

APROXIMAÇÕES DA FUNÇÃO ERRO DE INTERESSE EM ELETROQUÍMICA

Romeu MAGNANI*
Gilberto DAUN**
Assis V. BENEDETTI*

- RESUMO. A função erro apresenta-se em diversas fórmulas matemáticas da Eletroquímica. Entretanto, são empregadas apenas aproximações desta função. Neste trabalho, essas aproximações são estudadas e avaliadas quanto à sua precisão.
- PALAVRAS-CHAVE: Função erro; expansão em série; cronoamperometria.

Introdução

A função erro, geralmente indicada por erf, é definida por:⁴

$$\text{erf}(s) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^s \exp(-x^2) dx \quad (1)$$

O nome "função erro" se deve à aplicabilidade desta função na teoria dos erros aleatórios.⁶ Não há uma expressão analítica que represente a integral no segundo membro da equação (1) e, assim, ela é determinada por meio de aproximações.

Um procedimento de cálculo consiste em expandir $\exp(-x^2)$ na equação (1) em série de potências e, a seguir, calcular a integral, obtendo-se:¹

* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

** Aluno de Iniciação à Pesquisa Científica - Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(s) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^s \left(1 - x^2 + \frac{x^4}{2!} - \frac{x^6}{3!} + \dots \right) dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(s - \frac{s^3}{3} + \frac{s^5}{5 \cdot 2!} - \frac{s^7}{7 \cdot 3!} + \dots \right) \end{aligned} \quad (2)$$

A precisão de $\operatorname{erf}(s)$, calculada pela equação (2), depende do número de parcelas consideradas. Com poucas parcelas a aproximação será razoável apenas para valores suficientemente pequenos de s . A avaliação dessas aproximações é facilitada pela disponibilidade atual de microcomputadores e de programas gráficos, o que deve estimular a utilização das equações na sua forma mais completa.

Na Físico-Química, especificamente na Eletroquímica, a resposta corrente-tempo, empregando o método cronoamperométrico, é descrita na forma de expressões que contêm uma exponencial do tempo e a função erro complementar do tempo para processos de eletrodo em que a transferência de carga é quase-reversível ou irreversível.^{2,3,5} Expressões similares resultam também da conveniente substituição das concentrações por sobrepotencial,² ou ainda para o cálculo dos perfis de concentração-tempo nos processos em que a corrente é a variável controlada. Além disso, a função erro aparece em equações que fornecem o valor da corrente para processos de eletrodo com reações químicas acopladas quando se empregam os métodos polarográfico e cronoamperométrico.^{2,3} Para exemplificar, num sistema eletroquímico submetido a uma perturbação de potencial, a resposta pode ser a corrente em função do tempo. No caso de um sistema em que o processo de eletrodo é descrito como uma reação de transferência de carga irreversível, esta relação entre corrente (I) e tempo (t) é dada por:

$$I = nFAkC^b \exp\left(\frac{k^2t}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right) \quad (3)$$

em que, para $s = (k/\sqrt{D})\sqrt{t}$, $\operatorname{erfc}(s) = 1 - \operatorname{erf}(s)$ é o complemento da função erro; n é o número de mol de elétrons transferidos por mol de substância; F é a constante de Faraday (96487,5 C); A é a área do eletrodo; k é a constante de velocidade da reação de transferência de carga; C^b é a concentração da espécie em estudo distante da superfície do eletrodo, ou seja, no interior da solução e D é o coeficiente de difusão da espécie envolvida no processo de transferência de carga.

Na obtenção de uma aproximação para a equação (3), deve-se considerar o produto dos desenvolvimentos em série de $\exp(s^2)$ e de $\operatorname{erfc}(s)$, isto é:

$$\exp\left(\frac{k^2t}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right) + \left(\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right)^2 - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right)^3 + \dots \quad (4)$$

Substituindo-se na equação (3) a expressão (4), com apenas as duas primeiras parcelas do segundo membro, obtém-se a aproximação definida por:

$$I = nFAkC^b \left(1 - \frac{2k\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right) \quad (5)$$

a qual é utilizada no cálculo da corrente em "tempos curtos", desde que s seja muito menor do que um.⁵

A equação (5) é muito menos complexa do que a equação (3), no entanto, pode ser interessante a determinação do intervalo de tempo no qual a aproximação é válida. Além disso, empregando-se as três primeiras parcelas da equação (4) obtém-se outra aproximação que deverá levar a resultados mais satisfatórios, acrescentando-se um esforço adicional mínimo de cálculo. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar essas aproximações da equação (3), a partir de recursos computacionais. Procedimento semelhante pode ser adotado para qualquer dos processos mencionados anteriormente.

Método

Os dados utilizados, neste trabalho, foram simulados atribuindo-se aos parâmetros da equação (3), que relaciona corrente com o tempo em uma reação eletroquímica cuja transferência de carga é irreversível, valores condizentes com os encontrados na prática. Assim, fixou-se $D=10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $n=1$, $C^b=1 \text{ mol m}^{-3}$, $A=10^{-4} \text{ m}^2$, com k variando: $k=10^{-10}, 10^{-9}, 10^{-8}, 10^{-7}$ e 10^{-6} m s^{-1} .

A equação (3) será comparada, a partir dos valores simulados, com as aproximações definidas pela equação (5) e pela equação

$$I = nFAkC^b \left(1 - \frac{2k\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} + \frac{k^2t}{D} \right) \quad (6)$$

obtida pela inclusão de mais um termo da expansão (4) na aproximação anterior.

No estudo das aproximações (5) e (6) da equação (3) serão utilizados erros relativos definidos por:

$$\text{erro relativo} = \frac{\text{valor exato} - \text{valor aproximado}}{\text{valor exato}} \quad (7)$$

Em geral, o erro relativo é multiplicado por 100, ficando expresso na forma percentual.

Resultados e discussão

Para cada conjunto de dados simulados, estabelecidos no item anterior, foram construídos os gráficos da equação exata (3) e das aproximações (5) e (6). Na Figura 1 está representado apenas o caso em que $k=10^{-6} \text{ m s}^{-1}$.

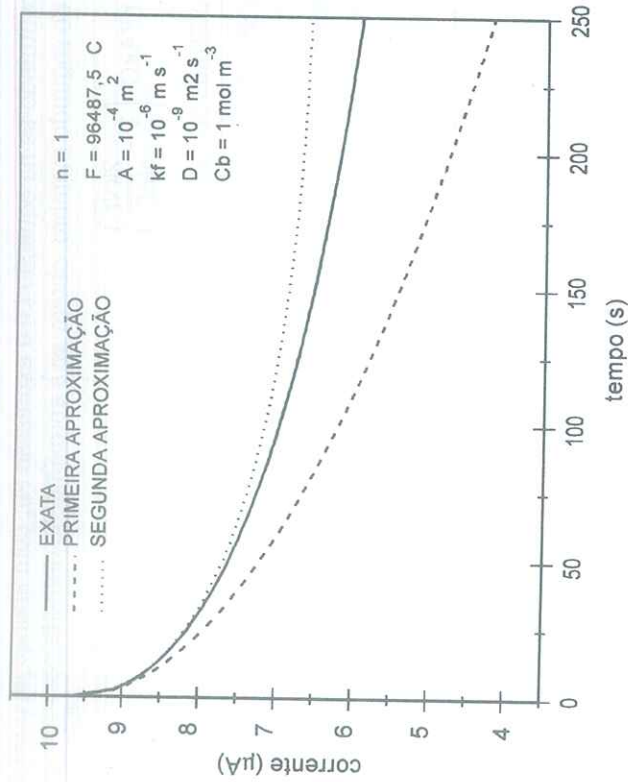


FIGURA 1 - Gráficos da equação exata (linha cheia), da primeira aproximação (linha tracejada) e da segunda aproximação (linha pontilhada).

A seguir, foram fixados quatro erros relativos: 1%, 2%, 5% e 10%. Para cada valor de k , determinou-se o tempo aproximado correspondente a cada um desses erros. Esses valores de tempo relacionados com o erro relativo na primeira aproximação são apresentados na Tabela 1 e os relacionados com a segunda aproximação são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 - Valores do tempo, em segundos, relacionados com o erro relativo, para cada valor simulado de k , quando se adota a primeira aproximação (5) para a equação (3)

k (m s^{-1})	Erro relativo			
	1%	2%	5%	10%
1×10^{-6}	$1,0 \times 10^1$	$2,0 \times 10^1$	$5,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^2$
1×10^{-7}	$1,0 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	$5,0 \times 10^3$	$1,0 \times 10^4$
1×10^{-8}	$1,0 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^6$
1×10^{-9}	$1,0 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$	$5,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^8$
1×10^{-10}	$1,0 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^{10}$

Tabela 2 - Valores do tempo, em segundos, relacionados com o erro relativo, para cada valor simulado de k , quando se adota a segunda aproximação (6) para a equação (3)

k (m s^{-1})	Erro relativo			
	1%	2%	5%	10%
1×10^{-6}	$5,0 \times 10^1$	$8,5 \times 10^1$	$1,5 \times 10^2$	$2,2 \times 10^2$
1×10^{-7}	$5,0 \times 10^3$	$8,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$
1×10^{-8}	$5,0 \times 10^5$	$8,5 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$	$2,2 \times 10^6$
1×10^{-9}	$5,0 \times 10^7$	$8,5 \times 10^7$	$1,5 \times 10^8$	$2,2 \times 10^8$
1×10^{-10}	$5,0 \times 10^9$	$8,5 \times 10^9$	$1,5 \times 10^{10}$	$2,2 \times 10^{10}$

Observando-se a Figura 1 e as Tabelas 1 e 2, pode-se verificar, por exemplo, que, se $k=10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, o erro relativo é menor do que 10% até o tempo $t=100 \text{ s}$, na primeira aproximação, e de até $t=220 \text{ s}$, na segunda aproximação. Analogamente, observa-se que o erro relativo é menor do que 1% até o tempo de 10 s na primeira aproximação e até o tempo de 50 s na segunda aproximação.

Os dados das Tabelas 1 e 2 indicam que há uma relação linear entre os logaritmos decimais do tempo t e de k . Essa relação é da forma:

$$\log t = \log a - 2 \log k \quad (8)$$

ou, equivalentemente,

$$t = \frac{a}{k^2} \quad (9)$$

na qual os valores de $(\log a)$ dependem do erro relativo e são mostrados na Tabela 3, para as duas aproximações da equação (3).

Tabela 3 - Valores de $(\log a)$ em função do erro relativo

Aproximação	Erro relativo			
	1%	2%	5%	10%
Primeira	-11,00	-10,70	-10,30	-10,00
Segunda	-10,28	-10,07	-9,82	-9,68

As equações (8) e (9) também foram testadas para valores de k iguais a: 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} e 10^0 $m\ s^{-1}$, para os mesmos erros relativos, sendo igualmente válidas.

Substituindo-se na expressão do erro relativo (7) as equações (3) e (5) ou (3) e (6), pode-se verificar que o erro relativo depende, além da variável t , apenas dos parâmetros k e D . Entretanto, variando-se o valor de D , as relações (8) e (9) permanecem inalteradas no intervalo de $k=10^{-10}$ a $k=1$ $m\ s^{-1}$, mesmo tendo valores de D diferentes.

No método cronopotométrico, para um dado potencial, tem-se valores da corrente I em função do tempo t , e a partir destes estima-se o parâmetro k . Assim, adotando-se a aproximação dada pela equação (6), obtém-se uma estimativa de k sensivelmente mais precisa do que aquela dada pela equação (5), como pode ser verificado pela análise da equação (9).

Conclusão

Com os recursos computacionais atuais não é difícil calcular valores de funções complexas, como a função erro. Logo, torna-se possível efetuar um estudo das aproximações empregadas para avaliar a precisão dessas aproximações. Este estudo permite também mostrar que o valor de k se toma mais preciso com determinada aproximação.

Agradecimento

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio concedido para a realização deste trabalho.

MAGNANI, R., DAUN, G., BENEDETTI, A. V. Error function approximations of interest in Electrochemistry. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.21, p.141-147, 1996.

■ **ABSTRACT:** The error function is present in several equations describing electrode processes. But, only approximations of this function are used. In this work, these and other approximations are studied and evaluated according to precision.

■ **KEYWORDS:** Error function; power-series expansion; chronoamperometry.

Referências bibliográficas

- 1 ARFKEN, G. *Mathematical Methods for Physicists*. 2.ed. New York: Academic Press, 1970. p.295.
- 2 BARD, A. J., FAULOKNER, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and applications*. New York: John Wiley and Sons, 1990. p.165-9, 273-4, 283-5, 429-65, 1980.
- 3 DELAHAX, P. *New Instrumental Methods in Electrochemistry - Theory, Instrumentations, and Applications to Analytical and Physical Chemistry*. New York, Interscience Publishers Inc., 1954.
- 4 KORN, G. A., KORN, T. M. *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*. New York: McGraw-Hill, 1961.
- 5 MACDONALD, D. D. *Transient Techniques in Electrochemistry*. New York: Plenum Press, p.78-9, 1977.
- 6 PYLE, J. T. The Median Speed and the Error Function. *J. Chem. Educ.*, v.61, n.11, 1984.

Recebido em 19.2.1996.
Aceito em 29.3.1996.