

ELECTROQUÍMICA – 2022

Datos de los Profesores responsables de la asignatura:

Garay, Fernando Sebastián. Dpto de Fisicoquímica. fgaray@unc.edu.ar

Pérez, Manuel Alejo M. Dpto. de Fisicoquímica. manuel.peres.2357@unc.edu.ar

Electroquímica tiene una carga horaria de 83 horas.

Los Profesores a cargo de la materia son los Dres. Fernando Garay y

Manuel Pérez La materia posee un espacio virtual a través de la

Plataforma Moodle FCQ.

ACTIVIDADES TEÓRICO-PRÁCTICAS y EXPERIMENTALES

La materia se desarrolla en 26 clases Teórico-Prácticas (TP) de 2 h 45 min y 3 Actividades Experimentales (AE) de 4h de duración. Todas las clases (TP y AE) son obligatorias y tienen evaluación. Se requiere el 80% de asistencia tanto al TP como al AE y el 80% de las evaluaciones aprobadas para regularizar la materia. La forma de evaluación será oral o escrita.

FICHA UNIFICADA

Organización de Asignaturas 2° Cuatrimestre. Facultad de Ciencias Químicas (UNC).

Cronograma de actividades (sujeto a modificaciones del Calendario Académico)

Semana	Teórico-Prácticos (TP y AE)
08/08	Unidad 1: Procesos faradaicos y no faradaicos. Potenciales de celda.
15/08	Unidad 2: Termodinámica de celdas. Cinética de reacciones de electrodo.
22/08	Unidad 3: Fenómenos de transporte.
29/08	Unidad 4: Tipos de técnicas electroquímicas.
05/09	Unidad 5: Simulación de respuestas de voltamperometría
12/09	Ejercicios de Simulación - Repaso y consulta
19/09 26/09	1er Parcial de Promoción
03/10	Unidad 6: Técnicas de pulsos de potencial.
10/10	Unidad 7: Espectroscopía de impedancia electroquímica.
17/10	Unidad 8: Efecto de reacciones químicas acopladas.
24/10	Unidad 9: Efecto de especies electroactivas adsorbidas.
31/10	Unidad 10: APLICACIONES
07/11	Repaso y consulta
14/11 21/11	2do Parcial de Promoción
28/11	Recuperatorios y 1er turno examen
05/12 12/12 19/12	2do turno examen

HORARIO sugerido para las actividades TP y AE es los días **Martes de 14 a 17 hs** y los días **viernes de 9 a 12 hs**.

4 PROGRAMA - ELECTROQUIMICA

OBJETIVOS: proporcionar al alumno los conceptos fundamentales de los procesos electroquímicos, los métodos experimentales para el estudio de procesos de electrodo y su aplicación a problemas de interés práctico. Adquirir una metodología rigurosa de trabajo con base en el uso de instrumental moderno aplicado a tópicos de actualidad en el área de la Electroquímica y áreas relacionadas.

FICHA UNIFICADA

Organización de Asignaturas 2º Cuatrimestre. Facultad de Ciencias Químicas (UNC).

PARTE I: PRINCIPIOS.

UNIDAD 1: Conceptos fundamentales. Reacción electroquímica. Tipos de electrodos. Celdas electroquímicas. Procesos faradaicos y no faradaicos. Estructura y propiedades de la región interfacial. Planos de Helmholtz. Potencial de carga cero (PZC). Potencial de circuito abierto (OCP). El experimento electroquímico y variables lo afectan. Tratamiento semiempírico de la respuesta de corriente.

UNIDAD 2: Potenciales y termodinámica de las celdas. Interfaz metal-solución. Doble capa eléctrica. Solvatación de iones. Diferencia de potencial en la interfaz. Electrodos polarizados y no polarizados. Electrodos de referencia. Electrodos idealmente polarizados. Capacidad de la doble capa. Termodinámica. Estructura y modelos de la doble capa. Modelo de Gouy-Chapman. Capacidad de Helmholtz.

UNIDAD 3: Cinética de reacciones de electrodo. Fundamentos de la cinética y mecanismos de reacciones de electrodo. Activación. Transferencia de carga. Energía libre de activación electroquímica. Factor de simetría. Coeficiente de transferencia. Velocidad de transferencia. Corriente de intercambio. Ecuación de Butler-Volmer (EBT). Límite de EBT para altas corrientes de intercambio. Parámetros cinéticos. Ecuación de Tafel. Teoría de la transferencia de electrones. Mecanismos de transferencia. Sistema una etapa con transferencia de un electrón. Sistemas con múltiples etapas reversibles de transferencia de carga. Etapa determinante de la velocidad en la transferencia de carga. Control cinético vs control difusional.

UNIDAD 4: Fenómenos de transporte. Polarización por caída óhmica. Polarización por transporte de masa. Mecanismos de transporte. Sobrepotencial de difusión, ecuaciones fundamentales. Difusión lineal. Difusión convectiva. Efecto mixto de migración y difusión cerca de un electrodo activo. Efecto del electrolito soporte. Procesos estacionarios. Modelo de capa de difusión. Procesos dinámicos (no estacionarios). Leyes de Fick. Condiciones de contorno.

PARTE II: MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE PROCESOS DE ELECTRODO.

UNIDAD 5: Tipos de técnicas electroquímicas. Cronoamperometría. Efecto de pulsos simples y dobles de potencial. Cronocoulombimetría. Cronopotenciometría. Implicancias de trabajar con un microelectrodo y un ultra-microelectrodo. Técnicas de barrido lineal. Voltamperometría (Voltametría) de barrido lineal de potencial. Voltamperometría cíclica. Condiciones de contorno. Solución de las leyes de Fick para sistemas rédox simples reversibles y cuasi-reversibles. Simulación de respuestas de voltamperometría cíclica. Análisis de la dependencia de corrientes de pico y potenciales de pico en función de la velocidad de barrido (v). Efectos de la capacitancia de doble capa y de resistencia no compensada.

UNIDAD 6: Técnicas de pulsos de potencial. Polarografía. Polarografía Tast. Polarografía vs voltamperometría. Voltamperometría de pulso normal. Voltamperometría de pulso diferencial. Voltamperometría de onda cuadrada. Voltamperometría de escalera de potencial. Métodos de convección forzada. Clasificación de los métodos. Fundamentos del transporte en medios agitados.

Electrodo de disco rotatorio. Corriente límite. Electrodo de disco-anillo rotante. Ejemplos de aplicación.

FICHA UNIFICADA

Organización de Asignaturas 2º Cuatrimestre. Facultad de Ciencias Químicas (UNC).

UNIDAD 7: Métodos Periódicos. Impedancia. Espectroscopía de impedancia electroquímica. Circuitos equivalentes de una celda electroquímica. Gráficos de Bode y de Nyquist. Obtención de parámetros cinéticos a partir de las mediciones de impedancia. Ejemplos y aplicaciones.

UNIDAD 8: Reacciones de electrodos con reacciones químicas homogéneas acopladas. Etapa electroquímica precedida por una etapa química (Sistema CE). Etapa electroquímica seguida por una etapa química (Sistema EC). Sistema catalítico EC'. Sistema con 2 etapas electroquímicas EE. Sistema con 2 etapas electroquímicas y una etapa química intermedia ECE. Análisis por voltamperometría cíclica. Análisis por voltamperometría de onda cuadrada. Ejemplos.

UNIDAD 9: Adsorción sobre electrodos metálicos. Curvas electrocapilares. Adsorción específica. Naturaleza y velocidad de la adsorción específica sobre sólidos. Distribución de potenciales en otras interfaces. Isotermas de adsorción. Fenómenos electrocinéticos. Efectos de la doble capa eléctrica sobre la velocidad de reacción electroquímica. Efectos de la adsorción específica de especies no electroactivas sobre doble capa eléctrica. Respuesta voltamperométrica de sistemas con especies electroactivas adsorbidas. Respuesta voltamperométrica de sistemas con especies electroactivas adsorbidas y en solución.

PARTE III: APLICACIONES.

UNIDAD 10: Electrocatálisis e inhibición de reacciones electroquímicas. Reacciones de desprendimiento de hidrógeno y de reducción de oxígeno. Electrodos modificados. Monocapas autoensambladas. Nanoestructuración. Corrosión metálica. Técnicas de acumulación con posterior desprendimiento voltamperométrico. Disolución y pasivación de metales. Pasividad. Películas pasivantes. Transpasivación. Aspectos termodinámicos: diagramas de Pourbaix. Conversión electroquímica y almacenamiento de energía. Celdas de Combustible: distintos tipos, cinética y termodinámica. Almacenamiento de energía: baterías primarias y secundarias. Almacenamiento de energía: capacitores vs. Baterías. Supercapacitores. Fotoelectroquímica, celdas, sensibilización. Electro-Fenton. Técnicas de caracterización de interfaces electroquímicas. Electrosíntesis. Electroquímica Orgánica. Electroquímica de membranas. Polímeros conductores. Sensores electroquímicos.

BIBLIOGRAFIA:

- ***Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*** (2da Edición).
A. J. Bard, L. R. Faulkner. J. Wiley, 2001.
- ***Electroquímica***.
H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno y E.R. González. Editorial de la UNC, 2000.
- ***Interfacial Electrochemistry***.
E. Santos, W. Schmickler. Springer, 2010.
- ***Interfacial Electrochemistry***.
W. Schmickler. Oxford UP, 1996.
- ***Principles of Electrochemistry***.

FICHA UNIFICADA

Organización de Asignaturas 2º Cuatrimestre. Facultad de Ciencias Químicas (UNC).

- J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, J. Wiley, 1993.
- **Electrochemistry. Principles, Methods and Applications.**
C.M. Brett, A.M. Oliveira Brett. Oxford UP, 1993.
 - **Fundamentos de electródica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones.**
J. M. Costa. Ed. Alhambra, 1981.
 - **Instrumental Methods in Electrochemistry.**
R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. Ellis Horwood Ltd., 1985.
 - **Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach.**
J. O'M. Bockris, S.V.M.Khan. Plenum Press, 1993.
 - **Transient Techniques in Electrochemistry.**
D. D. Mac Donald. Plenum Press, 1977.
 - **Electrochemical Supercapacitors,**
B. E. Conway, Kluwer Academic, 1999.
 - **Modern Electrochemistry I - Ionics.** (2nd Edition).
J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. Kluwer Academic Publishers. New York. 2002.
 - **Modern Electrochemistry 2A - Fundamentals of Electrodicts.** (2nd Edition).
J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco. Kluwer Academic Publishers. New York. 2002.
 - **Modern Electrochemistry 2B - Electrodicts in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science.** (2nd Edition).
J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. Kluwer Academic Publishers. New York. 2004.
 - **Fundamentals of Electrochemistry.** (2nd. Edition).
V. S. Bagotsky. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2006.
 - **Industrial Electrochemistry.** (2nd. Edition).
D. Pletcher, F. C. Walsh. Kluger Academic Publishers.
 - Artículos de publicaciones periódicas en el área de la Electroquímica.

PROGRAMA DE ACTIVIDADES PRACTICAS

- Determinación de propiedades de transporte y de cinética electroquímica de cuplas redox sobre electrodos conductores: a) técnicas de pulsos; b) técnicas potenciodinámicas; c) métodos de convección forzada; d) espectroscopía de impedancia electroquímica. Estudio de sistemas con reacciones químicas acopladas. Estudio de sistemas con especies adsorbidas.

De este Programa de Actividades Experimentales propuestas, se seleccionarán 3 (tres) temas para desarrollar durante 3 semanas.

5) EVALUACIÓN

- Para el desarrollo de los exámenes de promoción y exámenes finales se necesitan de 4 horas y se emplearán aulas del Departamento de Fisicoquímica.