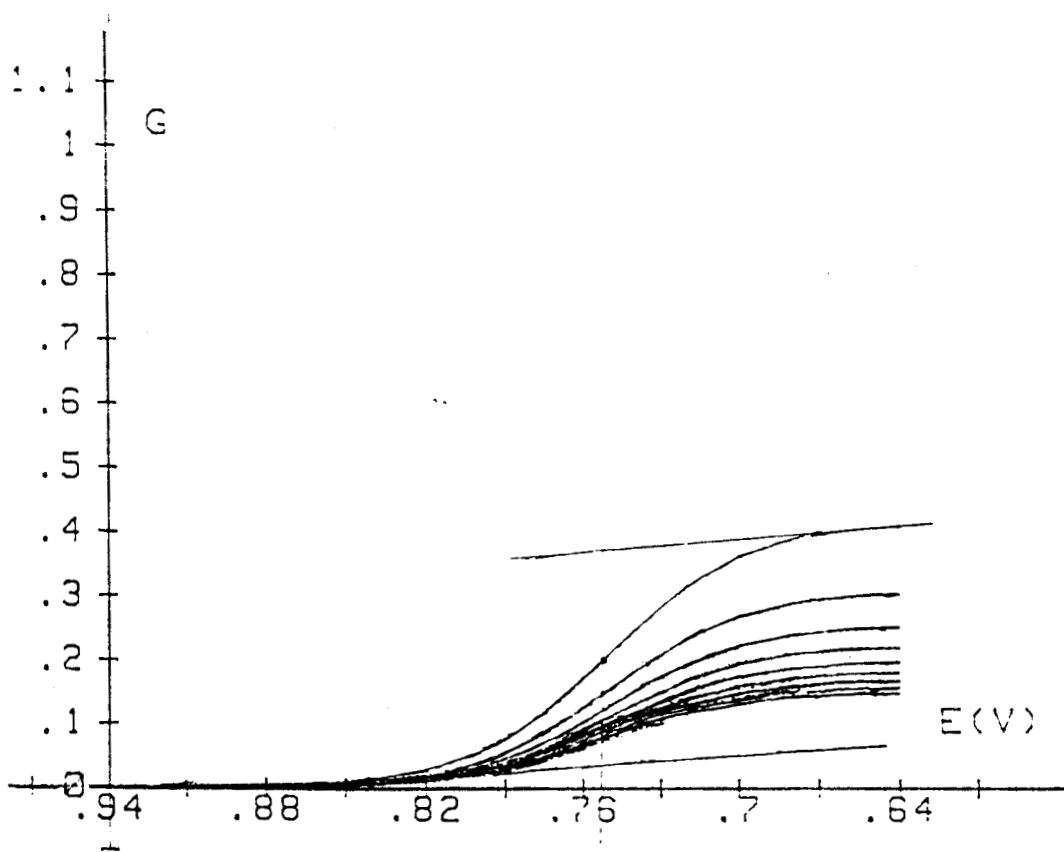


FIG.4.8 VOLTAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Fe(III)/Fe(II)

mínimo relativo, volviendo a incrementarse hasta alcanzar el valor correspondiente a la corriente límite de difusión.

4.2.2. REACCION DE 2 ETAPAS EN SERIE PARA EL SISTEMA Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(II)

En este ejemplo, se consideran las siguientes reacciones sucesivas:



(datos tomados de la pag 69 de la ref. 18)

Suponiendo un comportamiento de tipo reversible en las reacciones anteriores, se fijó el siguiente conjunto de parámetros con el objeto de simular las curvas cronoamperométricas y voltamperométricas.

NSPEC = 3 especies

NC(1) = 3 electrones

NC(2) = 2 electrones

DC(1) = DC(2) = DC(3) = $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

DMC(1) = DMC(2) = DMC(3) = 0.3

EOC(1) = 1.70V

EOC(2) = 1.23 V

L = 50

E1 = 1.0V

E2 = 1.9V

DELTE = 0.02V = 20mV

El cronoamperograma simulado (fig. 4.9) muestra una clara separación entre las zonas correspondientes a cada reacción. La zona I corresponde a la reducción del Mn(IV) en Mn(II) [con transferencia de 2 electrones]; en tanto que en la zona II, se lleva a cabo la transferencia rápida de 3 electrones en la reducción del Mn(VII) a Mn(IV). Los cronoamperogramas de línea

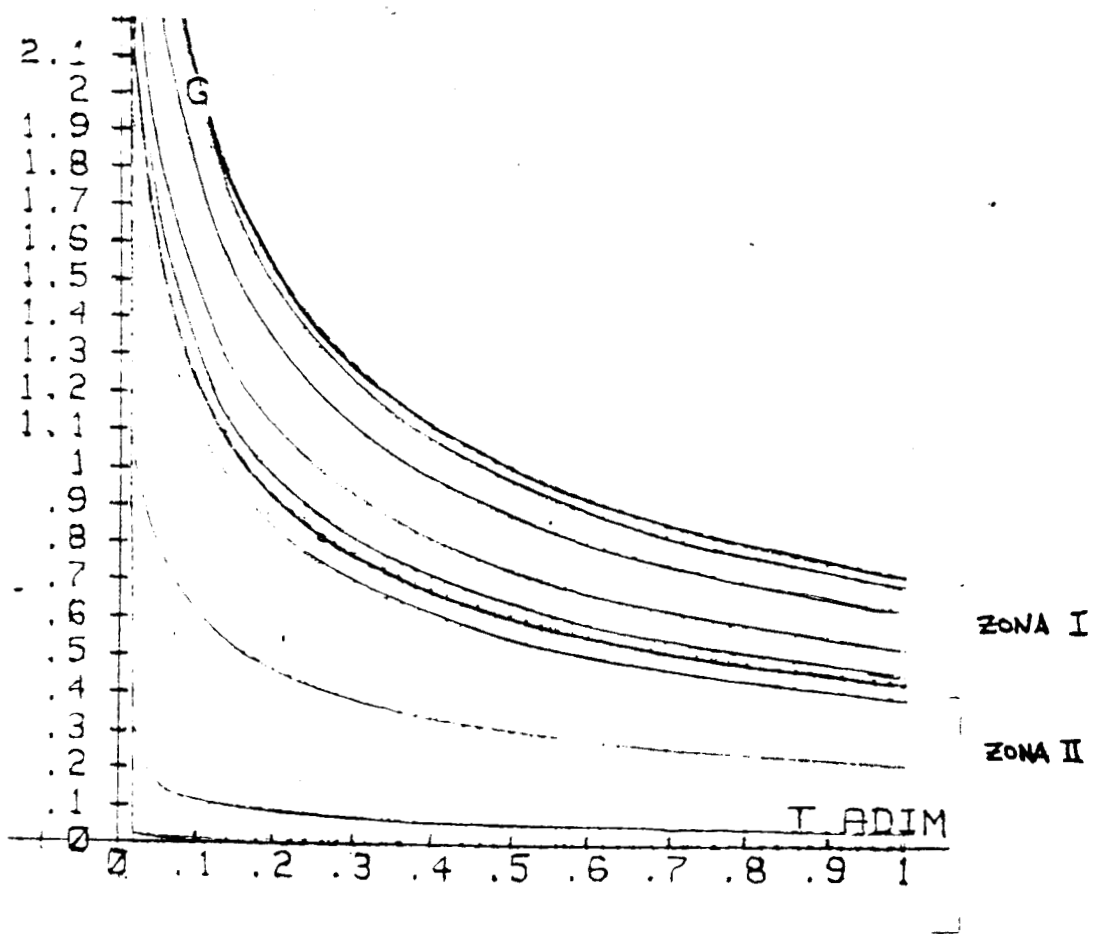


FIG.4.9 CRONOAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(II)

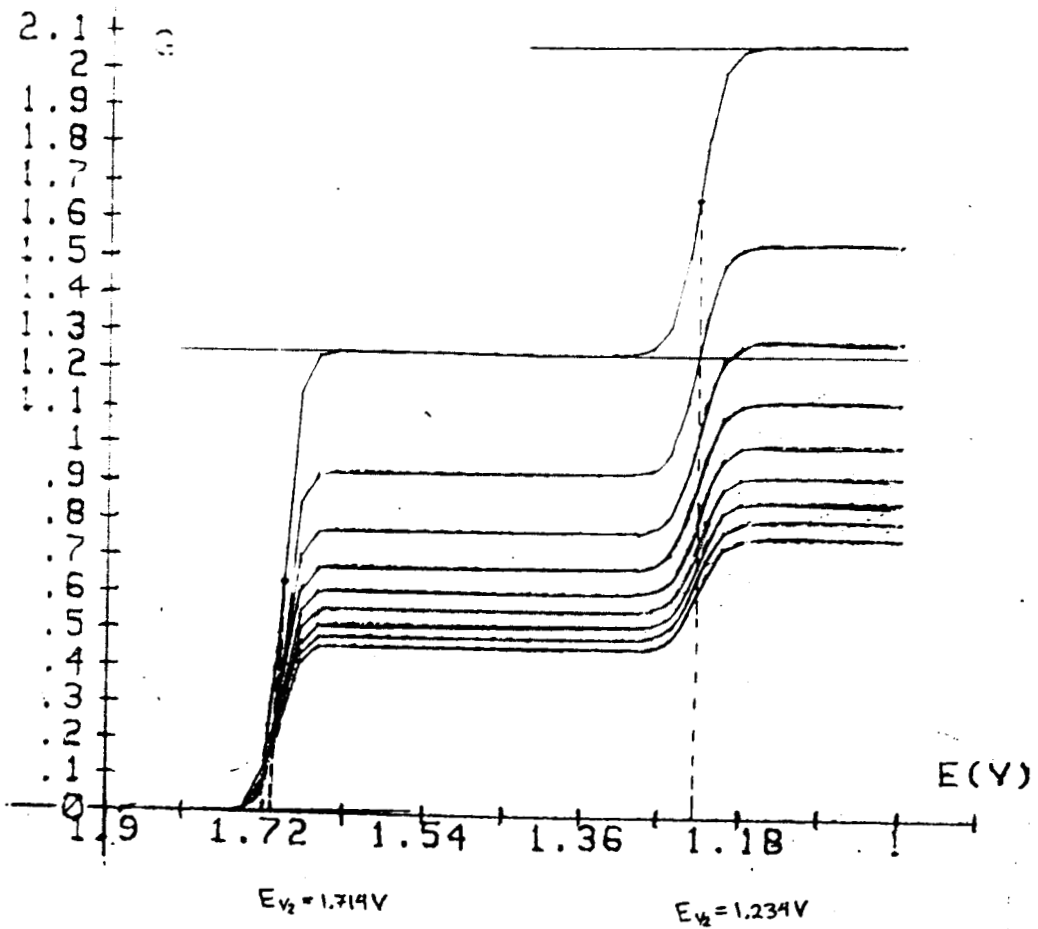


FIG.4.10 VOLTAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(II)

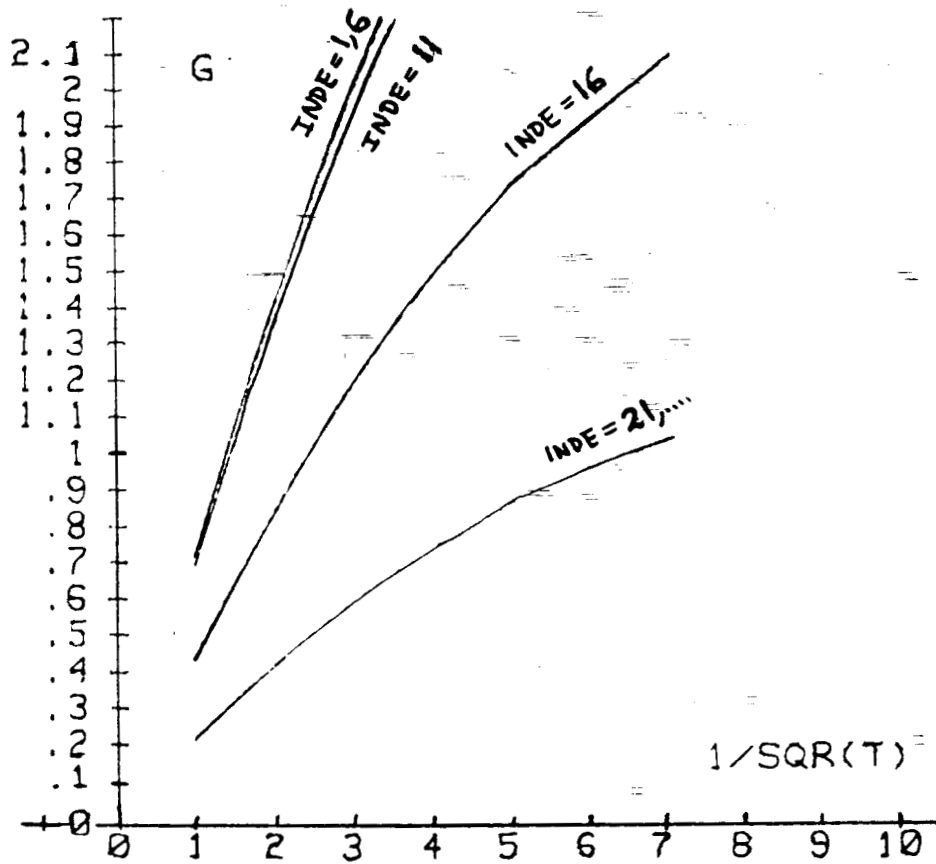


FIG.4.11 GRAFICA DE GRADIENTE DE CONCENTRACION ADIMENSIONAL G .VS. $T^{-\sqrt{2}}$

más marcada son aquellos para los que se ve en el voltamperograma simulado una meseta (o plateau) en la que se tiene la región de difusión pura. Los cronoamperogramas intermedios (de línea débil) corresponden a la región del voltamperograma en la cual se obtiene una disminución del gradiente de concentración adimensional G.

En esa región, se tiene un punto de inflexión del cual puede obtenerse un potencial de media onda $E_{1/2}$ que debe corresponder (aproximadamente) con los potenciales normales para cada una de las reacciones (4.60a y b). Si hemos de ser estrictos, la simulación de los voltamperogramas entre meseta y meseta, debería incluir efectos adicionales a la difusión pura.

Es interesante hacer notar, que los potenciales de media onda observados en los voltamperogramas simulados corresponden casi perfectamente con los potenciales normales de cada una de las reacciones (4.60a y b), ver fig. 4.10

Adicionalmente, se obtuvieron curvas simuladas del tipo G vs. $T^{-1/2}$ (fig. 4.11), en las que se observa un comportamiento cuasi-lineal a pulsos de potencial bajos (correspondientes a índices de potencial (INDEE) también bajos) y tiempos adimensionales altos; en tanto que a pulsos de potencial más positivos, la gráfica G vs. $T^{-1/2}$ comienza a curvarse.

4.2.3 REACCION DE 2 ETAPAS EN SERIE PARA EL SISTEMA Tl(III)/Tl(I)/Tl(0)

En este caso, las reacciones electroquímicas son:



(datos tomados de la ref. 7)

Suponiendo que las reacciones electroquímicas aquí consideradas son reversibles, se fijó el siguiente conjunto de parámetros con el objeto de simular por la técnica de diferencias finitas las curvas cronoamperométricas y voltamperométricas.

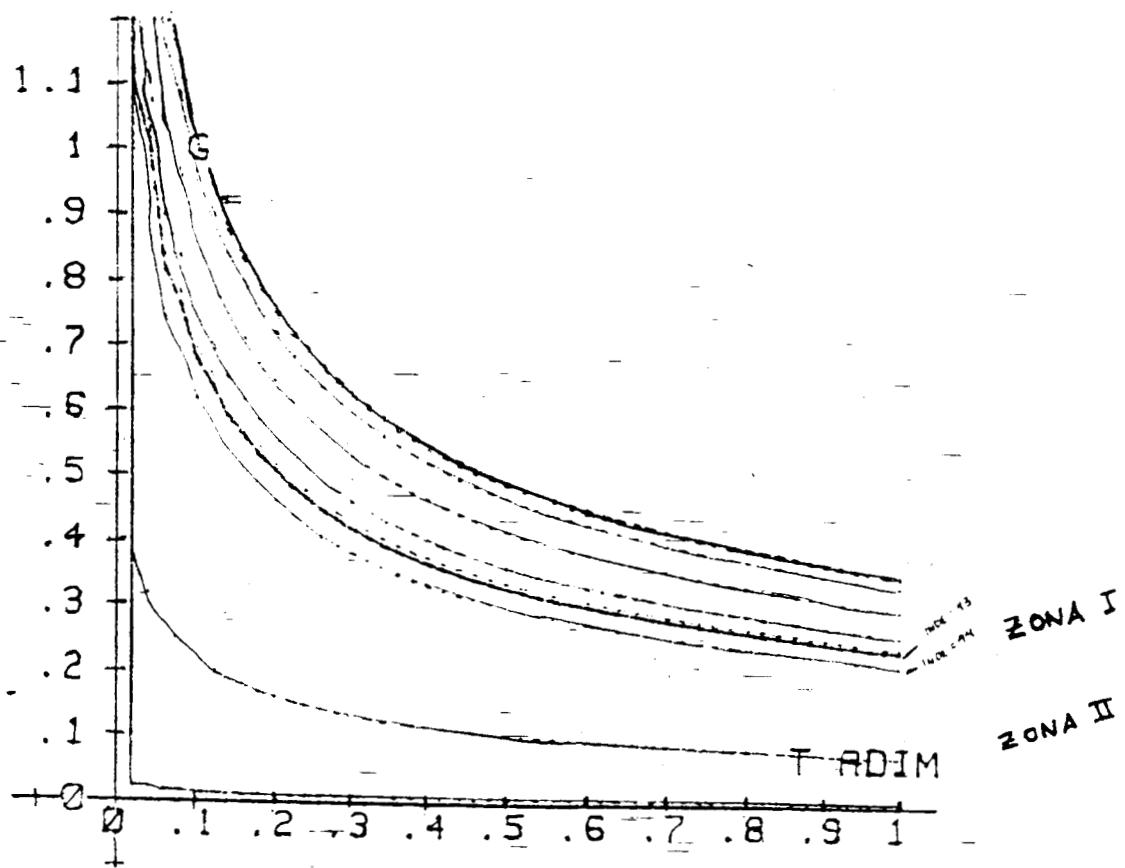


FIG.4.12 CRONOAMPEROGRAMA SIMULADO PARA $Ti(III)/Ti(I)/Ti(0)$

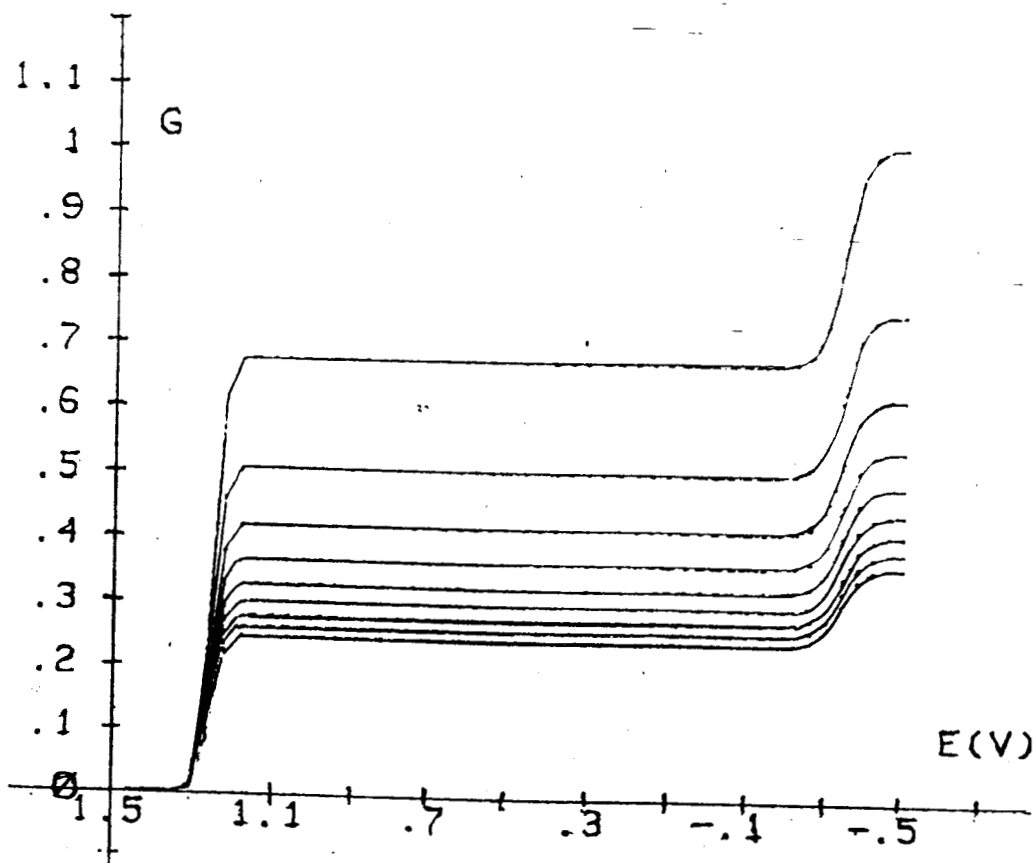


FIG.4.13 VOLTAMPEROGRAMA SIMULADO PARA $Ti(III)/Ti(I)/Ti(0)$

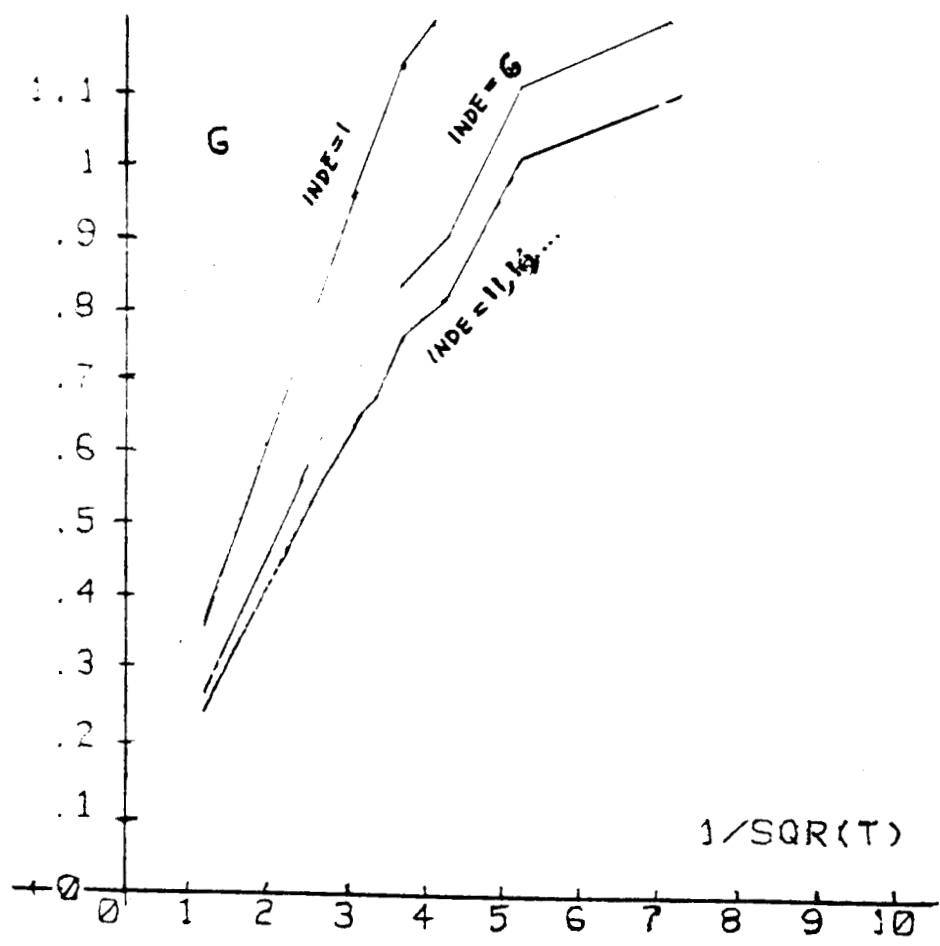


FIG.4.14 GRAFICA DE GRADIENTE CONCENTRACION ADIMENSIONAL G .VS. $T^{-1/2}$

NSPEC = 3 especies
 NC(1) = 2 electrones
 NC(2) = 1 electrón
 DMC(1) = DMC(2) = DMC(3) = 0.3
 DC(1) = DC(2) = DC(3) = $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 EOC(1) = 1.25V
 EOC(2) = - 0.3363V
 L = 50
 E1 = -0.5V
 E2 = 1.5V
 DELTE = 0.04V = 40mV

Los resultados de las simulaciones se muestran en las figuras 4.12 y 4.13. Hay que hacer notar que a tiempos adimensionales menores a 0.3, los cronoamperogramas comienzan a presentar la forma de líneas quebradas interconectadas, lo cual puede afinarse incrementando el número L de iteraciones, aumentando con ello el tiempo computacional que en este caso resultó ser de aproximadamente de 155 minutos.

A pesar de lo anterior, los voltamperogramas simulados tienen la forma de curvas bien definidas.

Del voltamperograma de la fig. 4.13 puede observarse que los potenciales de media onda ahí obtenidos corresponden a los potenciales normales de las reacciones (4.61 a y b)

En las curvas G vs. $T^{-1/2}$ (fig. 4.14) vuelve a notarse el efecto de las líneas quebradas correspondientes al cronoamperograma a tiempos adimensionales bajos.

También se efectuó un experimento de simulación adicional cambiando los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned}
 & DC(2) = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \\
 \text{y} & \quad NPDMAX = 1.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}
 \end{aligned}$$

donde NPDMAX que es generalmente el máximo valor del producto entre el número de electrones N(K) de la K-ésima especie y el coeficiente de difusión D(K) de la K-ésima especie, se fijó

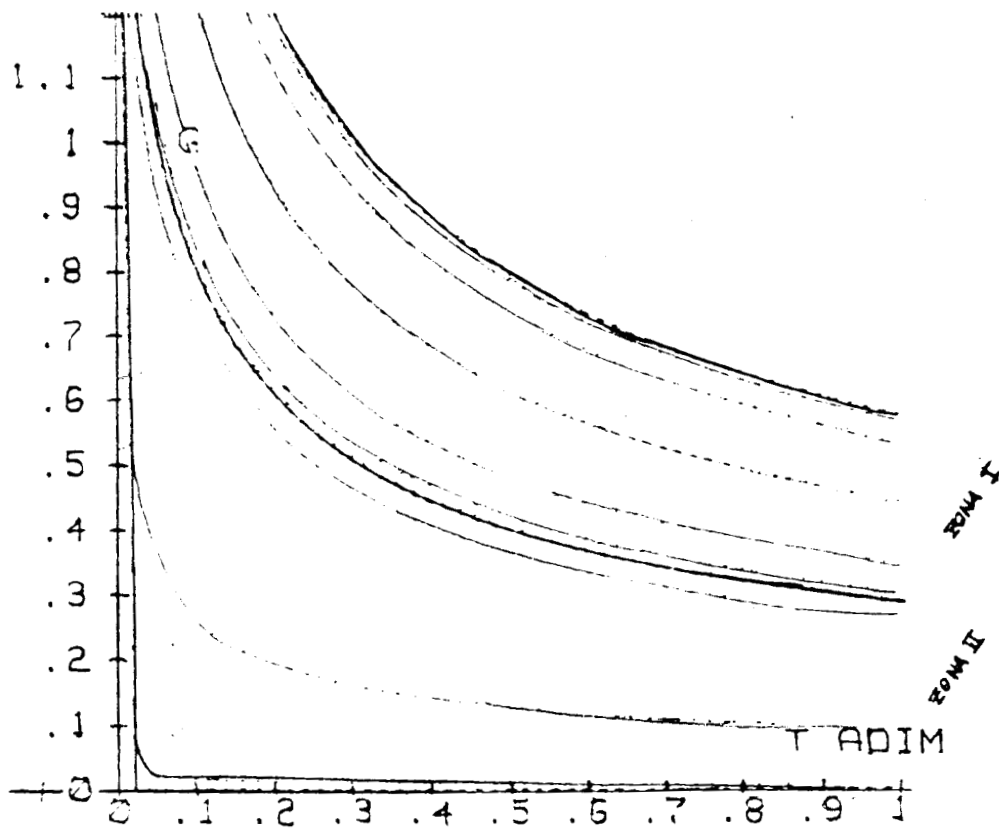


FIG.4.15 CRONOAMPEROGRAMA SIMULADO PARA $Ti(III)/Ti(I)/Ti(0)$

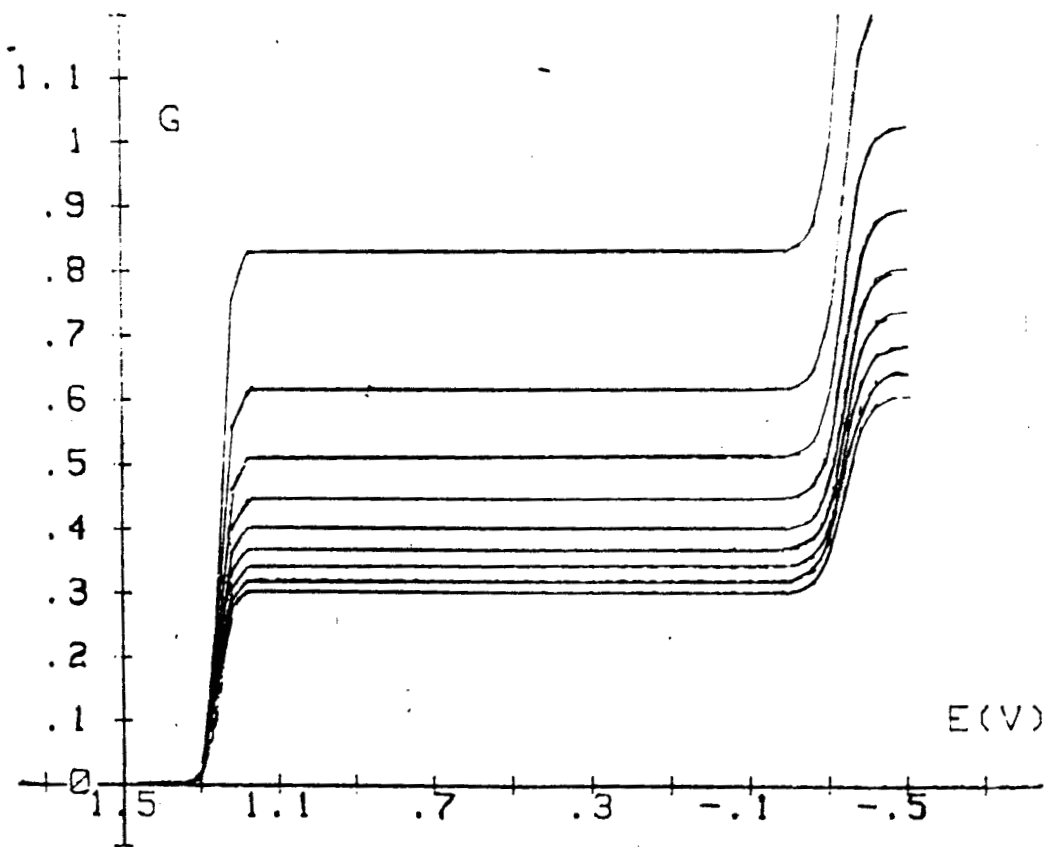


FIG. 4.16 VOLTAMPEROGRAMA SIMULADO PARA $Ti(III)/Ti(I)/Ti(0)$

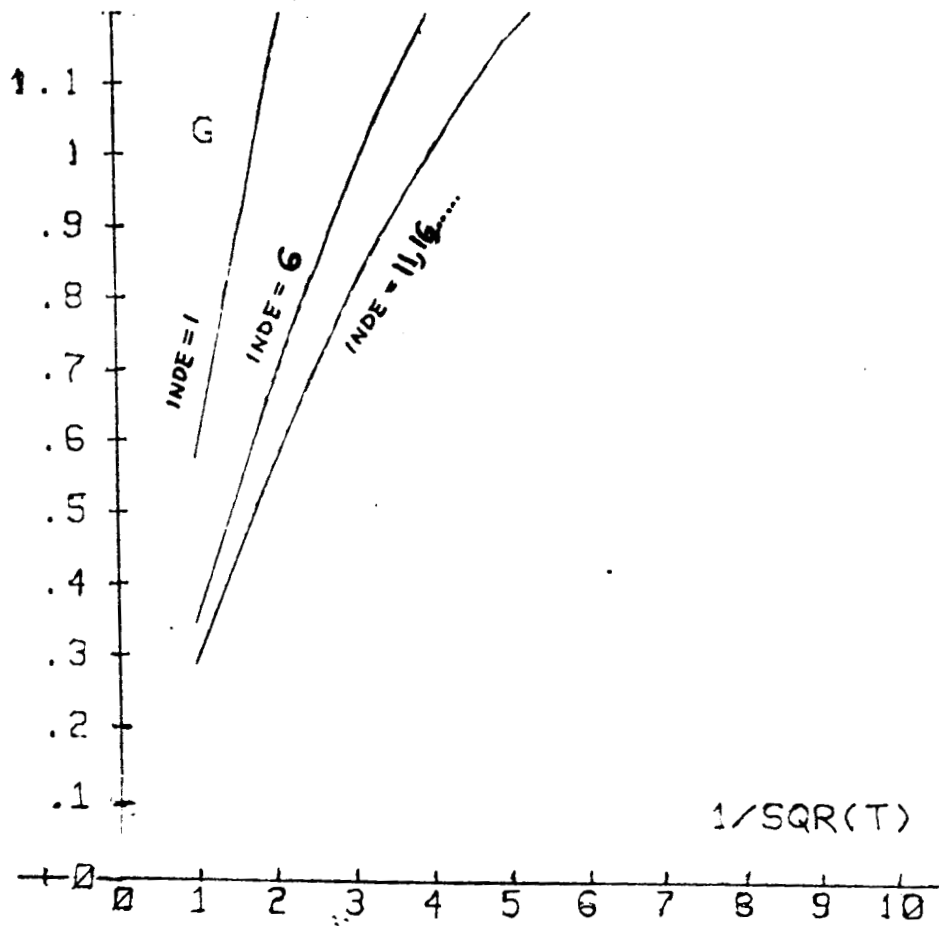
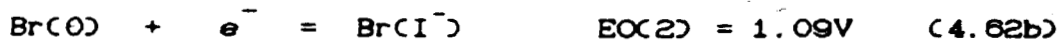


FIG.4.17 GRAFICA DE GRADIENTE DE CONCENTRACION ADIMENSIONAL G. VS. $T^{-1/2}$

arbitrariamente en $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (en realidad, el máximo valor de NPDMAX es, por supuesto, 2×10^{-9}). El efecto de cambiar dichos parámetros fue el de desplazar el potencial de media onda, de la onda correspondiente a la reacción (4.61b) [ver fig.4.15]. Para la misma reacción se observa un ensanchamiento de la zona I de la fig. 4.15, notándose además una mejor definición de los cronoamperogramas a tiempos dimensionales bajos; esto último parece corroborarse del análisis de las curvas G .vs. $T^{-1/2}$ correspondientes (fig.4.17) en donde ya no aparecen las líneas quebradas que se tenían en la fig. 4.14

4.2.4 REACCION DE 2 ETAPAS EN SERIE PARA EL SISTEMA Br(V)/Br(O)/Br(I)

Aquí se consideran los sistemas sucesivos:



(datos tomados de la ref. 18)

Bajo la suposición de que las reacciones electroquímicas anteriores son reversibles, se fijaron los siguientes parámetros para obtener los cronoamperogramas y voltamperogramas simulados:

NSPEC = 3 especies
 N(1) = 5 electrones
 N(2) = 1 electrón
 $D(1)=D(2)=D(3)=1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $DM(1)=DM(2)=DM(3)=0.45$
 $\text{EO(1)} = 1.52\text{V}$
 $\text{EO(2)} = 1.09\text{V}$
 $L = 50$
 $E1 = 0.95$
 $E2 = 1.65\text{V}$
 $\text{DELTE} = 0.01\text{V} = 10\text{mV}$

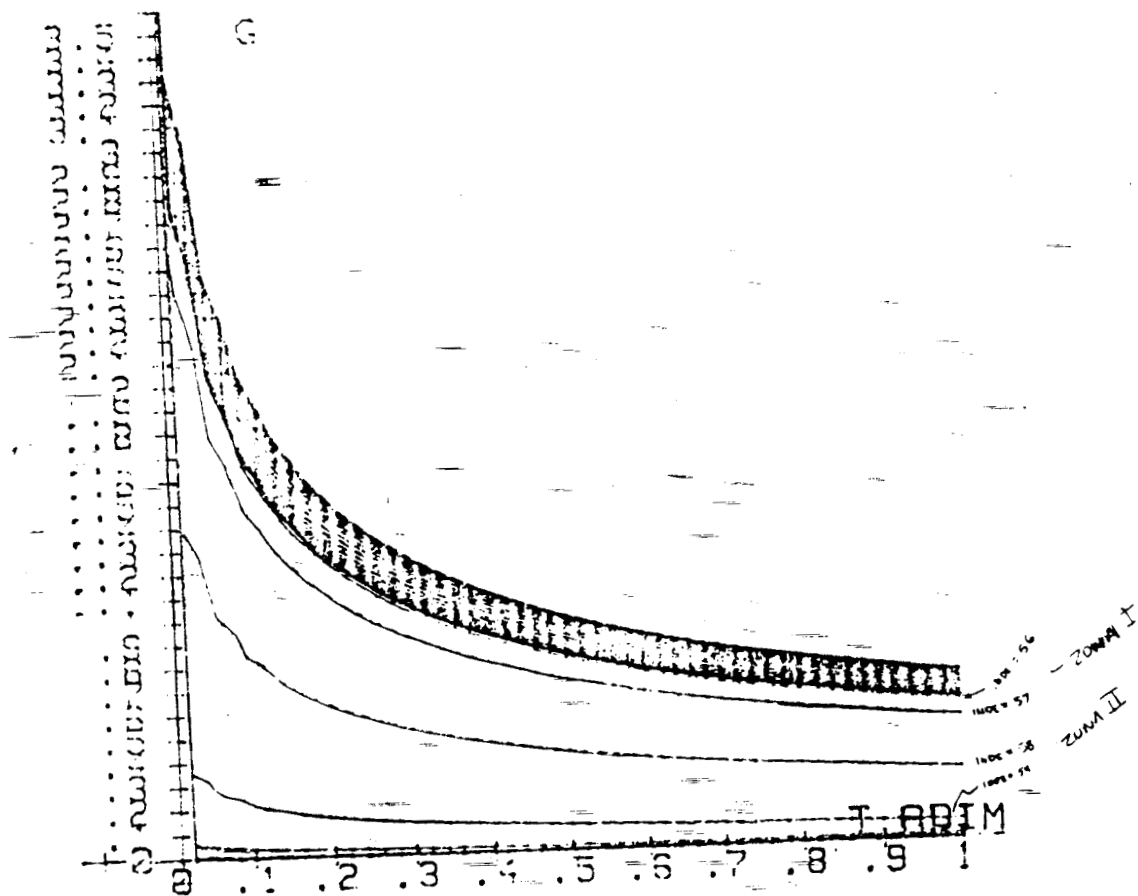


FIG.4.18 CRONOAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Br(V)/Br(0)/Br(I)

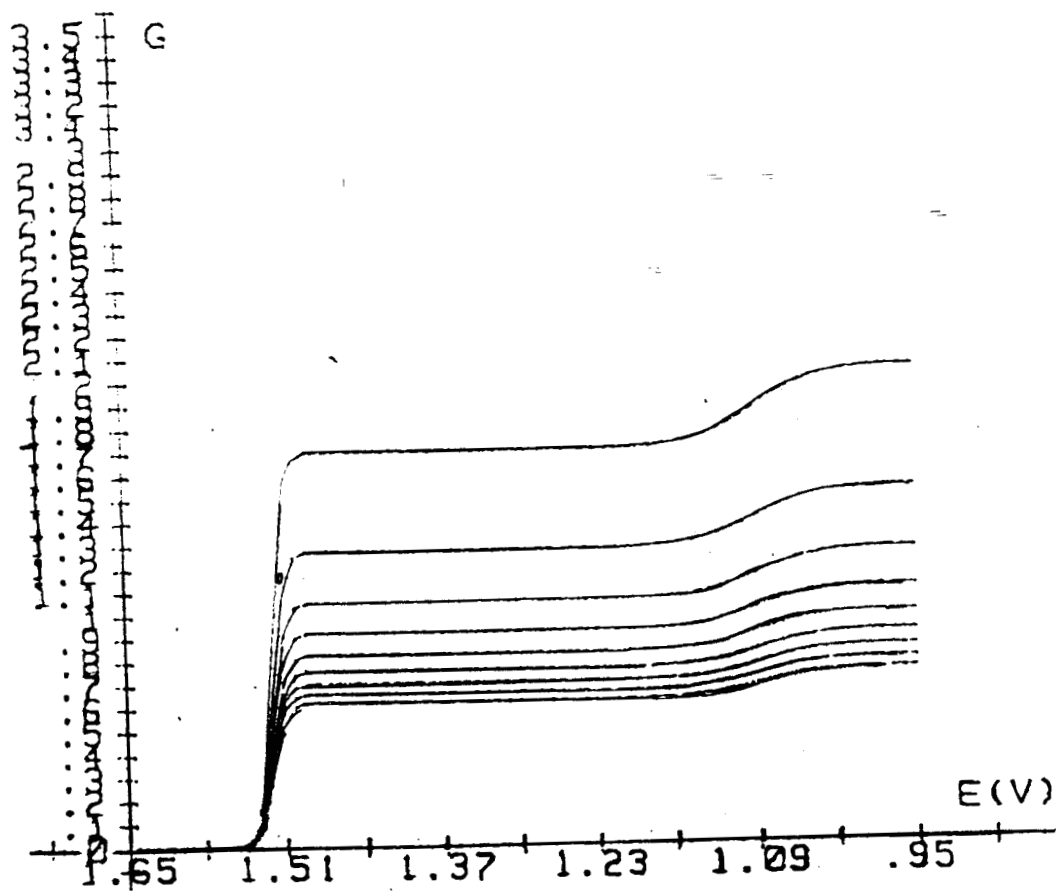


FIG.4.19 VOLTAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Br(V)/Br(0)/Br(I)

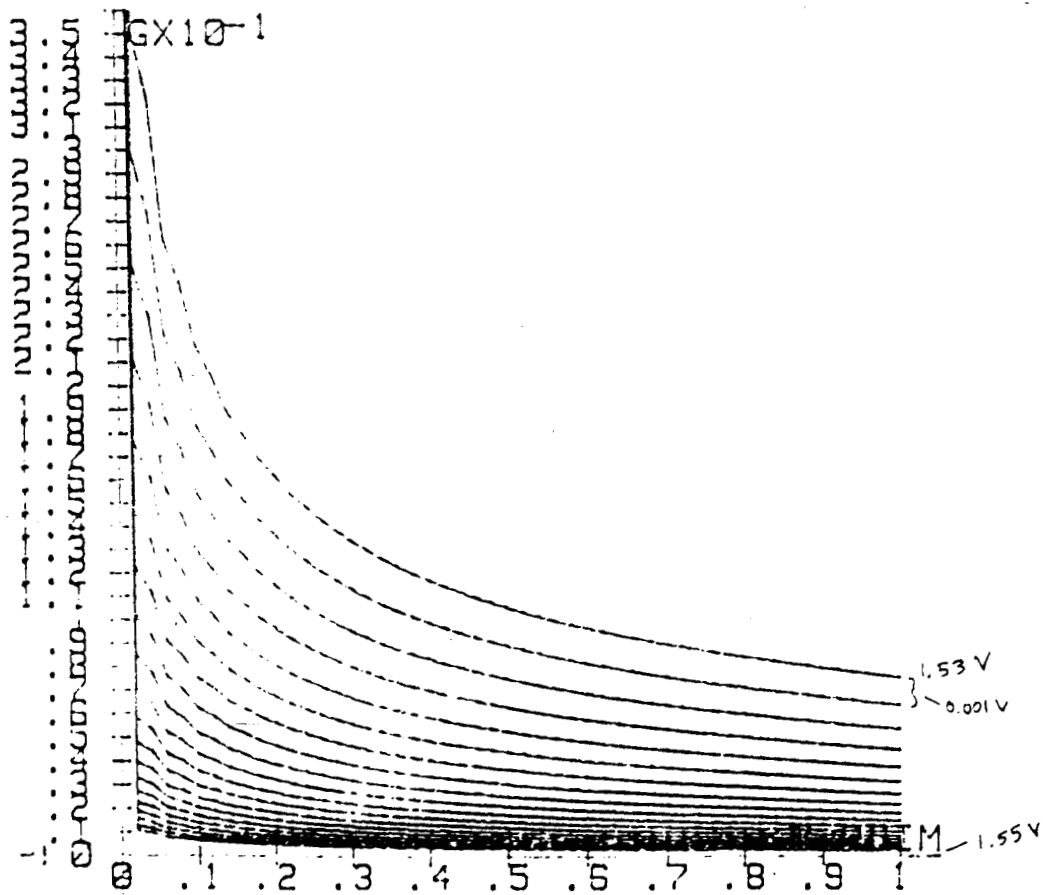


FIG.4.20 CRONOAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Br(V)/Br(0)/Br(I)

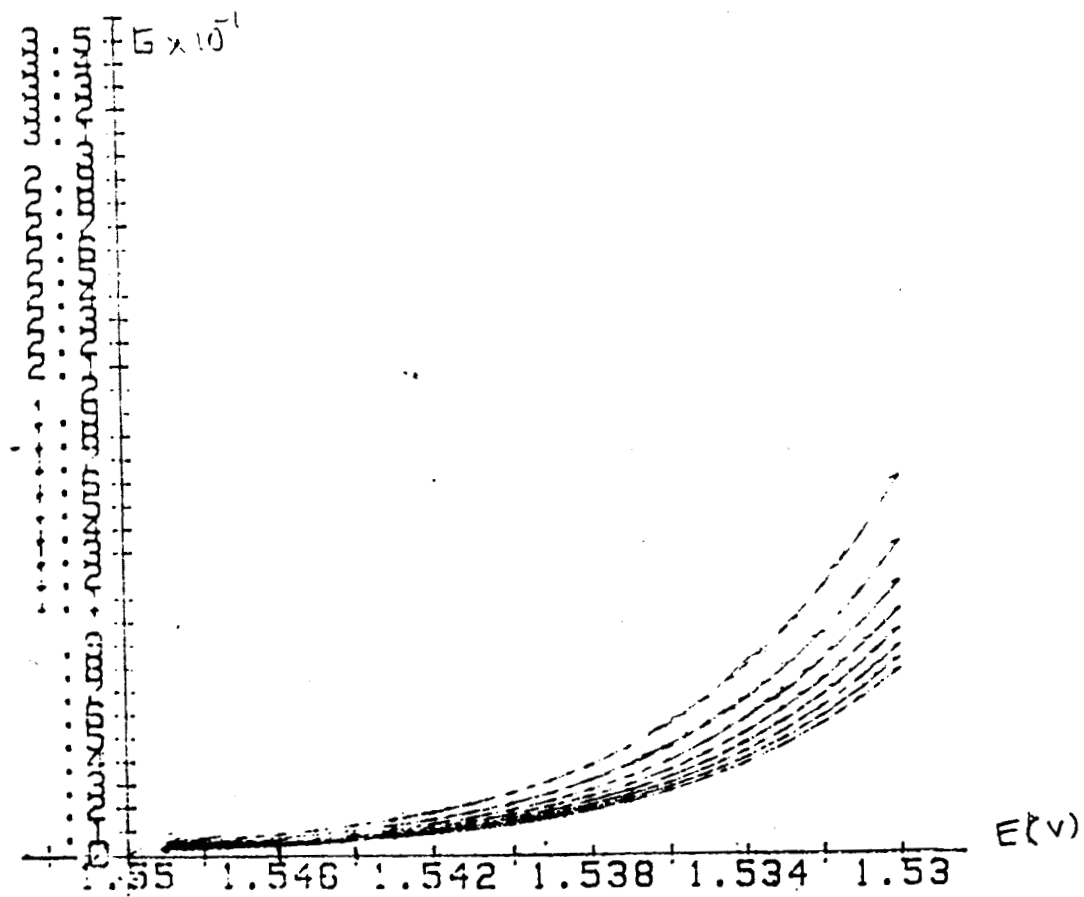


FIG.4.21 VOLTAMPEROGRAMA SIMULADO PARA Br(V)/Br(0)/Br(I)

Las curvas cronoamperométricas para este caso, se muestran en la fig. 4.18, donde se observa en forma dramática la separación entre las zonas correspondientes a la transferencia rápida de 1 electrón (cronoamperogramas muy juntos de la zona II) y la debida a la transferencia rápida de 5 electrones (Zona II). Puede notarse en la misma figura, la aparición de líneas quebradas interconectadas en los cronoamperogramas a tiempos bajos, lo que indica la necesidad de incrementar el número de iteraciones L, con el objeto de mejorar la definición de dichas curvas.

Los voltamperogramas obtenidos (fig. 4.19), resultaron tener buena definición, y en ellos es posible corroborar que los potenciales de media onda para cada etapa corresponden a los potenciales normales de las reacciones (4.62a y b)

Con el programa del apéndice B de esta tesis, también pueden obtenerse ampliaciones de los voltamperogramas y cronoamperogramas simulados en el intervalo deseado de potenciales. Por ejemplo, si cambiamos los parámetros siguientes:

$$E1 = 1.53 \text{ V}$$

$$E2 = 1.53 \text{ V}$$

$$\text{DELTE} = 0.001 \text{ V}$$

$$\text{y FAC} = 1000$$

donde FAC es un factor de amplificación adecuado que tiene que corresponder con las características del sistema de graficación de la Hewlett-Packard 9826; se obtienen curvas como las de las figuras 4.20 y 4.21

4.2.5 REACCION DE 3 ETAPAS EN SERIE PARA EL SISTEMA V(V)/V(IV)/V(III)/V(II)

Las reacciones sucesivas a considerar para el vanadio son:

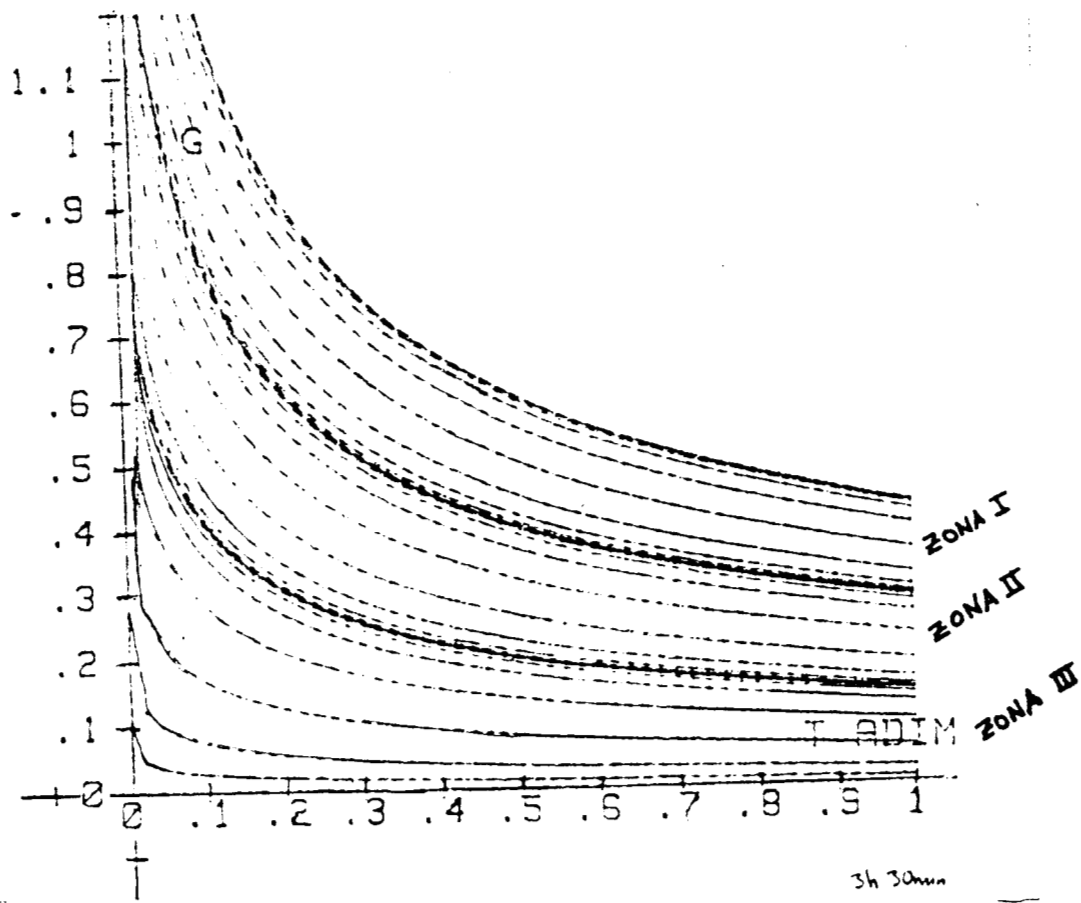


FIG.4.22 CRONOAMPEROGRAMA SIMULADO PARA V(V)/V(IV)/V(III)/V(II)

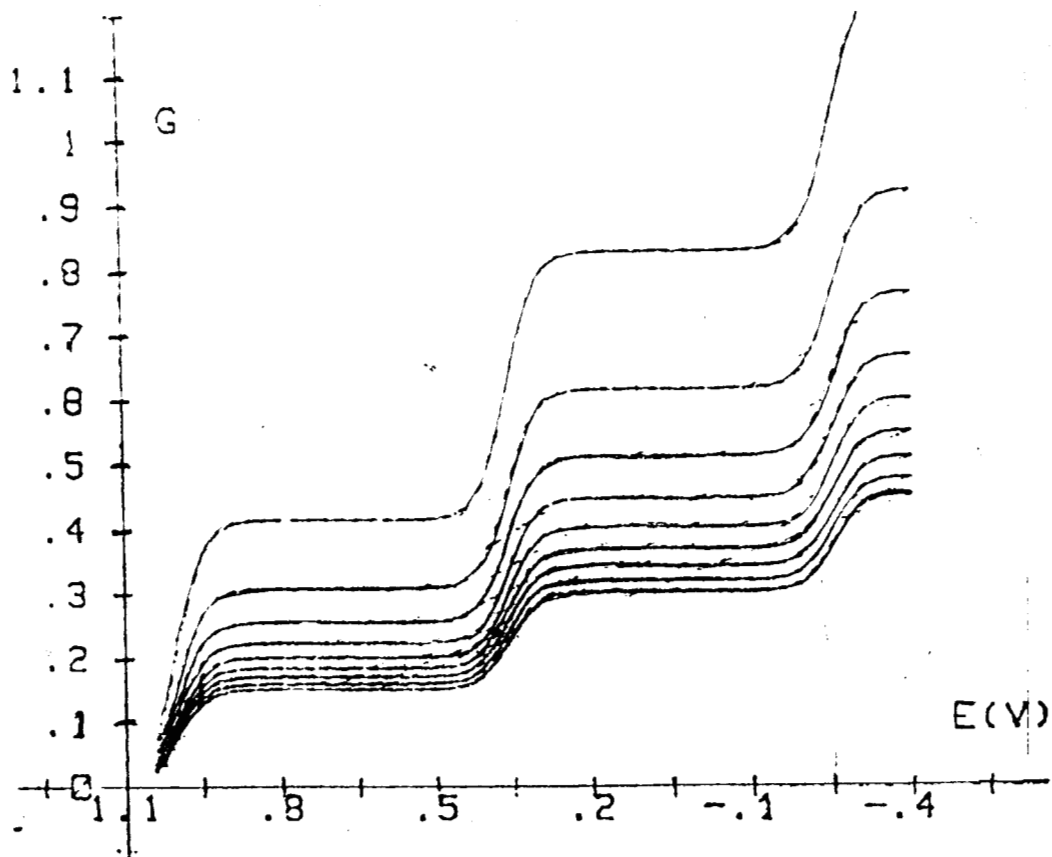


FIG.4.23 VOLTAMPEROGRAMA SIMULADO PARA V(V)/V(IV)/V(III)/V(II)

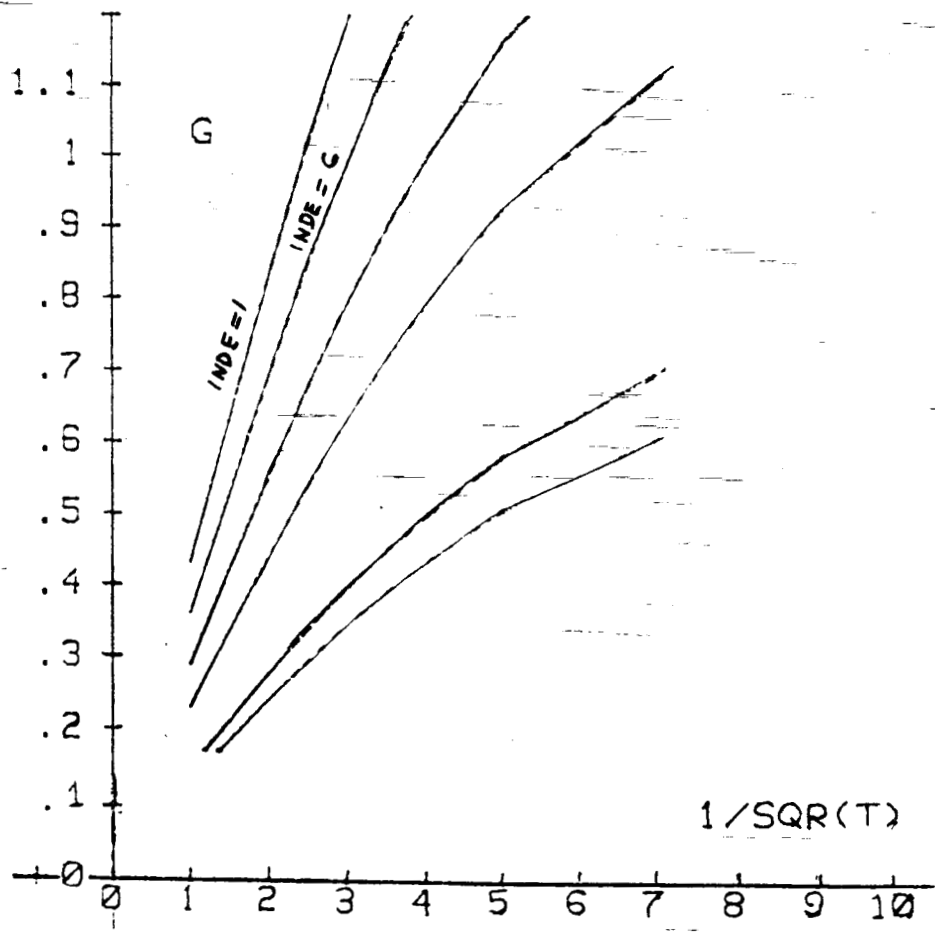


FIG.4.24 GRAFICA DE GRADIENTE CONCENTRACION ADIMENSIONAL
 G. VS. $T^{-1/2}$ PARA $V(V)/V(IV)/V(III)/V(II)$



(datos tomados de la ref. 24)

Suponiendo como en los casos anteriores, que cada una de las etapas es reversible, se fijó el siguiente conjunto de parámetros para la simulación:

NSPEC = 4 especies

NC(1) = NC(2) = NC(3) = 1 electrón

DC(1) = DC(2) = DC(3) = DC(4) = $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

DMC(1) = DMC(2) = DMC(3) = DMC(4) = 0.3

EOC(1) = 1.0 V

EOC(2) = 0.36V

EOC(3) = -0.25

L = 50

E1 = -0.4V

E2 = 1.1V

DELTE = 0.03V = 30mV

Lo interesante en el cronoamperograma simulado para este caso (fig. 4.22), consiste en la aparición de una tercera zona correspondiente a la reacción (4.63a). En el voltamperograma simulado (fig. 4.23) se observa también una onda adicional correspondiente a la citada reacción electroquímica.

Y como era de esperarse, los potenciales de media onda observados en el voltamperograma simulado, corresponden a los potenciales normales de cada una de las reacciones (4.63 a, b y c)

CONCLUSIONES

De la discusión de las distintas técnicas de simulación en Electroquímica y de los diferentes métodos de aproximación [métodos de residuos pesados] aquí tratados, puede llegarse a las siguientes conclusiones:

* En el desarrollo de expresiones matemáticas a ser utilizadas en cualquier técnica de simulación digital aplicada a problemas electroquímicos, es conveniente definir un parámetro de corriente adimensional Z , o bien un gradiente de concentración adimensional G , que son directamente proporcionales a la corriente i medida, por ejemplo, en la técnica cronoamperométrica. Se encontró en particular, que para definir Z en el caso del electrodo esférico existe más de una manera. (ver por ej. ecuaciones (3.56 y 3.58).

También se efectuó la transformación de algunas expresiones analíticas de la literatura electroquímica en términos de variables adimensionales convenientes. [ver ecuaciones (3.81), (3.93), (3.111a), (3.114) (3.115) y (3.1117)]

* Se efectuaron algunas adiciones y correcciones al excelente trabajo de Brietz (ref. 12) en lo referente a las expresiones que se requieren para simular reacciones multietapas reversibles. En particular se proponen en este trabajo las expresiones (3.130), (3.132), (3.134) y (3.135) para calcular el gradiente de concentración adimensional G (en el caso bipuntual y pentapuntual, tanto para el Método de la Caja, como para el Método Puntual). También se efectuó una pequeña corrección a una ecuación originalmente propuesta por Brietz (ref. 12) para calcular la concentración del componente 1 en la superficie del electrodo en un sistema de reacciones electroquímicas multietapas reversibles (ver (3.148)), proponiéndose como expresión alternativa de cálculo la (3.148) y la forma más conveniente, expresada en términos de concentraciones fraccionales adimensionales (3.149)

* Las sencillas simulaciones efectuadas para el experimento de Cottrell (mostradas en el capítulo IV) resultaron ser muy ilustrativas del efecto que tiene la variación del parámetro $\lambda = D_m$ (coeficiente de difusión modelo adimensional) en la obtención de soluciones numéricas del tipo Z (parámetro de corriente adimensional) vs. T (tiempo adimensional). En general, puede decirse que al utilizar técnicas de diferencias finitas explícitas, es bastante seguro trabajar con un valor de $\lambda = D_m$ que se encuentre en el intervalo 0.3 a 0.45. No se recomienda utilizar valores de $\lambda = D_m$ muy bajos, porque la correspondencia entre la solución analítica y la numérica no resulta ser muy buena. Tampoco debe utilizarse el valor $\lambda = 0.5$ porque, a pesar de que este valor de λ marca el límite permitido antes de la aparición de problemas graves de estabilidad, comienzan a tenerse en las curvas simuladas oscilaciones no deseadas. La discusión detallada de las curvas para el experimento de Cottrell, se presenta en el capítulo IV.

*De la simulación de reacciones multietapas reversibles con el Método Puntual y las ecuaciones desarrolladas en el capítulo III, se demostró que es posible obtener voltamperogramas a partir de curvas cronoamperométricas simuladas, aún sin tener en cuenta las complicaciones que se tienen en la región del voltamperograma en la cual no se tiene régimen de difusión pura.

*El tiempo computacional necesario para efectuar simulaciones con la técnica explícita de diferencias finitas, no es muy grande, si lo único que se desea es obtener una sola curva cronoamperométrica. En general para una reacción electroquímica reversible, el tiempo consumido para efectuar los cálculos es de aproximadamente 2 minutos, teniéndose que sumar un minuto por cada etapa sucesiva de reacción electroquímica. Lo que hace que aumente en forma dramática el tiempo computacional es la necesidad de obtener entre 10 a 50 cronoamperogramas para poder pasar a la generación del voltamperograma simulado y de otras curvas auxiliares tales como por ejemplo; la curva G (gradiente

de concentración adimensional) .vs. $T^{-1/2}$ (tiempo adimensional)

*Puede decirse que la técnica de diferencias finitas incluso en su forma explícita, da resultados aceptables en la simulación de la técnica de la cronoamperometría, por lo que no se tuvo necesidad, al menos en los sencillos casos tratados, de desplazarse en la escala de la sofisticación hacia métodos de simulación más complejos como el Método de Colocación Ortogonal.

*En la simulación de problemas complejos en Electroquímica se recomiendan por lo menos dos opciones:

- hacer uso de una técnica más completa y más precisa de diferencias finitas tal como el Método de Crank-Nicolson, que dependiendo del tiempo computacional consumido puede ser implementada en una computadora de potencia mediana o en una supercomputadora como la TITAN de la UAM-I

- seleccionar un método altamente eficiente tal como el Método de Colocación Ortogonal (MCO) que implica en general un poco más de trabajo algebraico antes de su codificación en un programa de computación pero que puede ser implementado incluso en una computadora relativamente modesta como una IBM-PC.

En conclusión, de los métodos analizados recomendamos comenzar implementando una técnica explícita de diferencias finitas, ya sea el Método de la Caja o preferentemente el Método Puntual. Los métodos explícitos han sido utilizados por Feldberg con éxito desde 1964 hasta muy recientemente (ref.28,29,31,32), también investigadores brasileños (ref. 45, Sep.8 1989) han retomado los métodos explícitos en aplicaciones de simulación digital para la solución de problemas electroquímicos.

Si la sola utilización de las técnicas explícitas de diferencias finitas no da resultados satisfactorios habrá que desplazarse en la escala de la sofisticación hacia métodos de simulación numérica cada vez más complejos en el siguiente orden : Método de

Crank-Nicolson (que es un MDF implícito), Método de Colocación Ortogonal (MCO) y Método de Elementos Finitos (MEF)

APENDICE A

```

10 ! VARIABLES DEL MODELO Y GRAFICAS
20 PRINT " IMPRIMIR CORRIENTE .VS. TIEMPO SI/NO"
30 INPUT X#
40 CALL GRAF(X#,190.,10,.1,-13,110,-8,192)
50 DIM FA(43,101),FB(43,101),Z(101)
60 MOVE 109,5
70 LABEL "T"
80 MOVE 25,185
90 LABEL "Z/ZCOTT"
100 MOVE 0.1000
110 REAL L
120 L = 100
130 DMA = 0.45
140 DMB = DMA
150 JMAX = L
160 IMAX = INT(4.2*SQR(JMAX))
170 !
180 ! CONDICIONES INICIALES
190 !
200 Z(1) = SQR(L/DMA)
210 FOR J = 1 TO JMAX
220 FOR I = 1 TO IMAX
230 FA(I,J) = 1
240 FA(I,J+1) = 1
250 FB(I,J) = 0
260 FB(I,J+1) = 0
270 NEXT I
280 NEXT J
290 !
300 ! INICIO DEL CICLO DE ITERACIONES
310 !
320 FOR J=1 TO JMAX
330 !

```

```

340 ! DIFUSION MAS ALLA DE LA PRIMERA CAJA
350 !
360 IMAX = INT(4.2*SQR(J))
370 FOR I=2 TO IMAX
380 FA(I,J+1)=FA(I,J)+DMA*(FA(I-1,J)-2*FA(I,J) + FA(I+1,J))
390 FB(I,J+1)=FB(I,J)+DMB*(FB(I-1,J)-2*FB(I,J) + FB(I+1,J))
400 NEXT I
410 !
420 ! DIFUSION EN LA PRIMERA CAJA
430 !
440 FA(1,J+1) = FA(1,J) + DMA*(FA(2,J)-FA(1,J))
450 FB(1,J+1) = FB(1,J) + DMB*(FB(2,J)-FB(1,J))
460 !
470 ! CORRIENTE ADIMENSIONAL Z
480 !
490 Z(J+1) = SQR(L*DMA)*FA(2,J)
500 PRINT "          Z(J)=";Z(J);"J=";J
510 !
520 ! CONDICIONES A LA FRONTERA
530 !
540 FB(1,J+1) = FB(2,J+1) + FA(2,J+1)
550 FA(1,J+1) = 0
560 !
570 ! DEFINIR ARREGLOS PARA PROXIMA ITERACION
580 !
590 FOR I = 1 TO IMAX
600 FA(I,J) = FA(I,J+1)
610 FB(I,J) = FB(I,J+1)
620 NEXT I
630 NEXT J
640 !
650 ! GRAFICAR CURVA Z/ZCOTT .VS. T
660 !
670 FOR J=1 TO JMAX
680 T = (J-0.5)/L
690 ZCOTT = 1./SQR(3.141592*T)
700 R = Z(J)/ZCOTT

```

```

710 PRINT "T=";T;"ZCOTT=";ZCOTT;"R=";R
720 RR = R*100
730 TT = T*100
740 DRAW TT,RR
750 NEXT J
760 PRINT "IMPRIMIR GRAFICA Z(J) .VS. T? (SI/NO)"
770 INPUT WANT$
780 CALL GRAF(WANT$,300,10,.1,-13,105,-13,305)
790 FOR J=1 TO JMAX
800 T = (J-0.5)/L
810 TT = 100*T
820 DRAW TT,100*Z(J)
830 NEXT J
840 PEN -1
850 MOVE 0,1000
860 PEN 1
870 FOR J=1 TO JMAX
880 T = (J-0.5)/L
890 TT = 100*T
900 ZCOTT = 1./SQR(3.141592*T)
910 DRAW TT,100*ZCOTT
920 NEXT J
930 MOVE 45,298
940 LABEL "Z AND ZCOTT"
950 MOVE 99,7
960 LABEL "T"
970 MOVE 0,1000
980 PRINT "IMPRIMIR GRAFICA CONC.FRACC .VS. XADIM.(SI/NO)?"
990 INPUT Y$
1000 PRINT" COLOCAR PAPEL EN IMPRESORA H.P. 7470A"
1010 PRINT" TIEMPO NECESARIO PARA COLOCAR PAPEL(SEG)"
1020 INPUT TM
1030 GRAPHICS OFF
1040 WAIT TM
1050 CALL GRAF(Y$,100,10,.1,-13,105,-5,105)
1060 MOVE 0,1000
1070 IMAX1 = IMAX - 1

```



```

1080 FOR I=1 TO IMAX1
1090 X = (I-1)/SQR(DMA*L)
1100 PRINT "      X=";X;"      FA(";I;"",100)=";
FA(I,100)
1110 XX = X*10
1120 DRAW XX,100*FA(I,100)
1130 NEXT I
1140 MOVE 0,1000
1150 FOR I=1 TO IMAX
1160 X = (I-1)/SQR(DMA*L)
1170 PRINT "      X=";X;"      FB(";I;"",100)=";FB(I,100)
1180 XX = X*10
1190 DRAW XX,100*FB(I,100)
1200 NEXT I
1210 MOVE 99,5
1220 LABEL "XADIM."
1230 MOVE 60,100
1240 LABEL "CONC. FRACCIONAL"
1250 END
1260 SUB GRAF(PAR1$,PAR2,PAR3,PAR4,PAR5,PAR6,PAR7,
PAR8)
1270 GINIT
1280 GRAPHICS ON
1290 IF PAR1$ = "SI" THEN PLOTTER IS 705,"HPGL"
1300 CHR$(12)
1310 VIEWPORT PAR5,PAR6,PAR7,PAR8
1320 WINDOW PAR5,PAR6,PAR7,PAR8
1330 AXES 10,10
1340 MOVE 0,0
1350 LORG 6
1360 FOR EJEX = 0 TO 100 STEP 10
1370 MOVE EJEX,0
1380 EJEXX = EJEX*PAR4
1390 LABEL EJEXX
1400 NEXT EJEX
1410 LORG 8
1420 FOR EJEY = 0 TO PAR2 STEP PAR3
1430 EJEYY = EJEY*0.01
1440 LABEL EJEYY

```

1450 NEXT EJEY

1460 MOVE 0,0

1470 SUBEND

APENDICE B

```

10!
20! PROGRAMA PARA REACCIONES ELECTROQUIMICAS
30! MULTIETAPAS REVERSIBLES.
40! (SOLO HASTA 3 ETAPAS SUCESIVAS)
50!
60 PRINT" IMPRIMIR GRAFICA G. VS. T (SI/NO)?"
70 INPUT X$
80 CALL GRAF(X$,210.,10,0.01,-13,105,-17,220)
90 MOVE 109,7
100 LABEL "TADIM."
110 MOVE 12,200
120 LABEL "G"
130!
200! DATOS INICIALES Y DAR DIMENSION A ARREGLOS
210!
220 L = 50
230 JMAX = L
240 IMAX = INT(4.2*SQR(JMAX))
250 DIM N(3),EO(3),FO(3),F(4,51,51)
260 DIM DM(4),DD(4),D(4),NUMF(51),T(51)
270 DIM SUM1(51),SUM2(51),SUM3(51),NPD(4)
280 DIM DIF(4,51),G2P(71,51)
290 NSPEC =
300 N(1) =
310 N(2) =
320 N(3) =
330 D(1) =
340 D(2) =
350 D(3) =
360 D(4) =
370 DM(1) =
380 DM(2) =
390 DM(3) =

```

```

400 DM(4) =
410 DD(1) = 1
420 DD(2) = DM(2)/DM(1)
430 DD(3) = DM(3)/DM(1)
440 DD(4) = DM(4)/DM(1)
450 EO(1) =
460 EO(2) =
470 EO(3) =
480 FENRT = 38.376519
490 E1 =
500 E2 =
510 DELTE =
520 FAC = 100
530 INDEMAX = ABS((E2-E1)/DELTE)
540 FOR E = E1 TO E2 STEP DELTE
550 INDE = ABS((E-E1)/DELTE + 1)
560!
562! LIMPIAR MEMORIA AL INICIO DE CADA ITERACION
560!
570 FOR K=1 TO NSPEC
580 FOR J=0 TO JMAX
590 FOR I = 0 TO IMAX
600 F(K,I,J) = 0
610 NEXT I
620 NEXT J
630 NEXT K
640 !
650 P = (FENRT)*E
660 NSPECL1 = NSPEC -1
670 FOR K = 1 TO NSPECL1
680 PD(K) = (FENRT)*EO(K)
690 NEXT K
700!
710! CONDICIONES INICIALES
720!
730 FOR I= 0 TO IMAX
740 F(1,I,0) = 1

```

```

750 NEXT I
760!
770 FOR K=2 TO NSPEC
780 FOR I=0 TO IMAX
790 F(K,I,0) = 0
800 NEXT I
810 NEXT K
820!
830!
840 FOR J = 0 TO JMAX
850!
860! COND. A LA FRONTERA EN X=0
870!
880 DENF1 = 1 + DD(2)*EXP(-N(1)*(P-PO(1)))
890 DENF2 = DD(3)*EXP(-N(1)*(P-PO(1))-N(2)*(P-PO(2)))
900 DNEF3 = DD(4)*EXP(-N(1)*(P-PO(1))-N(2)*(P-PO(2))
-N(3)*(P-PO(3)))
910 DNEF = DENF1 + DENF2 + DENF3
920 NUMF(J) = F(1,1,J) + DD(2)*F(2,1,J) +DD(3)*F(3,1,J)
+ DD(4)*F(4,1,J)
930 F(1,0,J) = NUMF(J)/DNEF
940!
950!
960 FOR K = 1 TO NSPECL1
970 F(K+1,0,J) =F(K,0,J)*EXP(-N(K)*(P-PO(K)))
980 NEXT K
990!
1000! ECUACION DE DIFUSION
1010!
1020 FOR I = 1 TO IMAX
1030 FOR K = 1 TO NSPEC
1040 F(K,I,J+1)= F(K,I,J) +DM(K)*(F(K,I+1,J) - 2*F(K,I,
J) + F(K,I-1,J))
1050 PRINT "F(K=";K;"I=";I;"",J=";J;"")=";F(K,I,J)
1060 NEXT K
1070 NEXT I
1080!
1090!
1100! COND. A LA FRONTERA EN X=INFINITO

```

```

1110!
1120 F(1,IMAX,J) = 1
1130!
1140! REDEFINICION DE ARREGLOS DE CONC.FRACCIONAL
1150!
1160 FOR I= 0 TO IMAX
1170 FOR K= 1 TO NSPEC
1180 F(K,I,J) = F(K,I,J)
1190 NEXT K
1200 NEXT I
1210 NEXT J
1220!
1230!
1240!
1250 FOR K = 1 TO NSPECL1
1260 NPD(K) = N(K)*D(K)
1270 NEXT K
1280 NPDMAX = MAX(NPD(1),NPD(2),NPD(3),NPD(4))
1290!
1300! SI SE DESEA,NPDMAX PUEDE INTRODUCIRSE AL
1310!PROGRAMA EN FORMA DIRECTA:
1320! NPDMAX =
1330!
1335!
1340! CALCULO DE LA CORRIENTE BIPUNTUAL
1343!
1345!
1350 FOR K=1 TO NSPECL1
1360 FOR J=0 TO JMAX
1370 DIF(K,J) = F(K,1,J) - F(K,0,J)
1380 NEXT J
1390 NEXT K
1400!
1410 FOR J= 0 TO JMAX
1420 SUM1(J) = NPD(1)*DIF(1,J)
1430 SUM2(J) = NPD(2)*(DIF(1,J)+DIF(2,J))
1440 SUM3(J) = NPD(3)*(DIF(1,J)+DIF(2,J)+DIF(3,J))

```

```

1450 G2P(INDE,J) = (SUM1(J)+SUM2(J)+SUM3(J))/NFDMAX
1460 T(J)=J/L
1470 PRINT "G2P(INDE=";INDE;" ,J=";J;" )=";G2P(INDE
,J);"T(";J;" )=";T(J)
1480 NEXT J
1490!
1500!
1510 FOR J=1 TO JMAX
1520 GG2P = FAC*G2P(INDE,J)
1530 TT=FAC*T(J)
1540 DRAW TT,GG2P
1550 NEXT J
1560 MOVE 0,1000
1570 NEXT E
1580 PRINT " IMPRIMIR GRAFICA G .VS. E (SI.NO)?"
1590 INPUT PR1$
1600 CALL GRAF2(PR1$,E1,E2,110.,10.,-13,117,-17,120)
1610 FOR J= 5 TO 45 STEP 5
1620 FOR INDE =1 TO INDEMAX STEP 1
1630 IF(J=5 AND INDE=1) THEN
1640 PEN -1
1650 MOVE 100,FAC*G2P(1,5)
1660 END IF
1670 PEN 1
1680 EFAC = 100*(-INDE + (INDEMAX+1))/INDEMAX
1690 GFAC = FAC*G2P(INDE,J)
1700 DRAW EFAC,GFAC
1710 IF (INDE = INDEMAX) THEN
1720 PEN -1
1730 EFACP = 100
1740 GFACP = FAC*G2P(1,J+5)
1750 MOVE EFACP,GFACP
1760 END IF
1770 NEXT INDE
1780 NEXT J
1790!
1800 PRINT "IMPRIMIR GRAFICA G.VS.T^(-1/2), (SI/NO)?"
1810 INPUT Z$

```

```

1820 CALL GRAF3(Z#,110.,10.,-13,106,17,120)
1830 FOR INDE = 1 TO INDEMAX STEP 5
1840 FOR J=1 TO JMAX STEP 1
1850 TSQLIMD = 10./SQR(1./50.)
1860 IF(J=1 AND INDE =1) THEN
1870 PEN -1
1880 MOVE TSQLIMD,100,*G2P(1,1)
1890 PEN 1
1900 END IF
1910 TSQL12 = 10./SQR(T(J))
1920 DRAW TSQL12,100.*G2P(INDE,J)
1930 IF (J=JMAX) THEN
1940 PEN -1
1950 MOVE TSQLIMD,100.*G2P(INDE+5,J)
1960 PEN 1
1970 END IF
1980 NEXT J
1990 NEXT INDE
2000 END
2010 SUB GRAF(PAR1#,PAR2,PAR3,PAR4,PAR5,PAR6,PAR7,PAR8)
2020 GINIT
2030 GRAPHICS ON
2040 IF PAR1# ="SI" THEN PLOTTER IS 705,"HPGL"
2050 PRINT CHR$(12)
2060 VIEWPORT PAR5,PAR6,PAR7,PAR8
2070 WINDOW PAR5,PAR6,PAR7,PAR8
2080 AXES 10,10
2090 MOVE 0,0
2100 LORG 6
2110 FOR EJEX= 0 TO 100 STEP 10
2120 MOVE EJEX,0
2130 EJEXX = EJEX*PAR4
2140 LABEL EJEXX
2150 EJEX
2160 LORG 8
2170 FOR EJE Y = 0 TO PAR2 STEP PAR3
2180 MOVE 0,EJEY

```



```

2190 EJEYY = EJEY*0.01
2200 LABEL EJEYY
2210 NEXT EJEY
2220 MOVE 0,0
2230 SUBEND
2240 SUB GRAF2(PR1$,PR2,PR3,PR4,PR5,PR6,PR7,PR8,PR9)
2250 GINIT
2260 GRAPHICS ON
2270 IF PR1$="SI" THEN PLOTTER IS 705,"HPGL"
2280 PRINT CHR$(12)
2290 VIEWPORT PR6,PR7,PR8,PR9
2300 WINDOW PR6,PR7,PR8,PR9
2310 AXES 10,10
2320 MOVE 105,7
2330 LABEL "E(V)"
2340 MOVE 5,100
2350 LABEL "G"
2360 PRX = (PR3-PR2)/5
2370 LORG 6
2380 FOR EJEX = 0 TO 100 STEP 20
2390 MOVE EJEX,0
2400 IF (EJEX=0) THEN EJEXX=PR3
2410 LABEL EJEXX
2420 EJEXX = EJEXX-PRX
2430 NEXT EJEX
2440 LORG 8
2450 FOR EJE Y = 0 TO PR4 STEP PR5
2460 MOVE PR2,EJEY
2470 EJEYY = EJEY*0.01
2480 LABEL EJEYY
2490 NEXT EJEY
2500 MOVE 0,0
2510 SUBEND
2520 SUB GRAF3(P$,P2,P3,P4,P5,P6,P7)
2530 GINIT
2540 GRAPHICS ON
2550 IF P$ ="SI" THEN PLOTTER IS 705,"HPGL"

```

```
2560 PRINT CHR$(12)
2570 VIEWPORT P4 ,P5,P6,P7
2580 WINDOW P4,P5,P6,P7
2590 AXES 10,10
2600 MOVE 75,7
2610 LABEL "1/SQR(T)"
2620 MOVE 10,100
2630 LABEL "6"
2640 LORG 6
2650 FOR EJEX= 0 TO 100 STEP 10
2660 MOVE EJEX,0
2670 TSQINV = EJEX*0.1
2680 LABEL TSQINV
2690 NEXT EJEX
2700 LORG 8
2710 FOR EJEY = 0 TO P2 STEP P3
2720 MOVE 0,EJEY
2730 EJEYY = EJEY*0.01
2740 LABEL EJEYY
2750 NEXT EJEY
2760 MOVE 0,0
2770 SUBEND
```

APENDICE C

```

1000 SUB CNSOLV( C(*),CO,CDO,NPLUS1,LAMBDA,AD(*),BD(*) )
1100 ! SUBROUTINA PARA IMPLEMENTAR LA TECNICA DE
1200 ! CRANK-NICOLSON ,ADAPTADA A LA HEWLETT-PACKARD
1300 ! 9826 (VER REF.11 PARA DETALLES DE NOTACION Y/O
1400 ! CONSULTAR EL ORIGINAL DE BRIETZ EN FORTRAN)
1500 REAL LAMBDA
1600 N = NPLUS1 -1
1700 CONST = 2.0*(LAMBDA-1.0)/LAMBDA
1800 A = -2.0*(LAMBDA + 1.0)/LAMBDA
1900 ! GENERACION RECURSIVA DE COEF. A Y B
2000 AD(1) = 1.0/A
2100 BD(1) = (-CO-CDO+CONST*C1-C(2))/A
2200 FOR I = 2 TO N
2300 BI = -C(I-1)+CONST*C(I)-C(I+1)
2400 DIVFAC = A - AD(I-1)
2500 AD(I) = 1.0/DIVFAC
2600 BD(I) = (BI-BD(I-1))/DIVFAC
2700 NEXT I
2800 ! REEMPLAZO DE VALORES DE C POR C'
2900 FOR J=1 TO N
3000 I = N + 1 - J
3100 C(I) = BD(I) - AD(I)*C(I+1)
3200 NEXT J
3300 SUBEND

```

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Abramowitz M. and Stegun I.A. (Nov.1970) Handbook of Mathematical Functions with Formulas,Graphs and Mathematical Tables. Dover Publications,Inc.,New York.
- 2.- Ames W.F. (1965) Nonlinear Partial Differential Equations in Engineering.Academic Press,Inc. New York
- 3.- Ames W.F. (1977) Numerical Methods for Partial Differential Equations. Academic Press,New York
- 4.- Arfken G. (1981) Métodos matemáticos para físicos. Ed. Diana.Primer edición.
- 5.- H.Z. Barakat and J.A.Clark (1986) On the solution of the Diffusion Equation by Numerical Methods,J. of Heat Transfer. ,Trans. A.S.M.E.,Series C,88,421-427
- 6.- Bard A.J.,Faulkner L.R. (1980). Electrochemical Methods. Wiley ,New York.
- 7.- Bard,Allen J.,Parsons R.,Jordan Joseph.,(Edited by),(1985),Standard Potentials in Aqueous Solution. Prepared under the auspices of IUPAC,Marcel Dekker Inc. New York and Basel.
- 8.- Besson J. et Guitton J. (1972). Manipulations d'électrochimie. Introduction à la theorie et à la pratique de la cinétique électrochimique. Masson et Cie. Éditeurs
- 9.- Besson Jean (1984). Precis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, pour Ellipses-Ed.Marketing.
- 10.- Bond A.M. (1980). Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. Marcel Dekker Inc. New York and Basel.
- 11.- Brietz Dieter (1981) Digital Simulation in Electrochemistry,Springer-Verlag,Berlin.
- 12.- Brietz Dieter (1988) Digital Simulation in Electrochemistry,Springer-Verlag,Berlin.
- 13.- Caillaud J.B.,Padmanabhan L. (1971) An improved semi-implicit Runge-Kutta method for stiff systems,Chem.Eng.J. 2:227
- 14.- Carnahan B.,Luther H.A.,Wilkes J.O. (1969).Applied Numerical

Methods. J. Wiley and Sons

15. - H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2nd. ed., Oxford University Press, New York (1959)
16. - Charlot G. (1980) Curso de Química Analítica General. Tomo I. Soluciones Acuosas y No acuosas. 2a. Edición. Toray-Masson, S. A.
17. - Charlot G. (1975) Curso de Química Analítica General. Tomo II. Métodos Electroquímicos y Absorciométricos, Cromatografía. Toray-Masson, S. A.
18. - Charlot G., Matchinger M., Rosset R. (1975) Curso de Química Analítica General. Tomo III. EJERCICIOS.
19. - Charlot G., Matchinger M., Rosset R. (1977). Curso de Química Analítica General. Tomo IV. EJERCICIOS. Curvas de valoración. Reacciones en los disolventes. Métodos Electroquímicos. Métodos Ópticos.
20. - Chen Charpentier Benito, Manero Brito Octavio y Vargas Jarillo Cristobal. Solución numérica de ecuaciones diferenciales parciales por diferencias finitas. V Coloquio del Departamento de Matemáticas. CINVESTAV del IPN (Agosto de 1987)
21. - Collatz, L (1960) The numerical treatment of differential equations. Springer-Verlag, Berlin., English ed.
22. - Courant R., Friederichs K., Lewy H., (1928) Über die Partiellen Differenzen-gleichungen der Mathematischen Physik. Math. Ann. 100:32
23. - J. Crank and P. Nicolson (1947) A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type, Proc. Camb. Phil. Soc., 43, 50-67
24. - E. C. Dufort and S. P. Frankel (1953). Stability Conditions in the Numerical Treatment of Parabolic Differential Equations, Math. Tables Aids Comput., 7, 135-152
25. - V. F. D'yachenko. Basic Computational Mathematics. Mir Publishers Moscow (1979)
26. - Emmons H. W. (1944) The numerical solution of partial differential equations. Quart. Appl. Math. 2:173
27. - Feldberg S. W. (1969) Digital Simulation: a general method for solving electrochemical diffusion-kinetic problems. In Bard A. J. (Ed) Electroanal. Chem 3:199

28. -Feldberg S.W. (1972) Digital Simulation of electrochemical boundary phenomena: multiple electron transfer and adsorption. Comput. Chem. Instrum. 2:185
29. - Feldberg S.W. (1980) Improvements on computer simulation of electrochemical phenomena involving hydrodynamics: the rotating disk and dropping mercury electrode J.Electroanal. Chem. 109:69
30. - Feldberg S.W., Auerbach C. (1964) Model for current reversal Chronopotentiometry with second-order kinetics complications. Anal.Chem. 36:505
31. -Feldberg S.W. (1981) Optimization of explicit finite-difference simulation of electrochemical phenomena utilizing an exponentially expanding space grid. Refinement of the Joslin-Pletcher algorithm. J.Electroanal. Chem. 127:1
32. -Feldberg S.W. (1987) Propagational inadequacy of the hopscotch finite difference algorithm: the enhancement of performance when used with an exponentially expanding grid for simulation of electrochemical diffusion problems. J.Electroanal. Chem. 222:101
33. - Finlayson B.A. (1972) The Method of Weighted Residuals and Variational Principles, Academic Press.
34. -Finlayson B.A. Nonlinear analysis in chemical engineering. Ed. McGraw-Hill 1984
- 35-Forsythe G.E., Wasow W.R (1960) Finite-Difference Methods for Partial Differential Equations. Wiley, New York.
36. - Galerkin, B.G., Vestn. Inzhenerov i Tekhnikov p.879 (1915)
37. - Galus Z (1976) Fundamentals of Electrochemical Analysis. John Wiley and Sons Inc., Ellis Horwood Limited.
38. -Hammersley, J.M. and Handscomb, D.C. (1964) The Monte Carlo Method, Methuen.
39. -Hennart Jean-Pierre. Introducción al método de elementos finitos para la solución numérica de ecuaciones diferenciales. V Coloquio del Departamento de Matemáticas. CINVESTAV del IPN. Pátzcuaro, Michoacán. Agosto de 1987
40. - Joslin T., Pletcher D. (1974) The Digital Simulation of electrode processes. Procedures for conserving computing time. J.Electroanal. Chem. 49:171

- 41.- Kantorovich, L.V., and Krylov, V.I., Approximate Methods of Higher Analysis. Wiley (Interscience), New York (1958)
- 42.- Laasonen P. (1949) Über eine Methode zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung. Acta Math. 81:309
- 43.- S.H. Lu and J.R. Selman (April 1989). Kinetics of Hydrogen Oxidation in Molten Carbonate. Application of Computer Curve-Fitting Technique. J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 4
- 44.- MacDonald D.D. (1977) Transient Techniques in Electrochemistry. New York. Ed. Plenum Press.
- 45.- B. Marques da Silva, L.A. Avaca and E.R. González (Sep. 8, 1990), (São Carlos Brazil) New explicit finite-difference methods in the digital simulation of electrochemical problems. J. of Electroanal. Chemistry and Interfacial Phenomena. Vol. 269, No. 1
- 46.- Mastragostino M., Nadjo L., Savéant J.M. (1968). Disproportionation and ECE mechanisms. I Theoretical analysis. Relationships for linear sweep voltammetry. Electrochim. Acta 13:721
- 47.- Mijáilov V.P. Ecuaciones Diferenciales en Derivadas Parciales (1982) Ed. Mir Moscú. Segunda ed.
- 48.- Penczek M., Stojek Z., Osteryoung J. (1984). The finite element method for solution of electroanalytical problems. Part I. Oxidation of amalgam thin films. J. Electroanal Chem. 170:99
- 49.- Penczek M., Stojek Z (1984). The finite element method for solution of electroanalytical problems. Part II. Hermite approximation with variable space grid. J. Electroanal. Chem 181:83
- 50.- Pons. S. (1984) Polynomial approximation techniques for differential equations in electroanalytical problems. In Bard A.J. (Ed) Electroanal. Chem. 13:115
- 51.- Potter, D. (1973) Computational Physics. J. Wiley.
- 52.- Randles JEB (1948). A cathode-ray polarograph. Part II. The current-voltage curves. Trans. Faraday Soc. 44:327
- 53.- L.F. Richardson (1911) The approximate Arithmetical Solution by Finite Differences of Physical Problems Involving Differential Equations with an Application to the Stresses in a Masonry Dam, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Series A, 210, 307-357

54. - R.D. Richtmeyer (1957), Difference Methods for Initial Value Problems, Interscience, New York.
55. - V.K. Saul'yev (1964). Integration of Equations of Parabolic Type by the Method of Nets, McMillan, New York.
56. - Speiser B., Rieker A. (1979) Electroanalytical investigations. Part II. Application of the orthogonal collocation technique to the simulation of cyclic voltammograms. J. Electroanal. Chem. 102:1
57. - Tjonov A., Samarsky A. Ecuaciones de la Física Matemática. Ed. Mir Moscú, Segunda Ed. (1980)
58. - G. Vázquez, I. González, A. Becerril. "Cronoamperometría" Memorias del IV Foro Nacional de Electroquímica. Soc. Mexicana de Electroquímica, Guanajuato, Gto., junio 1988, p. 210-224
59. - Villadsen J. (1970) Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems. Reproset, Copenhagen.
60. - Villadsen J., Michelsen M.L. (1978) Solution of differential equations models by polynomial approximation. Prentice-Hall, New Jersey.
61. - Whiting L.F., Carr P.W. (1977) A simple, fast numerical method for the solution of a wide variety of electrochemical diffusion problems. J. Electroanal. Chem. 81:1