UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE NICARAGUA – LEON FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO ADE ESTADISTICA – MATEMATICA





USO DE METODOS NUMERICOS EN LA SOLUCION DE PROBLEMAS EN ELECTROQUIMICA

MONOGRAFIA

PARA OPTAR AL TITULO DE LICENCIADA EN MATEMATICA

PRSENTADA POR

BRA.NOELIA MERCEDES REYES DELGADO

BRA.SILVIA DEL SOCORRO SOZA RODRIGUEZ

TUTORA

MSC.ANGELA ALTAMIRANO SLINGER

LEON, JULIO 2000

378.2 R457u 2000

172.830

DEDICATORIA

Dedico este presente trabajo a **DIOS** por haber creado este mundo y por cuanto hay en él, por todos los días que me ha concedido y por el camino que me ha hecho recorrer llenándome de Luz.

A mis padres, NOEL REYES BOLAÑOS e ISAURA SUSANA DELGADO, por que los quiero y ellos son lo más importante para mí, gracias por su apoyo tanto espiritual como económico, que con sus consejos y buenos ejemplos, me ayudaron a la culminación de mis estudios.

DEDICATORIA

A DIOS Y A LA STMA. VIRGEN: Sobre todas las cosas ya que sin su valiosa bendición, no hubiera podido realizar este trabajo monográfico, brindándome siempre vida, salud y fortaleza en el transcurso de mis estudios.

A MI MADRE: María Elsa Rodríguez cruz, que con su sabiduría, dedicación y apoyo moral me fortaleció por la vida, y me dio fortaleza para seguir adelante.

A MIS HERMANOS: Ana Martha, Ramona, Gorge, Patricia y Elsa Soza Rodríguez que de una u otra forma contribuyeron en la realización de esta tesis.

AGRADECIMIENTO

A todas aquellas personas que de una u otra forma, se vieron involucradas en la realización de esta tesis.

A nuestro tutor: MSc. Angela Altamirano Slinger, que con paciencia y sabiduría guió nuestro trabajo investigativo, si no también por su trabajo laboral (excelente profesora) quien compartió sus conocimientos brindando siempre lo mejor de sí misma.

Al Lic. Alberto Cerda quien a pesar de su saturada agenda de trabajo tuvo el tiempo disponible para apoyarnos.

Al Lic. Mauricio Escorcia quien nos brindó apoyo en todo momento.

INDICE

Introducción1
Objetivos2
Capitulo 1: Elementos Basicos de Ecuaciones Diferenciales
1.1 Introducción
1.2 Generalidades de las ecuaciones diferenciales
1.3 Problemas con valores iniciales
1.4 Problemas con valores en la frontera6
1.5 Sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales de primer orden
1.6 Generalidades de la transformada de Laplace9
Capitulo 2: Elementos Basicos de Analisis Numerico
2.1 Introducción
2.2 Errores
2.3 Análisis de convergencia
2.4 Estabilidad de Algoritmos
2.5 Método de diferencia finita

Capitulo 3: Elementos Basicos de Electroquimica

3.1 Introducción	27
3.2 Conceptos Básicos	27
3.3 Primera y segunda ley de Fick	28
3.4 Potencial de un Electrodo	29
3.5 Difusión	29
3.6 Reacciones Homogéneas	30
3.7 Voltametría de Barrido Lineal	31
3.8 convección-electrodo de Disco Rotatorio	31
Capitulo 4: Aplicaciones	
4.1 Introducción	32
4.2 Resolución Analítica	32
4.3 Resolución Numérica	42
Conclusiones	60
Anexos	61

INTRODUCCION

Resolver ecuaciones diferenciales es uno de los problemas principales del análisis numérico. Esto ocurre porque hay una gran variedad de aplicaciones que al formularse conducen a ecuaciones diferenciales, pocas de las cuales pueden resolverse analíticamente.

En electroquímica, la rama de la química que estudia las reacciones químicas por intermedio de la electricidad, suelen presentarse diversas aplicaciones que se modelizan mediante ecuaciones diferenciales parciales y para las cuales se requieren el empleo de métodos numéricos para encontrar su solución aproximada. Por lo anterior, se considera de mucho interés el desarrollar una monografía que muestre la solución numérica de algunos problemas que se presentan comúnmente en electroquímica, en contraste con la solución analítica de otros problemas sencillos.

Este trabajo monográfico puede ser utilizado por estudiantes o por profesionales de la química como un material de consulta para la solución numérica de problemas en electroquímica.

El presente trabajo consta de cuatro capítulos. En el primer capítulo se incluye la terminología y los conceptos básicos de las ecuaciones diferenciales que se requieran para el desarrollo del capitulo de las aplicaciones. En el segundo capítulo se estudian los aspectos más relevantes del análisis numérico que sustentan la presentación del método de diferencia finita.

En el tercer capítulo se incluyen los conceptos, propiedades y resultados en Electroquímica que servirán para ilustrar las diversas aplicaciones.

En el capítulo cuarto se presentan las aplicaciones a la Electroquímica que serán consideradas en la forma analítica y en la forma numérica.

En los anexos se incluye una tabla de transformada de Laplace que se utilizará en el desarrollo del trabajo. Además, se incluyen los listados de los programas elaborados para los diversos ejemplos, así como su corrida correspondiente.

OBJETIVOS

Dijetivos Generales:

- Mostrar el uso de métodos numéricos en la solución de problemas en electroquímica.

> Objetivos Específicos:

- Contrastar las técnicas de trabajo de la solución numérica y de la solución analítica de problemas en electroquímica.
- Aplicar el método de diferencia finita para la solución numérica de problemas en electroquímica.
- Implementar los algoritmos de las aplicaciones estudiadas como programas en lenguaje *Turbo Pascal*.

Capitulo 1

Elementos básicos de ecuaciones diferenciales

1.1 INTRODUCCION

El presente capitulo tiene un doble propósito: introducir la terminología básica de las ecuaciones diferenciales y examinar, aunque brevemente, cómo se usan las transformadas de Laplace en la solución de ecuaciones diferenciales.

1.2 GENERALIDADES DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES

Si una ecuación contiene las derivadas o diferenciales de una o más variables dependientes con respecto a una o más variables independientes, se dice que es una *Ecuación Diferencial*.

Las ecuaciones diferenciales se clasifican de acuerdo al tipo, al orden o a la linealidad.

Clasificación según el tipo

Si una ecuación contiene sólo derivadas ordinarias de una o más variables dependientes con respecto a una sola variable independiente, entonces se dice que es una *Ecuación diferencial ordinaria*.

Ejemplo:

Las ecuaciones

$$\frac{dy}{dx} - 5y = 1$$

$$(x+y)\,dx - 4ydy = 0$$

$$\frac{du}{dx} - \frac{dv}{dx} = x$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} - 2\frac{dy}{dx} + 6y = 0,$$

son ecuaciones diferenciales ordinarias

Una ecuación que contiene las derivadas parciales de una o más variables dependientes de dos o más variables independientes se llama *Ecuación Diferencial Parcial*.

Ejemplo:

Las ecuaciones

$$\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}$$
$$x\frac{\partial u}{\partial x} + y\frac{\partial u}{\partial y} = u$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - 2 \frac{\partial u}{\partial t},$$

son ecuaciones diferenciales parciales.

Clasificación según el orden

El orden de la más alta derivada de una ecuación diferencial se llama Orden de la ecuación.

Ejemplo: La ecuación $\frac{d^2y}{dx^2} + 5\left(\frac{dy}{dx}\right)^3 - 4y = x$ es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden. Puesto que la ecuación diferencial $x^2dy + ydx = 0$ puede llevarse a la forma $x^2\frac{dy}{dx} + y = 0$ dividiendo entre dx, es un ejemplo de ecuación diferencial de primer orden.

La ecuación $a^2 \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$ es una ecuación diferencial de cuarto orden.

Una ecuación diferencial ordinaria general de orden n se representa a menudo mediante el símbolo

$$F\left(x, y, \frac{dy}{dx}, \dots, \frac{d^n y}{dx^n}\right) = 0.$$

4

Las ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden son las que aparecen con mayor frecuencia en las aplicaciones, es decir, ecuaciones de la forma

$$F(x, y, u, u_x, u_y, u_{xy}, u_{xy}, u_{xx}, u_{xx}, u_{yy}) = 0$$

1.3 PROBLEMAS CON VALORES INICIALES

Un problema con valores iniciales para una ecuación diferencial lineal de orden n es:

Resolver
$$a_n(x) \frac{d^n y}{dx^n} + a_{n-1}(x) \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + ... + a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x) y = g(x)$$

(1)

Sujeta a
$$y(x_0) = y_0, y'(x_0) = y'_0, \dots, y^{(n-1)}(x_0) = y_0^{(n-1)}$$

En donde $y_0, y'_0, ..., y_0^{(n-1)}$ son constantes arbitrarias. Se busca una solución en algún intervalo I que contenga al punto $x = x_0$.

En el caso de una ecuación lineal de segundo orden, una solución de

$$a_2(x)\frac{d^2y}{dx^2} + a_1(x)\frac{dy}{dx} + a_0(x)y = g(x)$$

$$y(x_0) = y_0, \quad y'(x_0) = y_0'$$

Es una función definida en l cuya gráfica pasa por (x_0, y_0) y tal que la pendiente de la curva en el punto es el número y'_0 .

El siguiente teorema da condiciones suficientes para la existencia de una solución única de (1).

Teorema 1.1. Sean $a_n(x), a_{n+1}(x), ..., a_1(x), a_0(x)$ y g(x) continuas en un intervalo I y sea $a_n(x) \neq 0$ para toda x en este intervalo. Si $x = x_0$ es cualquier punto de este intervalo, entonces existe una solución y(x) del problema de valores iniciales (1) en el intervalo y esa solución es única.

Ejemplo: La función $y = \frac{1}{4} \sin 4x$ es una solución del problema con valores iniciales

$$v'' + 16v = 0$$

$$y(0) = 0, \quad y'(0) = 1.$$

y del teorema 1.1 se desprende que la solución es única en cualquier intervalo que contenga a x=0.

En el teorema 1.1 se requiere que $a_i(x)$, siendo i=1,2,....,n, sea continúa y que $a_n(x) \neq 0$ para todo x de I. Ambos requisitos son importantes. Específicamente, si $a_n(x) = 0$ para algún x del intervalo, entonces la solución de un problema lineal con valores iniciales puede no ser única y hasta puede no existir.

1.4 PROBLEMAS DE VALORES EN LA FRONTERA

Otro tipo de problema consiste en resolver una ecuación diferencial de orden dos o de orden mayor que dos en la cual la variable dependiente y (o sus derivadas) se especifica en dos puntos diferentes.

Un problema como:

Resolver:
$$a_2(x) \frac{d^2 y}{dx^2} + a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x) y = g(x)$$

Sujeta a:
$$y(a) = y_0, y(b) = y_1$$

Se llaman problemas de valores de frontera de dos puntos o, simplemente, un problema de valores de frontera.

Ejemplo: En el caso del problema de valor de frontera

$$x^2 y'' - 2xy' + 2y = 6$$

$$y(1) = 0, \quad y(2) = 3$$

Se busca una función definida en un intervalo que contenga x=1 y x=2, que satisfaga la ecuación diferencial y cuya gráfica pase por los dos puntos (1,0) y (2,3).

Los problemas de valor de frontera se encuentran a menudo en las aplicaciones de ecuaciones diferenciales parciales.

1.5 SISTEMAS DE ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS LINEALES DE PRIMER ORDEN

Existe una importante relación entre los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias y las ecuaciones diferenciales aisladas de orden arbitrario. En efecto, una ecuación de *n-ésimo* orden

$$y^{(n)} = F(t, y, y', ..., y^{(n-1)})$$
(1)

Siempre puede reducirse a un sistema de n ecuaciones de primer orden que tiene una forma un tanto especial. Para mostrar esto, introduciremos las variables $x_1, x_2, ..., x_n$ definidas por

$$x_1 = y, x_2 = y', x_3 = y'', ..., x_n = y^{(n-1)}.$$
 (2)

Inmediatamente se deduce que

$$x'_{1} = x_{2},$$
 $x'_{2} = x_{3},$
 \vdots
 $x'_{n-1} = x_{n},$
(3)

y de la ecuación (1)

$$x'_{n} = F(t, x_{1}, x_{2}, \dots, x_{n}). \tag{4}$$

Las ecuaciones (3) y (4) son un caso especial del sistema más general

$$x'_{1} = F_{1}(t, x_{1}, ..., x_{n}),$$

$$x'_{2} = F_{2}(t, x_{1}, ..., x_{n}),$$

$$\vdots$$

$$x'_{n} = F_{n}(t, x_{1}, ..., x_{n}).$$
(5)

Se dice que el sistema de ecuaciones (5) tiene una solución sobre el intervalo $\alpha < t < \beta$ si existe un conjunto de n funciones $x_1 = \phi_1(t), \dots, x_n = \phi_n(t)$, que sean diferenciables en todos los puntos en $\alpha < t < \beta$ y que satisfaga el sistema (5) en todos los puntos en este intervalo. Además del sistema dado de ecuaciones diferenciales, también puede darse condiciones iniciales de la forma:

$$x_1(t_0) = x_1^0, x_2(t_0) = x_2^0, \dots, x_n(t_0) = x_n^0,$$
 (6)

Donde t_0 es un valor especificado de t en $\alpha < t < \beta$, y $x_1^0, ..., x_n^0$ son números prescritos. Las ecuaciones diferenciales (5) y las condiciones iniciales (6), juntas, forman un problema con valores iniciales.

Teorema 1.2. Suponga que cada una de las funciones $F_1, ..., F_n$ y cada una de las derivadas parciales $\partial F_1/\partial x_1, ..., \partial F_1/\partial x_n, ..., \partial F_n/\partial x_1, ..., \partial F_n/\partial x_n$ son continuas en una región R del espacio $tx_1x_2...x_n$ que contiene al punto $(t_0, x_1^0, x_2^0, ..., x_n^0)$. Entonces, existe un intervalo $|t-t_0| < h$ en el que existe una solución única $x_1 = \phi_1(t), ..., x_n = \phi_n(t)$ del sistema de ecuaciones diferenciales (5), la cual también satisface las condiciones iniciales (6).

Note, sin embargo, que en la hipótesis del teorema nada se dice acerca de las derivadas parciales de las funciones $F_1, F_2, ..., F_n$ con respecto a t. También, en la conclusión, no se especifica exactamente la longitud 2h del intervalo en donde existe la solución y, en algunos casos, puede ser muy corto. Finalmente, el teorema no es el más general que se conoce y las condiciones dadas son suficientes, pero no necesarias, para asegurar la conclusión.

Si cada una de las funciones $F_1, ..., F_n$ en las ecuaciones (5) es una función lineal de las variables dependientes $x_1, ..., x_n$, entonces se dice que el sistema

de ecuaciones es lineal. Por lo tanto, el sistema más general de n ecuaciones lineales de primer orden tiene la forma:

$$x'_{1} = p_{11}(t)x_{1} + \dots + p_{1n}(t)x_{n} + g_{1}(t),$$

$$\vdots$$

$$x'_{n} = p_{n1}(t)x_{1} + \dots + p_{nn}(t)x_{n} + g_{n}(t).$$
(7)

Si cada una de las funciones $g_1,...,g_n$ es idénticamente cero, entonces se dice que el sistema (7) es homogéneo; de lo contrario es no homogéneo.

Para el sistema lineal (7), el teorema de existencia y unicidad es más sencillo y tiene una conclusión más fuerte.

Teorema 1.3. Si las funciones $p_1, ..., p_n, g_1, ..., g_n$ son continuas sobre un intervalo abierto $\alpha < t < \beta$, que contiene al punto $t = t_0$, entonces existe una solución única $x_1 = \phi_1(t), ..., x_n = \phi_n(t)$. Del sistema de ecuaciones diferenciales (7), que también satisface las condiciones iniciales (6). Esta solución es válida en todo el intervalo $\alpha < t < \beta$.

Note que, en contraste con la situación que prevalece en un sistema no lineal, la existencia y la unicidad de la solución de un sistema lineal queda garantizada en todo el intervalo en el que se satisface la hipótesis. Además, para un sistema lineal, los valores iniciales $x_1^0, ..., x_n^0$ en $t = t_0$ son completamente arbitrarios, mientras que en el caso no lineal, el punto inicial debe estar en la región R que se define en el teorema 1.2.

1.6 GENERALIDADES DE LA TRANSFORMADA DE LAPLACE

La transformada de Laplace es una herramienta matemática que facilita considerablemente la resolución de ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes. Aunque dicho método se desarrolló hace más de ciento cincuenta años por P.S de Laplace, ha sido recientemente cuando se ha extendido su empleo. Fundamentalmente consiste, en que permite transformar una ecuación diferencial en otra algebraica de relativa sencillez, la cual puede ser expresada en la forma deseada.

En el cálculo elemental se estudiaron las operaciones de derivación e integración; recuérdese que

$$\frac{d}{dx} \left[\alpha f(x) + \beta g(x) \right] = \alpha \frac{d}{dx} f(x) + \beta \frac{d}{dx} g(x)$$

$$\int \left[\alpha f(x) + \beta g(x) \right] dx = \alpha \int f(x) dx + \beta \int g(x) dx$$
(8)

Donde α y β son constante reales cualesquiera. Si una operación tiene la propiedad ilustrada en (8), se dice que es una *operación lineal*. Por supuesto la integral definida de una suma puede expresarse como la suma de integrales,

$$\int_{a}^{b} \left[\alpha f(x) + \beta g(x)\right] dx = \alpha \int_{a}^{b} f(x) dx + \beta \int_{a}^{b} g(x) dx,$$

Siempre que cada integral exista. Por lo tanto, la integración definida es una operación lineal.

Las anteriores operaciones lineales de derivación e integración transforman esencialmente una función en otra función. Por ejemplo,

$$\frac{d}{dx}x^2 = 2x$$
, $\int x^2 dx = \frac{x^3}{3} + c$, $\int_0^3 x^2 dx = 9$.

Específicamente en la transformada de Laplace se estará interesado en una integral impropia que transforme una función f(t) en una función de parámetro s.

Definición: Sea f(t) una función definida para $t \ge 0$; entonces la integral

$$\int_{0}^{\infty} e^{-st} f(t)dt = \lim_{h \to \infty} \int_{0}^{h} e^{-st} f(t)dt, \qquad (9)$$

se llama *transformada de Laplace* de f, siempre que el límite exista. Simbólicamente, la transformada de Laplace de f se denota por, $L\{f(t)\}$, y puesto que el resultado depende de s escribimos

$$L\{f(t)\} = f'(s).$$

Ejemplo: Calcular L{1}.

Solución:

$$L\{1\} = \int_{0}^{\infty} e^{-st} (1) dt = \lim_{b \to \infty} \int_{0}^{b} e^{-st} dt$$

$$= \lim_{b \to \infty} \frac{-e^{-st}}{s} \Big|_{0}^{b}$$

$$= \lim_{b \to \infty} \frac{-e^{-sb} + 1}{s}$$

$$= \frac{1}{s} \quad siempre \quad que \quad s > 0.$$

La función f debe de satisfacer ciertas condiciones para que su transformada de Laplace F exista. Las más sencillas y más útiles de estas condiciones se establecen en el siguiente teorema.

Teorema 1.4. Suponga que:

- (i) f es seccionalmente continua sobre el intervalo $0 \le t \le A$ para cualquier A positiva,
- (ii) $|f(t)| \le Ke^{at}$ Cuando $t \ge M$. En esta desigualdad K, a y M son constantes reales, K y M necesariamente positivas.

Entonces, la transformada de Laplace $L\{f(t)\}=F(s)$, que se define por la ecuación (9), existe para s>a.

La transformada de Laplace se puede usar para resolver problemas con valores iniciales de ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes. La utilidad de la transformada de Laplace a este respecto, se basa principalmente en el hecho de que la transformada de f' se relaciona, en una forma simple, con la transformada de f. Dicha relación claramente se indica en el siguiente teorema.

Teorema 1.5. Suponga que f es continua y que f' es seccionalmente continua en cualquier intervalo $0 \le t \le A$. Suponga además que existen constantes K, a y M tales que $|f(t)| \le Ke^{at}$ para $t \ge M$. Entonces existe $L\{f'(t)\}$ para a, s > y, se tiene

$$L\{f'(t)\} = sL\{f(t)\} - f(0). \tag{10}$$

Corolario. Suponga que las funciones $f, f', ..., f^{(n-1)}$ son continuas y que $f^{(n)}$ es seccionalmente continua en cualquier intervalo $0 \le t \le A$. Suponga, además, que existen las constantes k, a y M, tales que $|f(t)| \le Ke^{at}, |f'(t)| \le Ke^{at}, ..., |f^{(n-1)}(t)| \le Ke^{at}$ para $t \ge M$. Entonces $L\{f^{(n)}(t)\}$ existe, para s > a y está dada por

$$L\{f^{(n)}(t)\} = s^n L\{f(t)\} - s^{n-1} f(0) - \dots - s f^{(n-2)}(0) - f^{(n-1)}(0). \tag{11}$$

La transformada inversa

Usando la definición integral de la transformada de Laplace de una función f determinamos otra función F, esto es, una función del parámetro s de la transformada. Simbólicamente, denotamos esto por $L\{f(t)\}=F(s)$.

Ahora invertimos el problema, es decir, dada F(s) queremos encontrar la función f(t) que corresponde a esta transformada. Decimos que f(t) es la transformada inversa de Laplace de F(s) y escribimos $f(t) = L^{-1}\{F(s)\}$.

La también es una operación lineal

Supondremos que la transformada de Laplace inversa es una transformación lineal, esto es, para constantes α y β cualesquiera, se tiene

$$L^{-1}\{\alpha F(s) + \beta G(s)\} = \alpha L^{-1}\{F(s)\} + \beta L^{-1}\{G(s)\},$$

donde F y G son la transformadas de ciertas funciones f y g.

Ejemplo: Calcular $L^{-1}\left\{\frac{1}{s^{s}}\right\}$.

Solución: Multiplicamos y dividimos por 4! y luego usamos la tabla A.1(IX) de transformada

$$L^{-1}\left\{\frac{1}{s^5}\right\} = \frac{1}{4!}L^{-1}\left\{\frac{4!}{s^5}\right\} = \frac{1}{24}t^4.$$

En los anexos se incluye una tabla de transformadas de Laplace elementales. Los elementos de la segunda columna son las transformadas de los correspondientes en la primera columna. Las funciones de la primera columna son la transformadas inversa de las correspondientes en la segunda columna.

La importancia de esta tabla se da en el hecho de que si se conoce la transformada de la solución de una ecuación diferencial, se puede encontrar la propia solución, buscándola en la tabla.

Frecuentemente una transformada de Laplace F(s) es expresable como una suma de varios términos

$$F(s) = F_1(s) + F_2(s) + \dots + F_n(s).$$
 (12)

Suponga que $f_1(t) = L^{-1}\{F_1(s)\}, ..., f_n(t) = L^{-1}\{F_n(s)\}$. Entonces la función $f(t) = f_1(t) + \cdots + f_n(t)$ tiene la transformada de Laplace F(s). Por el teorema de unicidad que se enunció, no existe otra función f que tenga la misma transformada. Por lo tanto,

$$L^{-1}\{F(s)\} = L^{-1}\{F_1(s)\} + \dots + L^{-1}\{F_n(s)\}; \tag{13}$$

es decir, la transformada inversa de Laplace es también un operador lineal.

En muchos problemas es conveniente hacer uso de esta propiedad, descomponiendo una transformada dada en una suma de funciones cuyas transformadas inversas ya se conozcan o puedan encontrarse en la tabla.

Para ilustrar la técnica de la transformada de Laplace para resolver problemas con valores iniciales, consideremos el siguiente ejemplo.

Ejemplo: Encontrar la solución de la ecuación diferencial

$$y'' + y = \sin 2t,$$

que satisfaga las condiciones iniciales

$$y(0) = 0, \quad y'(0) = 1.$$

Supondremos que este problema con valores iniciales tiene una solución $y = \phi(t)$, la cual, con sus dos primeras derivadas, satisface las condiciones del corolario para el teorema 1.5. Entonces, tomando la transformada de Laplace de la ecuación diferencial, tenemos

$$s^2Y(s)-sy(0)-y'(0)+Y(s)=\frac{2}{s^2+4}$$

Habiendo usado la tabla A.1(XVIII) de transformadas para obtener la transformada de sen 2t. Sustituyendo y(0) y y'(0) de las condiciones iniciales, y despejando Y(s), obtenemos

$$Y(s) = \frac{s^2 + 6}{(s^2 + 1)(s^2 + 4)}.$$

Usando fracciones parciales, es posible escribir Y(s) en la forma

$$Y(s) = \frac{as+b}{s^2+1} + \frac{cs+d}{s^2+4}$$

Después de determinar las constantes a,b,c y d, encontramos que

$$Y(s) = \frac{5/3}{s^2 + 1} - \frac{2/3}{s^2 + 4}$$
.

Tomando como referencia la tabla A.1(XVIII) de transformada de Laplace se deduce que

$$y = \phi(t) = \frac{5}{3} \sin t - \frac{1}{3} \sin 2t$$

CAPITULG 2

ASPECTOS DE ANALISIS NUMERICO

2.1 INTRODUCCION

El análisis numérico trata de diseñar métodos para aproximar de una manera eficiente, las soluciones de problemas expresados matemáticamente. Para obtener tal aproximación se idea un método llamado *algoritmo*.

Un algoritmo es un procedimiento que describe, sin ninguna ambigüedad, una sucesión finita de pasos a realizar en un orden especifico.

El objetivo del algoritmo será generalmente el de implementar un procedimiento numérico para resolver un problema o aproximar una solución del problema.

Generalmente se seleccionan métodos que produzcan resultados confiables en cuanto a la propagación del error que puede ocurrir cuando se aplica métodos numéricos. Con ellos se tiene la oportunidad de aproximar con cierta precisión la solución de algunos problemas que no pueden resolverse exactamente.

2.2 ERRORES

El análisis del error en un resultado numérico es fundamental para cualquier problema, ya sea hecho a mano o con la ayuda de una computadora. Los datos de entrada rara vez son exactos, ya que a menudo se basan en experimentos o son estimados, y los procesos numéricos a su vez introducen errores de varios tipos.

Tipos de errores

Existen tres tipos básicos de errores en una computación numérica: inherentes, por truncamiento, y por redondeo.

- a) Errores inherentes: son errores que existen en los valores de los datos, causados por incertidumbre en las mediciones, por verdaderas equivocaciones, o por la naturaleza necesariamente aproximada de la representación, mediante un número finito de dígitos, de cantidades que no pueden representarse exactamente con los números de dígitos permisible. Por ejemplo: una medición física, tal como una distancia, un voltaje, o un período de tiempo, no puede ser exacta.
- b) Errores por truncamiento: los términos omitidos (que son infinitos en números) introducen un error en los resultados calculados. Este error se llama error por truncamiento. Por ejemplo la conocida serie infinita de Taylor

Se puede usar para calcular el seno de cualquier ángulo x expresado en radianes. Por supuesto no podemos usar todos los términos de la serie en un cálculo, porque la serie es infinita; detenemos la operación después de calcular un número finito de términos, digamos hasta $x^7 \circ x^9$.

c) Errores por redondeo: Aún si suponemos que los datos de entrada no tienen errores inherentes y aplicamos procesos de computación que son finitos y no tienen, por tanto, error por truncamiento, podemos introducir otra clase de errores al efectuar aritmética simple: error por redondeo.

Por ejemplo: supóngase por el momento que tenemos una computadora en la cual cada número contiene cinco dígitos y que deseamos sumar 9.2654 y 7.1625, los que suponemos exactos. La suma es 16.4279, que tiene seis dígitos y por lo tanto no puede ser almacenada en nuestra computadora hipotética. La computadora debe entonces redondear el resultado de seis dígitos a 16.428 y al hacerlo introduce un *error por redondeo*.

Cada uno de los tipos de errores anteriores se puede expresar en forma absoluta o en forma relativa. Para empezar establecemos una distinción entre errores relativos y errores absolutos.

i) Errores absolutos: el error absoluto en una cantidad es la diferencia entre el valor verdadero, suponiendo que se conoce, y una aproximación al valor verdadero. La notación ordinaria consiste en indicar el valor aproximado mediante una barra sobre el símbolo de la cantidad, y el error se indica mediante la letra *e* con un subíndice. Entonces, si *x* es el valor verdadero, escribiríamos

$$x = x + e_x$$

En esta expresión e_x es el error absoluto, que, repetimos se define como la diferencia entre el valor real y la aproximación:

$$e_x = x - \overline{x}$$
.

ii) Errores relativos: El error relativo es el cociente del error absoluto entre la aproximación.

error relativo =
$$\frac{e_x}{\bar{x}}$$

Parecería más razonable definirlo como error absoluto dividido entre el valor verdadero, pero generalmente no conocemos éste. Todo lo que tenemos generalmente es un valor apreximado y una estimación del error o un limite al tamaño máximo del error. Si el error es pequeño, la diferencia en la definición no tiene una influencia muy grande en el valor numérico del error relativo.

El error absoluto y el error relativo son aproximadamente iguales para números cercanos a 1. Para números no cercanos a 1 puede haber una gran diferencia.

Por ejemplo, si tenemos un valor verdadero de 0.00006 y una aproximación de 0.00005, el error absoluto es sólo 10⁻⁵, pero el error relativo es 0.2, es decir, 20%. Por otra parte, si tenemos un valor verdadero de 100.500 y una aproximación de 100.000, el error absoluto es 500 pero el error relativo es sólo 0.005, o sea, 0.5%.

2.3 ANALISIS DE CONVERGENCIA

Debido a que el uso de las técnicas iterativas que involucran sucesiones es frecuente que se haga una presentación breve de alguna terminología que se usa para describir la rapidez con la cual ocurre la convergencia cuando se emplean técnicas numéricas. En general, se requiere que la técnica converja lo más rápidamente posible. Para comparar las reglas de convergencia de varios métodos, se usa la siguiente definición.

Definición: Supongamos que $\{\alpha_n\}_{n=1}^{\infty}$ es una sucesión que converge a un número α . Decimos que $\{\alpha_n\}_{n=1}^{\infty}$ converge α α con rapidez de convergencia $O(\beta_n)$, donde $\{\beta_n\}_{n=1}^{\infty}$ es otra sucesión con $\beta_n \neq 0$ para cada n, si

$$\frac{|\alpha_n - \alpha|}{\beta_n} \le K$$
 para n suficientemente grande,

donde K es una constante independiente de n. Esto se indica por lo general escribiendo $\alpha_n = \alpha + O(\beta_n)$ o $\alpha_n \to \alpha$ con una rapidez de convergencia $O(\beta_n)$.

Ejemplo: Supongamos que las sucesiones $\{\alpha_n\}$ y $\{\alpha_n\}$ se describen mediante $\alpha_n = (\operatorname{sen} n)/n$ y $\hat{\alpha}_n = (n+3)/n^3$ para cada entero $n \ge 1$. Aunque $\lim_{n \to \infty} \alpha_n = \lim_{n \to \infty} \hat{\alpha}_n = 0$, la sucesión $\{\alpha_n\}$ converge a este límite mucho más rápidamente que la sucesión $\{\alpha_n\}$.

Si tomamos $\beta_n = 1/n$ y $\hat{\beta}_n = 1/n^2$ para cada n podemos ver que

$$\frac{\left(\operatorname{sen} n\right)/n - 0}{\left(1/n\right)} = \left|\operatorname{sen} n\right| \le 1$$

У

$$\left|\frac{(n+3)/n^3-0}{(1/n^2)}\right| = \left|\frac{n+3}{n}\right| \le 4$$

así que $\alpha_n \to 0$ con una rapidez de convergencia $O\left(\frac{1}{n}\right)$,

Mientras que $\hat{\alpha}_n \to 0$ con una rapidez de convergencia $O\left(\frac{1}{n^2}\right)$.

Esto implica que la rapidez de convergencia de $\{\alpha_n\}$ a cero es similar a la convergencia de $\{1/n\}$ a cero, mientras que $\{\alpha_n\}$ converge a cero de una manera similar a la sucesión más rápidamente convergente $\{1/n^2\}$.

Este concepto se generaliza a funciones como sigue:

Definición: Si $\lim_{x\to 0} F(x) = L$, se dice que la convergencia es O(G(x)) si existe un número $K \ge 0$, independiente de x, tal que

$$\frac{|F(x)-L|}{|G(x)|} \le K \quad para \ x \ge 0 \ suficientemente \ pequeña.$$

Esta situación se indica por lo general escribiendo F(x) = L + O(G(x)) o $F(x) \rightarrow L$ con una rapidez de convergencia O(G(x)).

Ejemplo: Considerando el desarrollo del polinomio de Taylor de grado tres para $f(x) = \cos x$, n = 3, y $x_0 = 0$. Esto es,

$$\cos x = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{24}x^4 \cos \xi(x)$$

para algún número $\xi(x)$ entre cero y x. Consecuentemente,

$$\cos x + \frac{1}{2}x^2 = 1 + \frac{1}{24}x^4\cos\xi(x).$$

Esto implica que

$$\cos x + \frac{1}{2}x^2 = 1 + O(x^4)$$

ya que

$$\left| \frac{\left(\cos x + \frac{1}{2}x^2\right) - 1}{x^4} \right| = \left| \frac{1}{24}\cos \xi(x) \right| \le \frac{1}{24}$$

La implicación es que $\cos x + (1/2)x^2$ converge a su límite, 1, aproximadamente con la misma rapidez con la que x^4 converge a cero.

2.4 ESTABILIDAD DE ALGORITMOS

Un algoritmo se dice que es estable cuando a cambios pequeños en los datos iniciales produzcan correspondientemente cambios pequeños en los resultados finales. Es inestable cuando este criterio no se cumple.

Algunos algoritmos serán estables para cierto grupo de datos iniciales pero no para todos.

Para considerar un poco más el tema del crecimiento del error de redondeo y su conexión con la estabilidad de los algoritmos, supongamos que se introducen un error ε en alguna etapa de los cálculos y que el error después de n operaciones subsecuentes se denota por E_n .

Los dos casos que se presentan más seguido en la práctica se definen a continuación.

Definición: Supongamos que E_n representa el crecimiento del error después de n operaciones subsecuentes. Si $|E_n| \approx Cn\varepsilon$, donde C es una constante independiente de n, se dice que el crecimiento del error es lineal. Si $|E_n| \approx K^n \varepsilon$, para alguna K > 1, el crecimiento del error es exponencial.

El crecimiento lineal del error es usualmente inevitable, y cuando C y ε son pequeños, los resultados son generalmente aceptables. El crecimiento exponencial del error debe ser evitado, ya que el término K^n será grande aun para valores relativamente pequeños de n.

Esto lleva a imprecisiones inaceptables, no importando el tamaño de ε . Como consecuencia, un algoritmo que exhibe crecimiento lineal del error es estable, mientras que un algoritmo en el que el crecimiento del error es exponencial es inestable.

2.5 METODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS

El método universal de resolución aproximada de las ecuaciones diferenciales, que se aplica a una amplia clase de ecuaciones es el de las diferencias finitas (o método de las mallas).

El método de las diferencias finitas consiste en lo siguiente. La región de variación continua de los argumentos (*por ejemplo*, *x y t*) se sustituye por un conjunto finito (*discreto*) de puntos (*nudos*), llamado malla; en lugar de las funciones de argumento continuo, se consideran las de argumento discreto, definidas en los nudos de la malla y llamadas funciones de malla.

Las derivadas que figuran en la ecuación diferencial se sustituyen (se aproximan) mediante los cocientes respectivos de diferencia, es decir, combinaciones lineales de valores de la función de malla en varios nudos de la red; entonces, la ecuación diferencial se sustituye por un sistema de ecuaciones algebraicas (ecuación en diferencias).

Las condiciones iniciales y de frontera también se sustituye por condiciones iniciales y de contorno en diferencias, para la función de malla.

Consideremos un ejemplo sencillo de malla.

Supongamos que la región de variación de los argumentos (x, t) es el rectángulo $\overline{D} = (0 \le x \le 1, 0 \le t \le T)$. Construyamos en el segmento, $0 \le x \le 1$ la malla $\overline{\omega}_h = \{x_i = ih, i = 0,1,...,N\}$ con paso $h = \frac{1}{N}$ y la malla $\overline{\omega}_\tau = \{t_j = j\tau, j = 0,1,...,N_0\}$, con paso $\tau = \frac{T}{N_0}$, en el segmento $0 \le t \le T$.

El conjunto de nudos (x_i, t_j) de coordenadas $x_i = ih$ y $t_j = j\tau$ será llamado malla en el rectángulo \overline{D} , y denotado por $\overline{\omega}_{h\tau} = \{(x_i = ih, t = j\tau), i = 0,1,...,N, j = 0,1,...,N_0\}$. Esta malla es uniforme con respecto a cada variable x y t. Si por lo menos una de las mallas $\overline{\omega}_h$ u $\overline{\omega}_\tau$ es irregular, la red $\overline{\omega}_{h\tau}$ se llama irregular. La malla $\overline{\omega}_{h\tau}$, evidentemente, está formada por los puntos de intersección de las rectas $x = x_i, i = 0,1,...,N$ con las $t = t_i, j = 0,1,...,N_0$.

Sea y una función de malla dada en $\omega_{h\tau}$. Denotaremos por $y_i^j = y(x_i, t_j)$ el valor de esta función en el nudo (x_i, t_j) de la malla $\overline{\omega}_{h\tau}$. Pondremos en correspondencia a la función continua u(x,t), donde (x,t) es un punto \overline{D} , la función de malla $u_i^j = u_{i,h\tau}^j = u(x_i,t_j)$.

Aproximación de los operadores diferenciales más simples

El operador I_h , que transforma la función de malla y en la función de malla $Y = L_h y$, es llamado operador de malla o de diferencias.

El operador diferencial L, puede ser sustituido aproximadamente (ser aproximado) por el operador de diferencias L_h , dado en las funciones de malla. Para esto, cada derivada se sustituye por un cociente de diferencia (de aquí el nombre de (''operador de diferencias''), que contiene los valores de la función de malla en varios puntos de red. Analicemos cómo se efectúa esto para las derivadas primera y segunda de una función de una variable.

Sea $\overline{\omega}_h = \{x_i = ih\}$ una malla con paso h en el segmento $0 \le x \le 1$. Tomemos la derivada primera Lv = v' de la función v(x). Podemos sustituirla por una expresión de diferencias de una infinidad de maneras. Las más simples son los cambios

$$Lv \approx \frac{v_i - v_{i-1}}{h} = L_h v_i$$
 derivada izquierda en diferencias, o cociente izquierdo de diferencias,

$$Lv \approx \frac{v_{i+1} - v_i}{h} = L_h^* v_i$$
 derivada derecha en diferencias,

$$L_h^0 v_i = \frac{v_{i+1} - v_{i-1}}{2h}$$
 derivada central en diferencias.

Aquí $v_i = v(x_i)$, el signo \approx indica correspondencia, o aproximación. Al sustituir Lv = v' por la expresión en diferencias $L_h^{\perp}v_i$, se obtiene un error $L_h^{\perp}v_i - (Lv)_i = \psi_i^h$, llamado error de aproximación del operador L por el operador de diferencias L_h . Es natural exigir que, al tender h a cero, este error tienda a cero.

Problema de diferencias

Comúnmente hay que resolver la ecuación diferencial Lu = -f con ciertas condiciones complementarias (*iniciales*, *de frontera*). Por esto, además de escribir el operador de diferencias hay que aproximar, en la malla, el segundo miembro y las condiciones complementarias, luego de lo cual se debe plantear el problema de diferencias, es decir, escribir las ecuaciones en diferencias (*algebraicas*) y las condiciones complementarias en la malla.

La ley de escritura de las ecuaciones en diferencias y la condición complementaria es llamada esquema de diferencias.

Consideremos un ejemplo de planteamiento del problema de diferencias.

Ejemplo: Al problema de Cauchy para la ecuación de primer orden

$$u'(x) = f(x), \quad x > 0, \quad u(0) = u_0$$

le corresponde, en la malla uniforme, el problema de contorno de diferencias

$$y_{i+1} - y_i = h\varphi_i, \quad y_0 = u_0 \left(\varphi_i = f_i^{(h)} = f(x_i) \right)$$

que se obtiene al sustituir el operador u' por el operador de diferencias

$$L_h u = u_{\downarrow}$$
.

Estabilidad

Después de formular la ecuación en diferencias y todas las condiciones complementarias, surge, ante todo, el problema sobre la resolución del sistema de ecuaciones algebraicas obtenido. Si este sistema es irresoluble, tal esquema debe considerarse inservible.

Supongamos que el problema de diferencias es resoluble. Entonces, es natural exigir que para un empequeñecimiento ilimitado de la malla la solución del problema de diferencias tienda a la solución del problema inicial para la ecuación diferencial (que el esquema converja). En este razonamiento se supone que el problema de diferencias se resuelve en forma exacta y que la solución se puede hallar con cualquier número de cifras. En la práctica, sin embargo los cálculos se efectúan con un número finito de cifras, y en cada etapa de los cálculos se hacen errores de aproximación. Si pequeños errores de aproximación, que se efectúan en las etapas intermedias del proceso del cálculo, al espesarse la red conducen a grandes deformaciones de la solución, el esquema se llama inestable. En la práctica es inservible.

Los errores de los cálculos se pueden considerar como una perturbación de los datos iniciales, o del segundo miembro de la ecuación. De aquí se deduce que hay que pedir que la solución del problema de diferencias varíe poco para pequeños cambios de los datos iniciales del problema (segundo miembro, condiciones de frontera e iniciales) o, en otras palabras, que la solución dependa en forma continua de los datos iniciales al espesarse la red.

Si esta condición se cumple, el esquema se llama estable; en caso contrario, el esquema es inestable.

A continuación se exponen ejemplos de esquemas estables e inestables.

Ejemplo (a). Esquema estable. Consideremos el problema de Cauchy para la ecuación

$$u' = -\alpha u, \quad x > 0, \quad u(0) = u_0, \quad \alpha > 0,$$
 (1)

cuya solución es $u(x) = u_0 e^{-\alpha x}$ y sustituyámoslo por el esquema de diferencias

$$\frac{y_i - y_{i-1}}{h} = -\alpha y_i, \quad i = 1, 2, \dots, y_0 = u_0.$$

De las ecuaciones de diferencias, se obtiene $y_i(1+\alpha h) = y_{i-1}$, o bien $y_i = sy_{i-1} = s^iy_0$, donde $s = \frac{1}{1+\alpha h} < 1$. Transformemos la expresión para s:

$$\ln s = -\ln(1 + \alpha h) = -\alpha h + O(h^2) = -h(\alpha + O(h)),$$
$$s = e^{-h(\alpha + O(h))}.$$

o bien

Tomemos cierto punto \bar{x} . Para simplificar, supondremos que este punto es un nudo de la sucesión de mallas $\bar{\omega}_h$ cuando $h \to 0$. Los números i que corresponde a este punto para la malla $\bar{\omega}_h$, son iguales a $i = \frac{\bar{x}}{h}$. Es evidente que

$$y_i = s^i y_0 = y_0 e^{-h(\alpha + O(h))\frac{x}{h}} = y_0 e^{-\alpha x + O(h)} = y_0 \left[e^{-\alpha x} + O(h) \right],$$

lo cual demuestra la convergencia del esquema de diferencias.

De aquí se aprecia que a pequeñas variaciones del valor inicial y_0 le corresponden pequeños cambios de la solución y_i (y_i depende de la forma continua de y_0).

Ejemplo (b): *Esquema inestable*. Consideremos el mismo problema de la ecuación (1) en el ejemplo (a):

$$u' = -\alpha u, \quad x > 0, \quad u(0) = u_0.$$

Aproximemos la ecuación $u' = -\alpha u$ por el esquema de diferencias

$$\sigma \frac{y_i - y_{i-1}}{h} + (1 - \sigma) \frac{y_{i+1} - y_i}{h} + \alpha y_i = 0, \quad i = 1, 2, ...,$$
 (2)

donde σ es un parámetro arbitrario, diferente de la unidad, $\sigma \neq 1$. Como el esquema es de tres puntos, hay que dar las condiciones iniciales no solamente en el punto x=0, sino también en el $x_1=h: y_0=u_0, y_1=u_0$. De (2) se sigue que

$$(\sigma - 1)y_{i+1} - [(2\sigma - 1) + \alpha h]y_i + \sigma y_{i+1} = 0.$$
(3)

Buscaremos las soluciones particulares de esta ecuación en la forma $y_i = s^i$. Para s se obtiene, de (3), la ecuación cuadrática

$$(\sigma - 1)s^{2} - (2\sigma - 1 + \alpha h)s + \sigma = 0,$$
(4)

cuyo discriminante es igual a

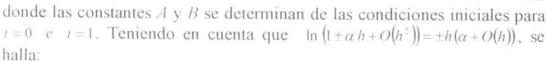
$$\Delta = (2\sigma - 1 + \alpha h)^2 - 4\sigma (\sigma - 1) = 1 + 2(2 - 1)\alpha h + \alpha^2 h^2,$$

de forma que $\sqrt{\Delta} = 1 + (2\sigma - 1)\alpha h + O(h^2)$. De aquí se halla, para las raíces s_1 y s_2 de la ecuación (4):

$$s_1 = \frac{\sigma}{\sigma - 1} (1 + \alpha h + O(h^2)), \quad s_2 = 1 - \alpha h + O(h^2).$$

La solución general de la ecuación (3) tiene la forma

$$y_i = As_1^i + Bs_2^i,$$
 (5)



$$s_1 = \frac{\sigma}{\sigma - 1} e^{h(\alpha + \mathcal{O}(h))}, \quad s_2 = e^{-h(\alpha + \mathcal{O}(h))}.$$



Sea \bar{x} un punto fijo, que sea nudo de la malla ω_h , de forma que $\bar{x} = ih$. De (5) se deduce que

$$y_i = A \left(\frac{\sigma}{\sigma - 1}\right)^{\frac{x}{h}} e^{x(\alpha + O(h))} + Be^{-x(\alpha + O(h))}.$$

De aquí se ve que el comportamiento de la solución depende del valor del parámetro σ . Si $\sigma > 1$, entonces es $\frac{\sigma}{\sigma - 1} > 1$ y el primer sumando, para cualquier valor de $A \neq 0$, crece indefinidamente cuando $h \rightarrow 0$.

Capitulo 3

Elementos Básicos de Electroquimica

3.1 INTRODUCCION

Dado que la Electroquímica es muy amplia, limitaremos nuestra atención en este capítulo a describir algunos conceptos básicos, leyes y resultados que nos serán de gran utilidad para la presentación de las aplicaciones.

3.2 CONCEPTOS BASICOS

Electrón

Electrón fue descubierto por J.J. Thomson en 1896, el electrón es una partícula fundamental de la materia que puede existir como constituyente de un átomo o en estado libre.

Ion

lon es un átomo o radical que ha perdido o ganado uno o más electrones adquiriendo así una carga eléctrica. Los iones cargados positivamente son *cationes* y los que tienen carga negativa son *aniones*.

Electrodo

Electrodo es uno de los dos terminales en un sistema de conducción eléctrica o celda. El electrodo positivo se llama *ánodo*, y el electrodo negativo *cátodo*.

Agente Oxidante

Agente oxidante es la especie iónica que gana electrones.

Agente Reductor

Agente reductor es la especie iónica que pierde electrones.

3.3 PRIMERA Y SEGUNDA LEY DE FICK

Las leyes de Fick son ecuaciones diferenciales que describen el flujo o movimiento de una sustancia y su concentración bajo control por difusión, como funciones del tiempo y la posición.

Considérese una posición x particular. En el tiempo t se supone que N(x) moléculas está a la izquierda de esta posición y que N(x+dx) moléculas se hallan a la derecha. Después de un incremento de tiempo, dt, las moléculas inicialmente en x se habrán movido una distancia promedio, dx. Debido a que la fuerza impulsora para el movimiento de estas moléculas es un proceso térmico aleatorio, el mismo número se mueve hacia la derecha como hacia la izquierda. Él número neto de moléculas que se mueve entre x y (x+dx) esta dado por la diferencia entre el número de moléculas a la izquierda y el número a la derecha. El movimiento neto por unidad de tiempo, o flujo a través de un área A es

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{flujo}{area} = \frac{\begin{bmatrix} N(x) \\ 2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} N(x+dx) \\ 2 \end{bmatrix}}{Adt}$$
(3.1)

Multiplicando el lado derecho de la ecuación (3.1) por $(d^2x)/(dx^2)$ se convierte el número de moléculas a concentración, y considerando que la concentración de la especie está dada por C = N/(Adx), se obtiene

$$flujo = \left[\frac{(dx)^2}{dt}\right] \left[\frac{C(x+dx) - C(x)}{dx}\right]$$
 (3.2)

El primer término del lado derecho de la ecuación (3.2) es una función de la distancia promedio que las moléculas han desplazado, dx, en un tiempo dado, dt. Es una constante, característica del sistema particular de soluto y moléculas de solvente, que se denomina coeficiente de difusión, D. Si dx y dt tienden a cero, se obtiene la forma diferencial o primera ley de Fick

flujo por unidad de area =
$$-\frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)$$
, (3.3)

que establece que el flujo es proporcional al gradiente de concentración dC/dx, el cual decrece a medida que se aproxima hacia la superficie del electrodo.

La segunda ley de Fick se refiere al cambio del gradiente de la concentración de función del tiempo. Se deriva de la primera ley considerando que el cambio en concentración a partir de una posición x_2 está dado por la diferencia del flujo hacia y fuera de un elemento diferencial dx

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{x_2} = D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x_2 - dx} D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x_2 + dx}$$

Cuando dx y dt tienden a cero, y debido a que D se supone independiente de x y t para electrodos planos, la segunda ley de Fick se puede expresar como

$$\frac{dC}{dt} = D \left[\frac{d^2C}{(dx)^2} \right].$$

3. 4 EL POTENCIAL DE UN ELECTRODO

El Potencial E de cualquier electrodo está dado por la forma generalizada de la ecuación de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}.$$

En donde E^0 es el potencial normal de electrodo, R es la constante molar de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos en la reacción del electrodo, F es la constante de Faraday, y a_{ox} y a_{red} son las actividades de las formas oxidadas y reducidas respectivamente de la acción del electrodo.

3.5 DIFUSION

La difusión es el fenómeno físico mediante el cual una especie oxidante O_x difunde hacia la superficie del electrodo donde es reducida (red). En general existen tres procesos de transferencias mediante los cuales una especie reaccionante se desplace hacia una superficie del electrodo.

Ellos son:

- 1) Difusión bajo la influencia de un gradiente de concentración.
- 2) Emigración de iones cargados en un campo eléctrico.
- 3) Convección debido al movimiento de la solución o del electrodo.

Por otro lado nunca esta totalmente ausente la convección mecánica debido a cambios en la temperatura y la vibración.

De acuerdo con la ley de Fick, la velocidad neta de difusión de una especie hacia una unidad de área de electrodo A en cualquier tiempo t es proporcional a la magnitud del gradiente de concentración, esto es,

flujo =
$$-D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \frac{-D\left(C_{masa} - C_0\right)}{\delta}$$
,

en donde D es el coeficiente de difusión de la especie y δ es el espesor de la capa de difusión hipotética alrededor del microelectrodo.

A medida que la región que rodea al microelectrodo se empobrece de especies electroactivas, esto es, a medida que C_O tiende a cero, la velocidad de difusión se vuelve proporcional a la concentración en la masa de solución, $C_{\it masa}$.

3. 6 REACCIONES HOMOGENEAS.

Se puede definir como reacción homogénea aquella reacción en que las especies reaccionante se encuentran en la misma fase, así en la secuencia

$$O + n_1 e \rightarrow R$$

$$R + Q \xrightarrow{k_{z}} S$$

$$S + n_2 e \rightarrow Z$$

se debe tomar en cuenta la parte cinética de las reacciones en cuanto que nos proporciona la velocidad con que se realizarían las mismas, es decir, el proceso de transferencia de electrones es lento o rápido.

3. 7 VOLTAMETRIA DE BARRIDO LINEAL

En la Voltametría de barrido lineal las medidas dependen de la velocidad a las que se barre el voltaje la corriente observada también depende de la forma exacta del barrido el cual es por lo general un barrido lineal cíclico.

Existen ciertas variantes de la Voltametría de barrido lineal una de ellas es la Voltametría de barrido lineal escalonada la cual es útil para el control de computadoras; en ellas el voltaje se hace en forma escalonada $\delta E_{voltios}$, Voltametría de barrido lineal de corriente alterna (CA) y la de pulso.

3.8 CONVECCION - ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

La convección es un tipo de difusión que puede ser debida al momento de la solución o a la del electrodo. Describimos brevemente el electrodo de disco rotatorio.

La forma más común *RDE* es un disco rotatorio de platino, el movimiento del disco hace que él líquido se mueva en la misma dirección y asegure así un flujo continuo de materia hacia el electrodo.

En su movimiento, el disco arrastra una capa de líquido de espesor efectivo *P*, como la llamada capa de separación del fluido, el movimiento de esta capa se complica porque la fuerza centrífuga aleja al líquido, mientras que la solución fresca lo reemplaza continuamente.

Capitulo 4

Aplicaciones

4.1 INTRODUCCION

En este capítulo presentamos dos formas de resolver problemas de Electroquímica:

- 1) Problemas tratados analíticamente usando las herramientas tradicionales de la matemática.
- Problemas tratados numéricamente que no pueden ser resueltos analíticamente y en este caso hay que recurrir a los métodos numéricos uno de ellos: el método de diferencia finita.

4.2 RESOLUCION ANALITICA

Ejemplo 1: Cálculo del estado estacionario, a corriente de difusión controlada para la reacción simple de transferencia de electrones

$$O + ne^- \rightarrow R$$
 (1.1)

donde O y R son estable y la solución inicialmente solo contiene O.

El punto de partida a considerar es la forma de las concentraciones de O y R en este punto, la distancia x del electrodo, pero dentro de la capa de difusión varía con el tiempo. Esto está dado por la segunda ley de Fick, es decir

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{ij}}{\partial x^2} \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \tag{1.3}$$

Pero, lógicamente si estamos interesados sólo en el estado estacionario la situación $\partial C_O/\partial t = \partial C_R/\partial t = 0$, y las dos ecuaciones necesarias para resolverlo son

$$\frac{d^2C_0}{dx^2} = 0 \tag{1.4}$$

y

$$\frac{d^2C_R}{dx^2} = 0$$
 (1.5)

con las condiciones de frontera

i) En
$$x = 0$$
, $C_0 = 0$ (1.6)

Ya que la reacción en el electrodo esta bajo control de difusión, todas las especies electroactivas que alcanzan la superficie es reducida ó (despreciable).

ii) En
$$x = 0, -\left(\frac{dC_o}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{dC_R}{dx}\right)_{x=0}$$
 (1.7)

Esta condición de frontera es real para todas las reacciones en el electrodo, y reflejan el hecho de que el flujo de reactantes y productos en la superficie son siempre iguales, pero de signo opuesto. Se debe de notar que puede entonces igualar el flujo de O y R a x=0 con el flujo de electrones, esto es

$$\frac{I}{nF} = -D\left(\frac{dC_o}{dx}\right)_{x=0} = D\left(\frac{dC_R}{dx}\right)_{x=0}$$
 (1.8)

y esta es la ecuación que utilizaremos para calcular la corriente a partir del perfil de concentración para las especies en solución.

iii) En
$$x = \infty$$
, $C_R = 0$, $C_O = C_O^*$ (1.9)

Ya que en gran manera de la superficie a la solución es incambiable por la reacción en el electrodo.

Ya que las condiciones de frontera para la especie R en x = 0 solo es conocida en términos de O, un buen inicio para la solución, esto es, añadir las ecuaciones (1.4) y (1.5) y al grupo de condiciones de frontera (1.7) y (1.9) apropiadamente. Esto es,

$$\frac{d^2(C_O + C_R)}{dx^2} = 0 {(1.10)}$$

Con las condiciones de frontera modificadas en x = 0, $d(C_O + C_R)/dx = 0$ y en $x = \infty$, $C_O + C_R = C_O^\infty$. La simple integración de (1.10) utilizando esas condiciones de frontera para encontrar las constantes de integración da como resultado

$$C_O + C_R = C_O^{\infty}, \tag{1.11}$$

en todo x. Este resultado puede verse en el sentido químico ya que sólo los cambios químicos involucran la interconversión de O y R.

De esta forma las condiciones de frontera en x = 0, las ecuaciones (1.6) y (1.7), pueden en este caso simplificarse en

en
$$x = 0$$
, $C_O = 0$ y $C_R = C_O^{\infty}$ (1.12)

Se puede demostrar por resolución de las ecuaciones dependientes del tiempo y dejando que $t \to \infty$ solo en el estado estacionario la solución es $C_0 = 0$ e I = 0. Esto es debido a que con el modelo utilizado, no existe perfil de concentración estacionario ó (*estable*) hasta que todas las especies O sean removidas de la solución. En la práctica sabemos que la corriente en el estado estacionario se obtiene fácilmente y la situación experimental es predicha rápidamente si definimos una capa de frontera de espesor δ y asumimos que en el exterior de esta capa las concentraciones de O y R se mantienen constantes por convección ya sea natural o forzada. Las condiciones de frontera para (1.4) y (1.5) son

en
$$x = 0, C_O = 0, \quad y \quad C_R = C_O^x$$
 (1.13)

en
$$x = \delta, C_{\alpha} = C_{\alpha}^{\infty}, \quad y = C_{R} = 0$$
 (1.14)

La integración de (1.4) y (1.5) y la sustitución de las condiciones de frontera para obtener la constante de integración produce

$$C_O = \frac{C_O^{\infty}}{\delta} x \tag{1.15}$$

У

$$C_R = -\frac{C_O^n}{\delta} x + C_O^n \tag{1.16}$$

y podemos ver que este estado estacionario el modelo de la capa de difusión de Nernst produce un perfil de concentración lineal. La densidad de corriente esta dada por

$$I = -nFD \left(\frac{dC_o}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{nFDC_o^{\infty}}{\delta}$$
 (1.17)

Se debe recordar que este modelo es aplicable a todas las situaciones experimentales debido a la convección natural, esta sólo bajo circunstancias particulares, por ejemplo: el electrodo de disco rotatorio, y que δ es una cantidad conocida o calculable.

Ejemplo 2: Cálculo de la corriente límite del estado estacionario (también conocida como corriente catalítica) para el sistema

$$O + ne^- \to R \tag{2.1}$$

$$R + s \xrightarrow{k} O + product,$$
 (2.2)

donde s es una especie electroactiva presente en gran exceso y k es una constante de velocidad de 1^{er} orden. Inicialmente el medio de solución solamente contiene O, a concentración C_O^∞ .

De nuevo comenzamos considerando la forma en la cual las concentraciones de O y R en un punto, la distancia x del electrodo, varía en función del tiempo. En este sistema, los cambios ocurrirán ya sea por difusión o debido a la reacción química homogénea. Las ecuaciones que describen el sistema son:

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} + kC_R \tag{2.3}$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} - k C_R, \qquad (2.4)$$

donde el primer término de lado derecho representa los cambios debido a la difusión, y el segundo a los cambios debido a la reacción química (2.2). Ya que estamos interesados en una corriente en el estado estacionario solo es necesario resolver las ecuaciones

$$D\frac{d^2C_O}{dx^2} + kC_R = 0 {(2.5)}$$

$$D\frac{d^2C_R}{dx^2} - kC_R = 0. {(2.6)}$$

Con las condiciones de frontera apropiadas, las cuales para el experimento descrito son:

en
$$x = \infty$$
, $C_O = C_O^{\infty}$, $C_R = 0$ (2.7)

en
$$x = 0$$
, $C_0 = 0$, $C_R = C_0^{\infty}$ (2.8)

De nuevo la ecuación (2.7) simplemente describe la solución preparada para el experimento. La mayoría de las condiciones de frontera generales en x = 0 podrían ser $C_o = 0$ (ya que deseamos calcular la corriente límite) y

$$D\left(\frac{dC_o}{dx}\right)_{x=0} = -D\left(\frac{dC_R}{dx}\right)_{x=0}.$$
 (2.9)

Las condiciones de fronteras simplificadas pueden ser utilizadas, sin embargo ya que la reacción en el electrodo y la reacción química homogénea otra vez sólo permite la interconversión entre O y R. De ahí que la intuición química confirme que para toda x,

$$C_O + C_R = C_O^{\infty}$$
 (2.10)

Y por lo tanto en la superficie $C_R = C_O^\infty$. Además, debido a (2.9) una solución completa para $C_O(x)$, $C_R(x)$ la corriente puede ser obtenida resolviendo (2.6).

La ecuación (2.6), tiene una solución general

$$\frac{d^2C_R}{dx^2} - \frac{k}{D}C_R = 0 \longrightarrow r^2 - \frac{k}{D} = 0$$

$$r = \pm \sqrt{\frac{k}{D}}$$

$$C_R = M \exp\left(\frac{k}{D}\right)^{\frac{1}{2}} x + N \exp\left(-\frac{k}{D}\right)^{\frac{1}{2}} x, \qquad (2.11)$$

de nuevo, utilizando la condición de frontera en $x = \infty$, uno encuentra que M = 0 (por otro lado $C_R \to \infty$ cuando $x \to \infty$), y de las condiciones de frontera en x = 0 lógicamente $N = C_O^\infty$.

Si usamos x = 0, $C_O = 0$, $C_R = C_O^x$ y hacemos que M = 0

$$C_{R} = M \exp\left[\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right] + N \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right]$$

$$C_{O}^{\infty} = 0 \cdot \exp\left[\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right] + N \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right]$$

$$C_{O}^{\infty} = N$$

sustituyendo el valor de N y M en la ecuación (2.11) obtendremos la siguiente solución

$$C_R = (0) \cdot \exp\left[\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right] + C_O^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right]$$

$$C_R = C_O^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right]$$
(2.12)

Este es el perfil de concentración del estado estacionario para la especie R y su contraparte para la especie O puede ser encontrada sustituyendo (2.11) en (2.9), obtendremos que,

$$C_O + C_R = C_O^{\infty} \to C_O = C_O^{\infty} - C_R$$

$$C_O = C_O^{\infty} - C_O^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right]$$

$$C_O = C_O^{\infty} \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} x\right]\right). \tag{2.13}$$

Ahora derivemos C_o con respecto a x

$$\left(\frac{dC_{o}}{dx}\right)_{x=0} = \left(-\left(-\frac{k}{D}\right)^{1/2}C_{o}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}x\right]\right)_{x=0} = \left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}C_{o}^{\infty}.$$

La densidad de corriente está dada por

$$I = -nFD \left(\frac{dC_O}{dx} \right)_{r=0} = -nFD \frac{k^{1/2}}{D^{1/2}} C_O^{\infty}, \qquad (2.14)$$

de igual manera se deduce que

$$I_{L} = -nFD^{\frac{1}{2}}k^{\frac{1}{2}}C_{O}^{\infty}. {(2.15)}$$

Y puede verse que la corriente en el estado estacionario depende de la velocidad de la reacción química homogénea (2.2); demostrando que la reacción (2.2) es rápida, la corriente límite será mucho mayor que la corriente a difusión controlada para (2.1) descomplicada por una siguiente reacción química, efectivamente ya que la especie electroactiva es generada por la reacción química. De ahí que surja el término corriente catalítica.

Ejemplo 3: Calcule la respuesta I - t a una etapa de potencial de un valor donde la reacción $O + ne^- \rightarrow R$ es la difusión controlada en un electrodo esférico la solución inicialmente solo contiene O.

Es necesario resolver la ecuación

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_o}{\partial r^2} + \frac{2D}{r} \cdot \frac{\partial C_o}{\partial r}$$
(3.1)

con la condición inicial,

para
$$t = 0$$
 y en $r > r_O$, $C_O = C_O^{\infty}$, (3.2)

y la condición de frontera

en
$$r = r_0, C_0 = 0$$
 (3.3)

У

en
$$r = \infty$$
, $C_O = C_O^{\infty}$. (3.4)

Haciendo la sustitución $z = r(C_o^{\infty} - C_o)$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 z}{\partial r^2} \tag{3.5}$$

con

para
$$t = 0, z = 0$$
 (3.6)

У

para
$$t > 0$$
, $en r = r_0$, $z = r_0 C_0^{\circ}$ (3.7)

en
$$t = \infty, z = 0. \tag{3.8}$$

Usando la tabla A.1 de transformada de Laplace a la ecuación (3.5) obtenemos

$$s\overline{z} = D\frac{d^2z}{dr^2},\tag{3.9}$$

y las ecuaciones (3.7) y (3.8),

en
$$r = r_o$$
, $\bar{z} = \frac{r_o C_o^*}{s}$. (3.10)

Y

en
$$r = \infty$$
, $\bar{z} = 0$ (3.11)

la ecuación (3.8) tiene la solución

$$\overline{z} = M \exp\left(\frac{s}{D}\right)^{\frac{1}{2}} r + N \exp\left(\frac{s}{D}\right)^{\frac{1}{2}} r$$
 (3.12)

por la integral particular z = 0, en $r = \infty$, M = 0, N se encuentra de (3.10):

$$N = \frac{r_O C_O^{\infty}}{s} \exp\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} r_O,$$

y por lo tanto

$$\overline{z} = \frac{r_O C_O^{\infty}}{s} \exp\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} (r_O - r). \tag{3.13}$$

Usando la transformada XII de la tabla A.1, esta ecuación puede ser invertida a

$$z = r_o C_o^{\infty} erfc \frac{(r_o - r)}{2D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}$$
 (3.14)

$$\begin{split} C_{o} &= C_{o}^{\infty} - \frac{z}{r} \\ &= C_{o}^{\infty} \left(1 - \frac{r_{o}}{r} \ erfc \ \frac{(r_{o} - r)}{2 D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \right) \\ &= C_{o}^{\infty} \left(1 - \frac{r_{o}}{r} + \frac{r_{o}}{r} \ erf \ \frac{(r_{o} - r)}{2 D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \right). \end{split}$$

Por tanto

$$\frac{\partial C_o}{\partial r} = C_o^{\infty} \left(\frac{r_o}{r^2} - \frac{r_o}{r^2} erf \frac{(r_o - r)}{2D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} + \frac{r_o}{r} \cdot \frac{1}{(\pi D t)^{\frac{1}{2}}} \exp \frac{(r - r_o)^2}{4D t} \right). (3.15)$$

Solo necesitamos $(\partial C_O/\partial r)_{r=r_O}$ y así poniendo $r=r_O$ en (3.15)

$$\left(\frac{\partial C_o}{\partial r}\right)_{r=r_o} = \frac{C_o^{\infty}}{r_o} + \frac{C_o^{\infty}}{(\pi Dt)^{V_2}}$$
(3.16)

$$I = -nFD\left(\frac{\partial C_o}{\partial r}\right)_{r=r_o}$$

$$= -\frac{nFDC_o^{\circ}}{r_o} - \frac{nFD^{\frac{1}{2}}C_o^{\circ}}{\pi^{\frac{1}{2}t^{\frac{1}{2}}}}$$
(3.17)

4.3 Resolución Numérica

Desde que Feldberg introdujo por primera vez el método explícito de diferencia finita a la Electroquímica, en la década de los sesenta este método que proporciona soluciones aproximadas a las ecuaciones diferenciales parciales se ha convertido indudablemente en la más amplia técnica de simulación de toda la comunidad Electroquímica. Su gran virtud es que es fácil de comprender y de implementar aun para aquellos que no manejan las técnicas numéricas y mientras no existan mejores métodos (Es decir más rápidos o exactos) muchos sistemas pueden ser exitosamente simulados utilizando esta simple técnica.

El principio básico de todas las técnicas de diferencia finita para resolver ecuaciones diferenciales es reemplazar todas las derivadas por una aproximación apropiada de cocientes de diferencias. Las ecuaciones diferenciales son por lo tanto reemplazadas por un conjunto de ecuaciones en diferencias que podrán ser resueltas después de incorporar las apropiadas condiciones de frontera. Las soluciones obtenidas para estas ecuaciones en diferencias son analíticas y por lo tanto las soluciones de estas ecuaciones son una buena aproximación a las soluciones de las ecuaciones diferenciales.

Para ver como un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que describen un sistema Electroquímico es convertido en el conjunto equivalente de ecuaciones en diferencias tenemos primero que construir un modelo que describa el transporte de masa del sistema, los conceptos básicos de este modelo son:

- i) El espacio y el tiempo pueden ser divididos en pequeñas unidades discretas.
- ii)Sobre una pequeña distancia y escala de tiempo de varias partes del proceso de un electrodo, por ejemplo: difusión, convección, transferencia de electrón y reacción química, pueden ser abordados separadamente y consecutivamente.

Ejemplo 1: Analizamos un sistema donde se considera únicamente la difusión. En nuestro modelo la fase de la solución cerca del electrodo está dividido en una serie de elementos de densidad Δx , ver figura 1. Cada uno de esos elementos tiene la misma área de sección transversal que el electrodo. Ellos son etiquetados de 1 a N, y se asume que son lo suficientemente delgados que la concentración de cualquier especie pueden ser considerada homogénea dentro de la caja.

De la primera ley de Fick sabemos que en cualquier punto en la solución, el flujo de cualquier especie esta dada por

$$J = -AD\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1.1}$$

Así el flujo (J_I) en la frontera entre las cajas I - y - I - 1 en la figura 1 está dada por

$$J_{I} = -AD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{I}. \tag{1.2}$$

La aproximación de diferencia finita para esta expresión es

$$J_I \approx -AD \frac{\left(C_I - C_{I-1}\right)}{\Delta x},\tag{1.3}$$

Donde C_I es la concentración en la caja I. Esta aproximación mejora tanto como el valor de Δx es reducido. De la misma forma el flujo en la frontera entre las cajas I y I+1 está dada por

$$J_2 \approx -AD \frac{\left(C_{I+1} - C_I\right)}{\Delta x},\tag{1.4}$$

y por lo tanto el flujo total, J, en la caja I es

$$J = J_1 - J_2 = \frac{AD}{\Delta x} (C_{I-1} - 2C_I + C_{I+1}). \tag{1.5}$$

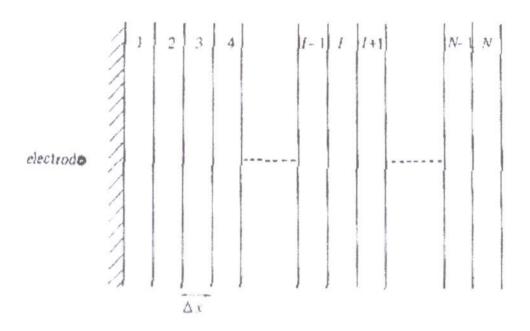


Fig. 1- Diagrama esquemático del espacio red usado en la simulación de sistemas que involucran transporte de masa unidimensional a un plano semi- infinito del electrodo.

Como se estableció al inicio, el tiempo también está dividido en pequeñas unidades discretas, Δt , y por lo tanto en cada unidad de tiempo la cantidad de materia, n, añadidas a la caja I es

$$n = J \cdot \Delta t \ . \tag{1.6}$$

Ya que el volumen de esta caja dado por $A \cdot \Delta x$, el cambio en la concentración de la caja I en cada unidad de tiempo es

$$\Delta C_{t} = \frac{n}{A \cdot \Delta x} = D \frac{\Delta t}{\Delta x^{2}} (C_{t-1} - 2C_{t} + C_{t+1}), \qquad (1.7)$$

y por lo tanto

$$C_{t}(t + \Delta t) = C_{t}(t) + D_{M}(C_{t-1}(t) - 2C_{t}(t) + C_{t-1}(t))$$
(1.8)

donde D_M , es el coeficiente del modelo de difusión, esta dado por

$$D_{M} = D \frac{\Delta t}{\Delta x^{2}} \,. \tag{1.9}$$

La ecuación (1.8) es la aproximación explícita de diferencia finita a la segunda ley de Fick, y describe como la concentración de cualquier especie en las cajas 2 a N-1 cambia con el tiempo. Las expresiones para las cajas 1 y N requiere un conocimiento de las condiciones de frontera. La caja N es la más simple de tratar, con el conjunto de la concentración de la caja "imaginaria" N+1 a la concentración de volumen, C^{∞} , y por lo tanto

$$C_N(t + \Delta t) = C_N(t) + D_M(C_{N-1}(t) - 2C_N(t) + C^{\infty}).$$
 (1.10)

La primera caja presenta una dificultad más pequeña de manejarse ya que está limitada por el lado izquierdo por el electrodo. Como anteriormente, el flujo en la frontera entre la primera y la segunda caja, J_2 , está dado por

$$J_2 \approx -AD \frac{\left(C_2 - C_1\right)}{\Delta x},\tag{1.11}$$

pero el flujo en la frontera de la primera caja con el electrodo, J_1 , está dado por

$$J_1 \approx -A D \frac{\left(C_1 - C_0\right)}{\frac{1}{2} \Delta x} \tag{1.12}$$

Donde C_o es la concentración en la superficie. El término en el denominador es $\frac{1}{2} \cdot \Delta x$ ya que C_1 se asume que es la concentración en el centro de la primera caja, y está separada de la superficie del electrodo por la distancia $\frac{1}{2} \cdot \Delta x$. Por lo tanto, siguiendo el mismo argumento anterior tenemos,

$$C_1(t + \Delta t) = C_1(t) + D_M(2C_0(t) - 3C_1(t) + C_2(t)). \tag{1.13}$$

Utilizando las ecuaciones (1.8), (1.10) y (1.13) iterativamente es posible encontrar la concentración, en cualquier caja, en cualquier tiempo C_o es conocido. Esto se obtuvo de las condiciones de frontera.

Consideremos aquí el ejemplo de simular un experimento de un paso de potencial en la región de difusión controlada para la reacción.

$$O + ne^- \leftrightarrow R$$
 (1.14)

para la cual las condiciones de frontera en la superficie del electrodo son

$$t > 0, x = 0$$
 (1.15)
 $C_o = 0$ y $\left(\frac{\partial C_o}{\partial x}\right) = -\left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right)$

Para la especie oxidante O la expresión de diferencia finita en la primera caja se convierte en

$$C_{o,1}(t+\Delta t) = C_{o,1}(t) + D_M(-3C_{o,1}(t) + C_{o,2}(t)).$$
(1.16)

Para R tenemos que igualar los flujos para O y R, en términos de diferencia finita estas condiciones de frontera se transforman en

$$\frac{\left(C_{O,1} - C_{O,0}\right)}{\frac{1}{2}\Delta x} = -\frac{\left(C_{R,1} - C_{R,0}\right)}{\frac{1}{2}\Delta x} \tag{1.17}$$

y por lo tanto con $C_{o,o}$ igual a cero da como resultado

$$C_{R,0} = C_{O,1} + C_{R,1}, (1.18)$$

y por lo tanto la especie reducida R es

$$C_{R,1}(t + \Delta t) = C_{R,1}(t) + D_M \left(2C_{O,1}(t) - C_{R,1}(t) + C_{R,2}(t) \right). \tag{1.19}$$

Estamos ahora en posición de comenzar nuestra simulación. Tenemos que fijar los valores adecuados para Δx y Δt . Claramente podría ser útil si pusiéramos esos valores independientemente, pero desafortunadamente, esto no es posible.

Se puede demostrar que soluciones estables para una expresión de diferencia finita son solamente obtenidas para valores de D_M menores que 0.5, ya que D_M es igual a $D \cdot \Delta t/\Delta x^2$ los valores de Δt y Δx están unidos. Específicamente, si Δx disminuye Δt también tiene que ser reducido y para cualquier longitud dada del experimento el número de iteraciones debe ser aumentado. En vista del término Δx^2 lleva por supuesto tiempo de computación marcadamente grande. Uno de los mayores problemas en el diseño de una simulación a elegir todos los parámetros, ellos son físicamente significativos de ahí que exista una correlación útil entre ellos y las constantes del sistema real.

Por conveniencia en la programación es útil iniciar fijando el número total de iteraciones, L, esto típicamente puede estar en el rango de 10^2 a 10^4 . Entonces si la duración de nuestro experimento es t_C segundos, se obtiene

$$\Delta t = \frac{t_C}{L} \,. \tag{1.20}$$

Para cualquier valor dado de Δt obtendremos una mejor simulación tanto como se reduce Δx y por lo tanto D_M debe ser lo más grande como sea posible. Es usual por lo tanto fijar el valor D_M cerca de su valor máximo, digamos 0.45 y de la ecuación (1.9) Δx esta dada por

$$\Delta x = \left(\frac{D\Delta t}{D_{\rm M}}\right)^{1/2} \tag{1.21}$$

o sustituyendo para Δt

$$\Delta x = \left(\frac{Dt_C}{D_M L}\right)^{1/2}.$$
 (1.22)

Así para la simulación de cualquier experimento dado la escogencia de L, el número de iteraciones, fija tanto los valores de Δx y de Δt . Con ellos fijados podemos ahora determinar cuantas cajas se necesitan. El volumen de la solución afectado por la reacción en el electrodo en una función del tiempo. En un experimento los últimos t_c segundos generalmente se consideran necesarios para contar los cambios en la

concentración, a una distancia $6(Dt_c)^{1/2}$ del electrodo y así N el número de cajas necesarias, está dado por

$$N = \frac{6D^{\frac{1}{2}}t_C^{\frac{1}{2}}}{\Delta r},$$
 (1.23)

o sustituyendo para Δx de la ecuación (1.22) se tiene

$$N = 6(D_M L)^{1/2} . {(1.24)}$$

La elección de L, por lo tanto fija todos los parámetros de la simulación. Esta simulación puede sin embargo ser usado para experimentos de cualquier tamaño y con cualquier valor del coeficiente real de difusión. La correspondencia de las variables modelos Δt y Δx a la realidad se hacen a través de las ecuaciones (1.20) y (1.22).

Frecuentemente se requiere de simulaciones de experimentos con un rango de concentraciones iniciales de reactantes, y podría ser útil si no necesitamos una simulación separada para cada una. Para lograr esto no trabajamos con concentraciones reales, pero en su lugar normalizamos todos los valores con respecto a las concentraciones iniciales de uno de los reactantes y la simulación es llevada a cabo en términos de estas concentraciones fraccionadas.

Así tenemos

$$\zeta C_I(t) = \frac{C_I(t)}{C^{\infty}}, \qquad (1.25)$$

y por lo tanto la ecuación (1.8) puede ser escrita como

$$\zeta C_I(t + \Delta t) = \zeta C_I(t) + D_M(\zeta C_{I-1}(t) - 2\zeta C_I(t) + \zeta C_{I+1}(t))$$
 (1.26)

con expresiones similares para la primera y la última caja.

En este momento todo lo que se determina son aproximaciones a las concentraciones de las especies presentes mientras en el experimento convencional actual lo que medimos es la densidad de corriente. Por lo tanto necesitamos una expresión para la corriente simulada. Sabemos que en términos de variable reales

$$I = -n FD \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} . \tag{1.27}$$

En términos de nuestras variables modelos y en la aproximación de diferencia finita esto se convierte en

$$I = -\frac{nFDC_o^{\infty}(\zeta C_{O,1} - \zeta C_{O,0})}{\frac{1}{2}\Delta x}$$
 (1.28)

o sustituyendo para Δx

$$I = -\frac{2nF D^{\frac{1}{2}} D_M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}}{t_C^{\frac{1}{2}}} C_o^{\infty} (\zeta C_{o,1} - \zeta C_{o,0}).$$
 (1.29)

Rearreglando las variables modelos a la derecha y las experimentales en la izquierda obtenemos

$$Z = -\frac{It_C^{1/2}}{nFD^{1/2}C_o^{\infty}} = 2D_M^{1/2}L^{1/2}(\zeta C_{o,1} - \zeta C_{o,0}).$$
 (1.30)

Donde Z es conocida como la corriente simulada. Solo resta determinar el tiempo que corresponde a esto y al finalizar k iteraciones este viene dado por

$$t = k \cdot \Delta t \tag{1.31}$$

0

$$t = \frac{kt_C}{L} \,. \tag{1.32}$$

De aquí que sea un problema sencillo, comparar la densidad de corriente simulada directamente con el valor obtenido experimentalmente.

La simulación de una reacción Electroquímica simple se puede implementar por los siguientes pasos.

Paso 1: Introducir los valores para el número de iteraciones y el coeficiente de difusión modelo.

Paso 2: Inicializar las concentraciones fraccionadas en todas las caias a los valores de volumen.

Paso 3: Usar ecuaciones de diferencia finita para determinar un nuevo conjunto de concentraciones fraccionadas.

Paso 4: calcular la corriente

Paso 5: Reemplazar las viejas concentraciones fraccionadas por las nuevas.

Paso 6: Chequear que todas las iteraciones fueron completadas, si no es así ir al paso 3.

Paso 7: Salida de datos.

Un programa escrito en *Turbo Pascal*, para la simulación de un experimento de paso de potencial simple en la región de difusión controlada esta incluido en los anexos (programa 1). Este programa también compara el valor simulado de *Z* con el correspondiente valor analítico obtenido de la ecuación de *Cottrell*.

Comentario: el valor de densidad de la salida del programa 1 varia con el número de iteraciones. Puede verse que inicialmente el valor simulado oscila alrededor del valor analítico, pero que rápidamente se establece.

Para la k- ésima iteración está es dada por

$$Z_{C} = \left(\frac{L}{\pi k}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
(1.33)

En la figura 2 se muestra como la razón Z/Z_c varía en el número de iteraciones. Puede verse que inicialmente el valor simulado de Z oscila alrededor del valor analítico, pero que rápidamente se establece y después de 100 iteraciones el error es de aproximadamente 0.2%.

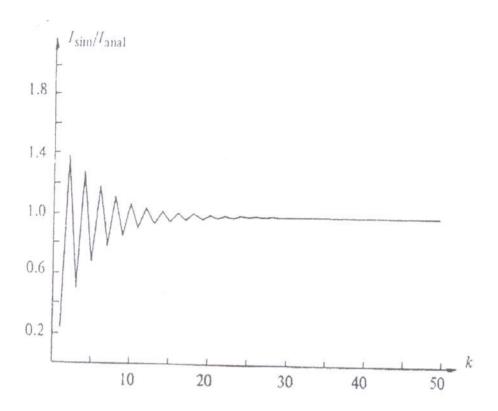


Fig. 2 - La gráfica muestra como la corriente simulada se aproxima al valor analítico tanto como el número de iteraciones crece. La razón $I_{SIM...}/I_{ANAL.}$ es representada como una función del número de iteraciones k. Un valor de 0.45 fue usado para el coeficiente de difusión modelo, D_{M} .

Ejemplo 2. Reacciones Homogéneas

Se estableció al inicio que uno de los principios del método explícito de diferencia finita era que todas las partes del proceso Electroquímico pueden ser tratados consecutivamente. Así, para sistemas que involucran reacciones homogéneas cada iteración involucrará primero una parte difusional como se describió anteriormente y luego la parte cinética. Para ver como la forma de esta parte cinética toma lugar consideremos el proceso descrito a continuación

$$O + n_1 e^- \to R \tag{2.1}$$

$$R + Q \xrightarrow{k_2} S \tag{2.2}$$

$$S + n_2 e^- \to Z \tag{2.3}$$

Donde Q no es electroactivo. La simulación incluirá una parte difusional para cada una de las especies O,R,Q,S,Z pero también tendría un segmento cinético para R,Q y S ya que las concentraciones de estas especies están afectados por la reacción química. La velocidad de reacción, q_I , en cualquier caja I, está dado por

$$q_I = k_2 C_{R,I} C_{Q,I}, (2.4)$$

y de ahí que la cantidad de R, perdido por la caja I en el período Δt esté dada por

$$\Delta C_{R,I} = -\frac{k_2 C_{R,I}, C_{Q,I}}{\Delta t} \tag{2.5}$$

o convirtiéndola toda a la forma adimensional

$$\Delta \zeta C_{R,I} = -\frac{k_2 t_C C_O^{\infty} \zeta C_{R,I} \cdot \zeta C_{Q,I}}{L}$$
 (2.6)

0

$$\Delta \zeta C_{R,I} = -k_m \zeta C_{R,I} \zeta C_{O,I} \tag{2.7}$$

donde

$$k_m = \frac{k_2 t_C C_O^{\infty}}{L} \tag{2.8}$$

Es la constante de modelo de velocidad adimensional (para las reacciones de primer orden la constante de velocidad moles es $k_M = k_2 t_C/L$). Así, las concentraciones fraccionadas del cálculo al final del segmento difusional están ajustados por $\Delta \zeta C_R$. Expresiones similares se pueden obtener para Q y S.

En la práctica, el rango de valores de k_M puede ser utilizado con un espacio particular limitado; para tener una simulación real la reacción química puede darse en varias celdas, por ejemplo: si un intermediario reacciona muy rápidamente esto desaparecerá dentro de la primera celda, la simulación no ocurrirá.

Por otro lado una cantidad significativa de la reacción puede ocurrir (o darse) antes de que las especies se difundan fuera de la solución de la capa que está siendo considerada. Idealmente $(D\tau_{1/2})^{1/2}$ ($\tau_{1/2}$ es el tiempo de vida media del intermediario) debe ser aproximadamente $6(Dt)^{1/2}/2$. La constante de velocidad modelo nos excedería de 0.1. Estas limitaciones significan que las reacciones rápidas requieran de un espacio fino y de un tiempo fino también.

Esto puede conducir a problemas de almacenamiento y de tiempo computacional, y algunas veces otras técnicas de simulación son mejores.

La simulación de las reacciones donde las especies electroinactivas están presentes introduce un nuevo tipo de condiciones de frontera. Para tales sistemas, sabemos que el gradiente de concentración en la superficie es igual a cero. Así

$$\zeta C_{\varrho,1} = \zeta C_{\varrho,0}, \tag{2.9}$$

y por lo tanto la ecuación de diferencia de difusión en la primera celda para tal especie (la especie electroinactivas) se convierte en

$$\zeta C_{Q,1}(t + \Delta t) = \zeta C_{Q,1}(t) + D_M (\zeta C_{Q,2}(t) - \zeta C_{Q,1}(t)).$$
 (2.10)

Un programa en *Turbo Pascal* para la simulación de un experimento de paso de potencial con un sistema se puede implementar por los siguientes pasos.

Paso 1: Introducir los valores para el número de iteraciones, para el coeficiente de difusión modelo y para la velocidad.

Paso 2: Inicializar las concentraciones fraccionadas en todas las celdas.

- Paso 3: Usar ecuaciones de diferencia finita para determinar un nuevo conjunto de concentraciones fraccionadas debido a la difusión.
- Paso 4: Calcular los cambios en las concentraciones debido a las reacciones químicas.
- Paso 5: Calcular la corriente.
- Paso 6: Reemplazar las viejas concentraciones fraccionadas por las nuevas.
- Paso 7: Chequear que todas las iteraciones fueron completadas. Sí no es así, ir al paso 3.
- Paso 8: Salida de datos.

Un experimento de paso de potencial con un sistema tal como lo describen las ecuaciones (2.1) - (2.3) se da en los anexos (programa 2).

Comentario: en el caso de las reacciones homogéneas producen una densidad de corriente prácticamente variable a pesar de existir dos iteraciones (1 y 3) no homogéneas con respecto al resto de las iteraciones indicando con esta que el programa como tal produce resultados confiables.

Ejemplo 3: Voltametría de Barrido.

Hasta ahora hemos considerado experimentos de un paso de potencial donde el paso de transferencia de electrones se da a una velocidad limitada de difusión. La mayor parte de cualquier simulación es la misma para cualquier técnica y ya ha sido realizado, pero las condiciones de frontera y de donde las expresiones de diferencia finita para la primera caja varían. Como un ejemplo de los diferentes tipos de experimentos considere ahora la Voltametría de barrido. Aquí las condiciones de frontera son funciones del tiempo y para un sistema reversible pueden ser derivado de la ecuación de Nernst

$$\frac{C_{TD}}{C_{RD}} = \exp\frac{nF}{RT}\eta \tag{3.1}$$

donde para un experimento de barrido lineal, η , el sobrepotencial está dado por

$$\eta = \eta_t + \Delta \eta k \tag{3.2}$$

Donde η_i es el sobrepotencial en t = 0 (esto es en el inicio de la simulación), $\Delta \eta$ es el incremento adicionado a cada iteración, y k es el número de iteración. El potencial puede ser normalizado dividiendo por RT/F, y por lo tanto en términos de la ecuación (3.1) del modelo de variables se vuelve

$$\frac{\zeta C_{O,0}}{\zeta C_{R,0}} = \exp n \cdot E_m \tag{3.3}$$

donde

$$E_m = E_{m,i} + \Delta E_m \cdot k \tag{3.4}$$

El valor de ΔE_M está determinado a partir de la velocidad de barrido, el tiempo característico, y por el número de iteraciones. En el caso de los experimentos de pulsos, t_C fue demostrado y es la longitud total del experimento, y esto es también una elección conveniente. Por lo tanto

$$t_C = \frac{\left(E_f - E_i\right)}{v},\tag{3.5}$$

de aquí que

$$\Delta E_m = \frac{\left(E_{m,f} - E_{m,i}\right)}{L}.\tag{3.6}$$

Para determinar las condiciones de frontera de superficie use la ecuación (3.3) y el hecho de que en la superficie del electrodo

$$\left(\frac{\partial C_o}{\partial x}\right)_{x=0} = -\left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right)_{x=0}.$$
 (3.7)

De estas ecuaciones se puede demostrar que

$$C_{R,0} = \exp(n \cdot E_m) \cdot \zeta C_{O,0} = \frac{(\zeta C_{R,1} + \zeta C_{O,1})}{1 + \exp(n \cdot E_m)}$$
 (3.8)

De esta forma al final de cada iteración el valor de E_m es calculado y de donde $\zeta C_{R,0}$ y $\zeta C_{O,0}$. Utilizando estos valores las expresiones de diferencia finita para la primera celda son resueltos y la corriente calculada como antes.

El procedimiento para un experimento de Voltametría cíclica es esencialmente el mismo con t_c de nuevo correspondiendo al tiempo requerido para el barrido de E_i a E_f (2L iteraciones son por lo tanto requeridas para un ciclo completo).

La simulación de un experimento de Voltametría cíclica con un sistema reversible se da en los siguientes pasos.

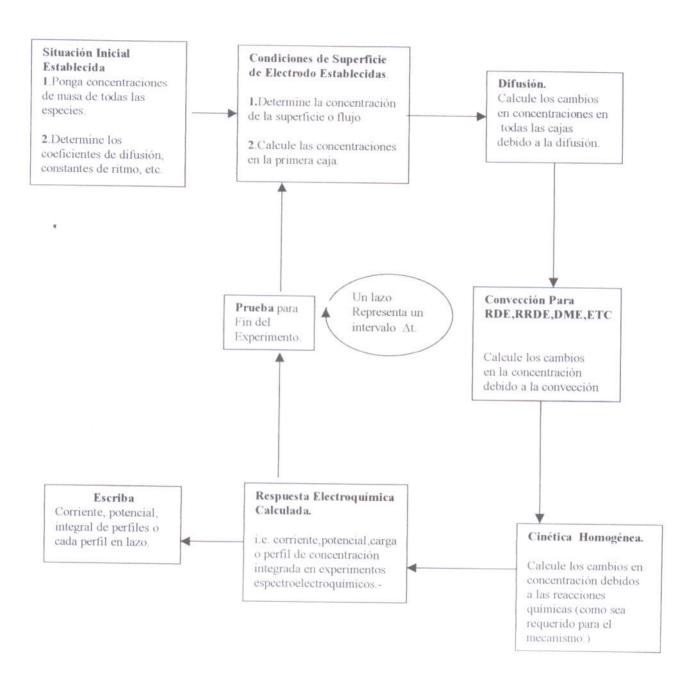
- Paso 1: Introducir los valores para el número de iteraciones, para el coeficiente de difusión modelo y para los límites del potencial.
- Paso 2: Inicializar el potencial y las concentraciones.
- Paso 3: Calcular el incremento de potencial y el número total de incrementos.
- Paso 4: Determinar un nuevo conjunto de concentraciones debido a la difusión.
- Paso 5: Calcular las concentraciones en la superficie.
- Paso 6: Calcular la corriente
- Paso 7: Reemplazar las viejas concentraciones por las nuevas.
- Paso 8: Cambiar la dirección de barrido.
- Paso 9: Salida de datos

Se da un ejemplo en los anexos (programa 3) de un programa de *Turbo Pascal* para la simulación de un experimento de Voltametría cíclica con un sistema reversible.

Comentario: para el programa 3 de voltametría de barrido lineal la variabilidad que tienen estos resultados es bastante reproducibles a pesar del hecho de que existe 15 iteraciones que estan fuera del comportamiento normal de la corriente simulada.

Como hemos visto, las varias partes de un proceso de electrodos pueden ser tratados secuencialmente en una simulación de diferencia finita y es posible escribir un programa para escribir mas eventualidades (*por ejemplo convección-electrodo disco rotatorio*). Un diagrama de flujo para tal programa se muestra en la figura 3. Sin embargo esto es una programación relativamente directa lo usual es escribir un programa para cada nuevo sistema e incluir solamente las partes requeridas.

DIAGRAMA DE FLUJO



Finalmente, indicaremos que al plantearse la solución de un problema en Electroquímica, en la que la solución analítica no sea posible o bien resulte complicada, la vía de la solución numérica debe ser potenciada.

CONCLUSIONES

- Los métodos numéricos proporcionan soluciones aproximadas a las ecuaciones diferenciales que describen sistemas electroquimicos.
- El método de diferencia finita simula exitosamente muchos sistemas electroquimicos por su facilidad de comprensión y de implementación.
- La vía de la solución numérica de problemas en electroquímica debe ser potenciada en aquellos casos en que el uso de las herramientas tradicionales de la matemática no nos provee de una solución analítica posible o bien esta resulte muy complicada.
- ✓ La programación en *Turbo Pascal* nos da la posibilidad de implementar los algoritmos para simular distintos sistemas electroquímicos.

ANEXOS

PROGRAMA 1

```
PROGRAM difusión:
 (Este programa calcula la densidad de corriente de}
 (un experimento de paso de potencial para un)
 {sistema reversible en el que se considera}
 (únicamente la parte de difusión)
 USES crt:
 VAR jmax, i, j, L:integer;
     Dm, Z, T, c, Zcott:real;
     FAN, FAO, FBN, FBO: ARRAY [1..150] OF real;
     R:ARRAY [1..100] OF real;
· BEGIN
 Clrscr:
  write ('Introduzca el número máximo de iteraciones);
  readln(L);
  write(' Introduzca el coeficiente de difusión ');
  readln(Dm);
  FOR j:=1 TO 150 DO
                         {inicilizar las}
                         {concentraciones}
         BEGIN
            FAO[j]:=1;
            FBO[j]:=0;
         END;
    FOR i := 1 TO L DO
           BEGIN
              jmax:=ROUND(4.2*sqrt(i))+1;
              FOR j:=2 TO jmax DO {segmento de}
                                    {difusión}
                      BEGIN
                        FAN[j]:=FAO[j]+Dm*(FAO[j-1]-
                                2*FAO[j]+FAO[j+1]);
                        FBN[j]:=FBO[j]+Dm*(FBO[j-1]-
                                2*FBO[j]+FBO[j+1]);
                      END:
            FAN[1] := FAO[1] + Dm*(-3*FAO[1] + FAO[2]);
            FBN[1]:=FBO[1]+Dm*(2*FAO[1]-FBO[1]+
                     FBO[2]);
```

```
Z:=2*sqrt(L*Dm)*FAN[1]; {calculo de la}
                          {corriente simulada}
    T:=i/L;
                          {calculo del tiempo}
    Zcott:=1/sqrt(3.1415*T); {corriente dada}
                          {por la ecuación de}
                          {cottrell}
    R[i]:=Z/Zcott; {calculo de la razón de}
                   {las corrientes}
    FOR j:=1 TO jmax DO {reemplazo de las}
                          {concentraciones}
                 BEGIN
                   FAO[j]:=FAN[j];
                   FBO[j]:=FBN[j];
                 END;
    END;
writeln('La densidad de corriente en cada');
writeln(' iteración es:');
writeln('iteración corriente sim);
writeln('corriente anal densidad ');
FOR i:=1 TO L DO
                          {salida de datos}
writeln(i:5, Z:18:5, Zcott:20:5, R[i]:22:5);
```

END.

Salida del programa 1 (Difusión)

Entrada:

Número máximo de iteraciones L: 100

Coeficiente de difusión D_M : 0.45

La densidad	de corriente en ca	da iteracion es:	
iteracion	corriente sim	corriente anal	densidad
1	1.34164	5.64198	0.23780
2	5.56781	3.98948	1.39562
3	1.64351	3.25740	0.50455
. 4	3.62830	2.82099	1.28618
5	1.70494	2.52317	0.67571
6	2.73144	2.30333	1.18587
7	1.67637	2.13247	0.78612
8	2.22633	1.99474	1.11610
9	1.61261	1.88066	0.85747
10	1.90935	1.78415	1.07017
11	1.53732	1.70112	0.90371
12	1.69484	1.62870	1.04061
13	1.46118	1.56480	0.93378
14	1.54083	1.50788	1,02185
15	1.38891	1.45675	0.95343
16	1.42472	1.41049	1.01009
17	1.32233	1.36838	0.96635
18	1.33358	1.32983	1.00282
19	1.26189	1.29436	0.97491
20	1.25959	1.26158	0.99842
21	1.20736	1.23118	0.98065
22	1.19785	1.20287	0.99582
23	1.15825	1.17643	0.98454
24	1.14517	1.15166	0.99437
25	1.11399	1.12840	0.98723
26	1.09942	1.10648	0.99361
27	1.07400	1.08580	0.98913
28	1.05909	1.06623	0.99330
29	1.03774	1.04769	0.99050
20	1.02311	1.03008	0.99324
31	1.00473	1.01333	0.99151
32	0.99072	0.99737	0.99333
22	0.97457	0.98214	0.99229
34	0.96131	0.96759	0.99351
35	0.94690	0.95367	0.99290
36	0.93444	0.94033	0.99373
37	0.92140	0.92754	0.99339
38	0.90973	0.91525	0.99397
39	0.89784	0.90344	0.99380
40	0.88691	0.89208	0.99421
41	0.87597	0.88113	0.99415
42	0.86575	0.87058	0.99445
43	0.85562	0.86039	0.99445

44	0.84603	0.85056	0.99468
45	0.83661	0.84106	0.99471
46.	0.82762	0.83186	0.99489
47	0.81881	0.82297	0.99495
48	0.81036	0.81435	0.99510
49	0.80210	0.80600	0.99516
50	0.79413	0.79790	0.99528
51	0.78636	0.79004	0.99535
52	0.77885	0.78240	0.99546
53	0.77152	0.77499	0.99553
54	0.76442	0.76778	0.99563
55	0.75749	0.76076	0.99570
56	0.75076	0.75394	0,99578
57	0.74420	0.74730	0.99585
58	0.73781	0.74083	0.99592
59	0.73158	0.73452	0.99599
60	0.72550	0.72838	0.99606
61	0.71958	0.72238	0.99612
62	0.71380	0.71653	0.99618
63	0.70815	0.71082	0.99624
64	0.70264	0.70525	0.99630
65	0.69725	0.69980	0.99636
66	0.69199	0.69448	0.99641
67	0.68684	0.68928	0.99647
68	0.68181	0.68419	0.99652
69	0.67688	0.67921	0.99657
70	0.67206	0.67435	0.99662
71	0.66735	0.66958	0.99666
72	0.66273	0.66491	0.99671
73	0.65820	0.66034	0.99675
74	0.65377	0.65587	0.99680
75	0.64942	0.65148	0.99684
76	0.64516	0.64718	0,99688
77	0.64098	0.64296	0.99692
78	0.63689	0.63883	0.99696
79	0.63287	0.63477	0.99700
80	0.62892	0.63079	0.99704
81	0.62505	0.62689	0.99707
82	0.62125	0.62305	0,99711
83	0.61752	0.61929	0.99714
84	0.61385	0.61559	0.99718
85	0.61025	0.61196	0.99721
86	0.60671	0.60839	0.99724
87	0.60323	0.60488	0.99727
88	0.59982	0.60144	0.99731
89	0.59645	0.59805	0.99734
90	0.59315	0.59472	0.99736
91	0.58990	0.59144	0.99739
92	0.58670	0.58822	0.99742
93	0.58355	0.58505	0.99745
94	0.58046	0.58193	0,99748
95	0.57741	0.57885	0.99750
96	0,57441	0.57583	0.99753
97	0.57145	0,57286	0.77755
98	0.56855	0.56993	0.99758
99	0.56568	0.56704	0.99760
100	0.56286	0.56420	0.99763
			V + 1 1 (M)

PROGRAMA 2

```
PROGRAM reaccion homogenea;
{Este programa calcula la densidad de la corriente}
(de un experimento de paso de potencial para un)
{sistema ECE donde se considera la parte difusional}
{seguida de la parte cin, tica}
USES CRT:
VAR i, j, L, jmax:integer;
    Dm, RATE, REACT, ZA, ZD, Z, T, ZCOTT: real;
    FAO, FAN, FBO, FBN, FCO, FCN, FDO, FDN, FEO, FEN: ARRAY
    [1..150] OF REAL:
    NAPP: ARRAY [1..100] OF REAL;
BEGIN
  Clrscr:
  write('Introduzca el número máximo de);
  write('iteraciones');
  readln(L);
 write ( 'Introduzca el coeficiente de difusión ');
  readln(Dm);
 write( 'Introduzca el valor de la velocidad ');
 readln(RATE);
   FOR j:=1 TO 150 D {inicilizar la concentración}
          BEGIN
            FAO[j]:=1;
            FBO[j]:=0;
            FCO[i]:=1;
            FDO[j]:=0;
            FEO[j]:=0;
          END;
 FOR i:=1 TO L DO
            BEGIN
                jmax:=round(4.2*sqrt(i))+1;
                FOR j:=2 TO jmax DO {segmento de}
                                      {difusión}
                         FAN[j] := FAO[j] + Dm* (FAO[j-1] -
                                 2*FAO[j]+FAO[j+1]);
```

```
FBN[j]:=FBO[j]+Dm*(FBO[j-1]-
                                  2*FBO[j]+FBO[j+1]);
                          FCN[j] := FCO[j] + Dm* (FCO[j-1] -
                                  2*FCO[j]+FCO[j+1]);
                          FDN[j]:=FDO[j]+Dm*(FDO[j-1]-
                                  2*FDO[j]+FDO[j+1]);
                          FEN[j]:=FEO[j]+Dm*(FEO[j-1]-
                                  2*FEO[j]+FEO[j+1]);
                       END:
      FAN[1] := FAO[1] + Dm*(-3*FAO[1] + FAO[2]); {primera}
                                            {caia}
      FBN[1]:=FBO[1]+Dm*(2*FAO[1]-FBO[1]+FBO[2]);
      FCN[1]:=FCO[1]+Dm*(FCO[2]-FCO[1]);
      FDN[1] := FDO[1] + Dm*(-3*FDO[1] + FDO[2]);
      FEN[1]:=FEO[1]+Dm*(2*FDO[1]-FEO[1]+FEO[2]);
      FOR j:=1 TO jmax DO {segmento cinético}
            BEGIN
              REACT:=RATE*FBN[j]*FCN[j];
              FBN[j]:=FBN[j]-REACT;
              FCN[j]:=FCN[j]-REACT;
              FDN[j]:=FDN[j]+REACT;
            END:
       ZA:=2*sqrt(L*Dm)*FAN[1];
       ZD:=2*sqrt(L*Dm)*FDN[1];
       Z:=ZA+ZD; {calculo de la corriente simulada}
       T:=i/L; {calculo del tiempo}
       ZCOTT:=1/sqrt(3.1415*T); {corriente dada por}
                               {ecuación de cottrell}
       NAPP[i]:=Z/ZCOTT; {aparente no.de electrones}
       FOR j:=1 TO jmax DO {reemplazo de las}
                             {concentraciones}
               BEGIN
                 FAO[j]:=FAN[j];
                 FBO[j]:=FBN[j];
                FCO[j]:=FCN[j];
                 FDO[j]:=FDN[j];
                FEO[j]:=FEN[j];
              END;
    END;
writeln('La densidad de la corriente en cada ');
```

```
writeln(' iteración es: ');
writeln(' iteración corriente sim ');
writeln(' corriente anal densidad ');
FOR i:=1 TO L DO {salida de datos}
  writeln(i:5, Z:18:5, Zcott:22:5, NAPP[i]:24:5);
END.
```

Salida del programa 2 (Reacción Homogénea)

Entrada:

Número máximo de iteraciones L: 100

Coeficiente de difusión D_{M} : 0.45 Valor de la velocidad Rate: 0.1

La densidad	de corriente en	cada iteracion es:	
iteracion	corriente sim	corriente anal	densidad
1	2.54912	5.64198	0.45181
2	5.82808	3.98948	1.46086
3	2.97140	3,25740	0.91220
4 4	4.11913	2.82099	1.46017
5	2.98260	2.52317	1.18208
6	3.38499	2.30333	1.46961
7	2.87400	2.13247	1.34773
8	2.98471	1.99474	1.49629
9	2.73495	1.88066	1.45425
10	2.73029	1.78415	1.53030
11	2.59638	1,70112	1.52628
12	2.54932	1.62870	1.56525
13	2.46855	1.56480	1.57754
14	2.40961	1.50788	1.59801
15	2.35389	1.45675	1.61585
16	2.29538	1.41049	1.62736
17	2.25198	1.36838	1.64572
18	2.19830	1.32983	1.65307
19	2.16139	1.29436	1.66985
20	2.11360	1.26158	1.67536
21	2.08056	1.23118	1.68989
22	2.03840	1,20287	1.69461
23	2.00803	1.17643	1.70688
24	1.97080	1.15166	1.71126
25	1.94255	1.12840	1.72151
26	1.90948	1.10648	1.72572
27	1.88308	1.08580	1.73428
28	1.85346	1.06623	1.73832
29	1.82875	1.04769	1.74550
30	1.80201	1.03008	1.74938
31	1.77886	1.01333	1.75546
32	1.75452	0.99737	1.75915
33	1.73283	0.98214	1.76434
34	1.71052	0.96759	1.76782
35	1.69019	0.95367	1.77230
36	1.66961	0.94033	1.77556
37	1.65053	0.92754	1.77948
38	1.63145	0.91525	1.78252
39	1.61352	0.90344	1.78597
40	1.59574	0.89208	1.78880
41	1.57887	0.88113	1.79188
42	1.56225	0.87058	1.79450
43	1.54635	0.86039	1.79726

44	1.53075	0.85056	1.79969
45	1.51575	0.84106	1.80219
46	1.50105	0.83186	1.80445
47	1.48688	0.82297	1.80672
48	1.47301	0.81435	1.80882
49	1.45958	0.80600	1.81090
50	1.44646	0.79790	1.81285
51	1.43373	0.79004	1.81477
52	1.42129	0.78240	1.81658
53	1.40920	0.77499	1.81835
54	1.39738	0.76778	1.82004
55	1.38588	0.76076	1.82169
56	1.37464	0.75394	1.82327
57	1.36367	0.74730	1.82480
58	1.35296	0.74083	1.82628
59	1.34250	0.73452	1.82772
60	1.33227	0.72838	1.82910
61	1.32228	0.72238	1.83045
62	1.31251	0.71653	1.83175
63	1.30295	0.71082	1.83302
64	1.29360	0.70525	1.83424
65	1.28444	0.69980	1.83544
66	1.27548	0.69448	1.83660
67	1.26670	0.68928	1.83772
68	1.25810	0.68419	1.83882
69	1.24968	0.67921	1.83989
70	1.24142	0.67435	1.84092
71	1.23332	0.66958	1.84194
72	1.22538	0.66491	1.84292
73	1.21760	0.66034	1.84388
74	1.20996	0.65587	1.84482
75	1.20246	0.65148	1.84573
76	1.19510	0.64718	1.84663
77	1.18787	0.64296	1.84750
78	1.18078	0.63883	1.84835
79	1.17381	0.63477	1.84919
80	1.16697	0.63079	1.85000
81	1.16024	0.62689	1.85080
82	1.15363	0.62305	1.85158
83	1.14713	0.61929	1.85234
84	1.14074	0.61559	1.85308
85	1.13446	0.61196	1.85382
86	1.12828	0.60839	1.85453
87	1.12220	0.60488	1.85523
88	1.11622	0.60144	1.85592
89	1.11034	0.59805	1.85660
90	1.10454	0.59472	1.85726
91	1.09884	0.59144	1.85791
92	1.09323	0.58822	1.85855
93	1.08770	0.58505	1.85917
94	1.08226	0.58193	1.85979
95	1.07690	0.57885	1.86039
96	1.07161	0.57583	1.86098
97	1.06641	0.57286	1.86156
98	1.06128	0.56993	1.86214
99	1.05623	0.56704	1.86270
100	1.05124	0.56420	1.86325

PROGRAMA 3

```
PROGRAM voltametria ciclica;
{Este programa calcula la corriente de un}
(experimento de paso de potencial para un sistema)
(reversible donde se considera la parte de la)
(Voltametría cíclica)
USES CRT;
VAR LTWO, jmax, i, j, l:integer;
   EI, EF, Dm, DELTAE, RAT, EMOD, FASURF, FBSURF, FACT: real;
   FAO, FAN, FBO, FBN: ARRAY [1..150] OF REAL;
   Z: ARRAY [1..200] OF REAL;
BEGIN
 Clrscr;
 write ( 'Introduzca el número máximo de);
 write('iteraciones');
 readln(L);
 write( 'Introduzca el coeficiente de difusión ');
 readln(Dm);
 write( 'Introduzca los limites de potencial ');
 readln(EI, EF);
 EMOD:=EI;
                        {inicializa potencial}
 FOR j:=1 TO 150 DO
                        {inicializar las}
                        {concentraciones}
      BEGIN
        FAO[j] := 1;
        FBO[j]:=0;
      END;
 DELTAE:= (EF-EI)/L; {incremento de potencial}
 LTWO := 2 * L;
                      {total de incrementos}
 FOR i:=1 TO LTWO DO
    BEGIN
        jmax:=round(4.2*sqrt(i))+1:
        FOR j:=2 TO jmax DO {segmento de}
```

```
BEGIN
              FAN[j]:=FAO[j]+Dm*(FAO[j-1]-
                      2*FAO[j]+FAO[j+1]);
              FBN[j]:=FBO[j]+Dm*(FBO[j-1]-
                      2*FBO[j]+FBO[j+1]);
           END;
       EMOD:=EMOD+DELTAE; {calculo de las}
                          {concentraciones}
                         {en la superficie}
      RAT:=EXP(EMOD);
      FBSURF: = (FBO[1]+FAO[1])/(1+RAT);
      FASURF:=RAT*FBSURF;
      FAN[1]:=FAO[1]+Dm*(2*FASURF-
              3*FAO[1]+FAO[2]); {primera caja}
      FBN[1]:=FBO[1]+Dm*(2*FBSURF-
              3*FB0[1]+FB0[2]);
      FACT:=2*SQRT(Dm*L)/(1+RAT); {calcular la}
                                  {corriente}
      Z[I] := FACT*(FAN[1] - RAT*FBN[1]);
      FOR j:=1 TO jmax DO {reemplazo de las}
                             {concentraciones}
            BEGIN
              FAO[j]:=FAN[j];
              FBO[j]:=FBN[j];
            END;
      IF I=L THEN DELTAE:=-DELTAE; {TEST para}
                                    {cambiar la}
                                    {dirección de}
                                    {barrido}
  END:
DELTAE:=-DELTAE; {salida de datos}
EMOD:=EI;
writeln(' La corriente simulada en cada);
writeln('iteración es: ');
writeln(' iteración
                        corriente sim ');
```

```
FOR i:=1 TO LTWO DO

BEGIN

EMOD:=EMOD+DELTAE;

writeln(i:5,Z[I]:10:5);

IF I=L THEN DELTAE:=-DELTAE;

END;
```

END.

Salida del programa 3 (Voltametría cíclica)

Entrada:

Número máximo de iteraciones L: 50 Coeficiente de difusión Dm: 0.45 Limite de potencial EI:10 y EF:-10

La corriente simulada en cada iteracion es:

	simulada	en cada iteración (
iteracion		corriente sim
1	0.00006	
2		0.00030
3		0.00026
4		0.00048
5		0.00062
6		0.00098
7		0.00141
8		0.00212
9		0.00313
10		0.00469
11		0.00697
12		0.01038
13		0.01544
14		0.02294
15		0.03403
16		0.05034
17		0.07415
18		0.10861
19		0.15771
20		0.22626
21		0.31918
22		0.44011
23		0.58913
24		0.76025
25		0.94015
26		1.11023
27		1.25203
28		1.35323
29		1.41075
30		1.42937
31		1.41815
32		1.38684
33		1.34379
34		1.29520
35		1.24519
36		1.19632
37		1.14996
38		1.10677
39		1.06694
40		1.03040
41	0.99694	
42		0.96630
43		0.93821

44	0.91238
45	0.88857
46	0.86655
47	0.84612
48	0.82711
49	0.80935
50	0.79273
51	0.77709
52	0.76225
53	0.74831
54	0.73502
55	0.72240
56	0.71027
57	0.69859
58	0.68719
59	0.67595
60	0.66464
61	0.65301
62	0.54064
63	0.62699
64	0.61122
65	0.59219
66	0.56824
67	0.53705
68	0.49548
69	0.43951
70	0.36433
71	0.26500
72	0.13786
73	-0.01718
74	-0.19412
75	-0.37967
76	-0.55524
77	-0.70236
78	-0.80874
79	-0.87128
80	-0.89479
81	-0.88833
82	-0.86166
83	-0.82312
84	-0.77892
85	-0.73321
86	-0.68852
87	-0.64624
88	-0.60703
89	-0.57109
90	-0.53835
91	
	-0.50861
92	-0.48160
93	-0.45705
94	-0.43470
95	-0.41429
96	-0.39559
97	-0.37842
98	-0.36260
99	-0.34797
100	-0.33442
AVV	V - 2011/2

TABLA A.1 - TRANSFORMADA DE LAPLACE

No.	Función	Transformada
I.	C_o	\overline{C}_{o}
II.	$\frac{\partial^n C_o}{\partial x^n}$	$\frac{d^n C_o}{d x^n}$
III.	$\frac{\partial C_o}{\partial I}$	$SC_O - (C_O)_{t=0}$
· IV.	$t^{n}f\left(t\right)$	$(-1)^n f^n(s)$
V.	$\int_{0}^{r} f(\tau) d\tau$	$\frac{1}{s}f(s)$
VI.	$\int_{0}^{t} f_{1}(\tau) f_{2}(t-\tau) d\tau$	
	$=\int_{0}^{1}f_{2}(\tau)f_{1}(t-\tau)d\tau$	$f_1(s)f_2(s)$
VII.	$f(t-\alpha) para t > 0$ $0 para t < 0$	$\exp(-\alpha s)f(s)$
VIII.	1	$\frac{1}{s}$

TABLA A.1 - (CONTINUACION).

No.	Función	Transformada
IX.	$t^n(n entero > 1)$	$n!s^{-(1+n)}$
Х.	$(\pi t)^{-1/2}$	S 1/2
XI.	$\frac{1}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\exp{-\frac{\alpha^2}{4t}}$	$\frac{1}{s^{1/2}}\exp{-\alpha s^{1/2}}$
XII.	$erfc \frac{\alpha}{2t^{1/2}}$	$\frac{1}{s} \exp{-\alpha s^{1/2}}$
	donde $erfc Z = 1 - erf Z$ $= 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{0}^{Z} e^{iz}$	$xp(-y^2)dy$
XIII.	$2\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4t}\right) - \alpha \operatorname{erfc}\left(\frac{2}{2}\right)$	$\frac{\alpha}{t^{1/2}} $ $\frac{1}{s^{3/2}} \exp{-\alpha s^{1/2}}$
XIV.	$\exp(-\alpha t)$	$\frac{1}{s+\alpha}$
XV.	$\alpha^{-1/2} \exp(\alpha t) erf(\alpha t)^{1/2}$	$\frac{1}{s^{1/2}(s-\alpha)}$
XVI.	$\exp(\alpha t)f(t)$	$f(s-\alpha)$
XVII.	$\exp \alpha^2 t \ erfc \ \alpha t^{1/2}$	$s^{1/2}\left(s^{1/2}+\alpha\right)$
XVIII.	$\sin \alpha t$	$\frac{\alpha}{s^2 + \alpha^2}, \alpha > 0$

BIBLIOGRAFIA

- Burden, Richard L., Análisis Numérico, Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C:V, México D.F, 1985.
- Zill, Dennis G., Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones, Segunda Edición, Grupo Editorial Iberoamérica, S.A de C:V, México D.F, 1988.
- Boyce, William E., Ecuaciones Diferenciales y Problemas con Valores en la Frontera, Tercera Edición, Editorial Limusa, S.A, México D.F, 1981.
- Vassos, Basil H., Electroquimica Analítica, Editorial Limusa, S.A de C:V, México D.F,1987.
- Hawley, Gessner G., Diccionario de Química y Productos Químicos, Ediciones Omega, S.A, Barcelona, 1985.
- Wilard, Hobart H., Métodos Instrumentales, Grupo Editorial Iberoamérica, S.A de C:V, México, D.F, 1991.
- McCrackan, Daniel D., Métodos Numéricos y Programación Fortran, Edición Revolucionaria, Habana, 1967.
- Samarsky, A.A., Ecuaciones de la Física Matemática, Segunda Edición, Editorial Mir, Moscú, 1980.