

# FICHA UNIFICADA

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

## ELECTROQUÍMICA – 2023

### **Datos de los Profesores responsables de la asignatura:**

COMETTO, FERNANDO P., Dpto. de Físicoquímica. [Fernando.cometto@unc.edu.ar](mailto:Fernando.cometto@unc.edu.ar)

DASSIE, SERGIO A., Dpto. de Físicoquímica. [sadassie@unc.edu.ar](mailto:sadassie@unc.edu.ar)

LINAREZ PEREZ, OMAR, Dpto. de Físicoquímica. [olinarez@unc.edu.ar](mailto:olinarez@unc.edu.ar)

Electroquímica es una materia obligatoria del 4to año del Ciclo Superior de la carrera de Licenciatura en Química con orientación en Química Física. Las clases se dictan de manera presencial en una única comisión. Las clases se dictan en un aula a designar en el Departamento de Físicoquímica.

### **INFORMACIÓN DE LA ASIGNATURA**

Electroquímica tiene una carga horaria de 83 horas.

Los Profesores a cargo de la materia son los Dres. Fernando P. Cometto, Sergio A. Dassie y Omar Linarez Perez.

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.

### **Cronograma de actividades (sujeto a modificaciones del Calendario Académico)**

| Semana | Teórico-Prácticos (TP y AE) |
|--------|-----------------------------|
| 07/08  | Unidad 1 del programa.      |
| 14/08  | Unidad 2.                   |
| 21/08  | Unidad 3.                   |
| 28/08  | Unidad 4.                   |
| 04/09  | Unidad 5.                   |
| 11/09  | Unidad 6.                   |
| 18/09  | Unidad 7.                   |

# FICHA UNIFICADA

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

|       |                                   |
|-------|-----------------------------------|
| 23/09 | 1er Parcial de Promoción          |
| 07/10 |                                   |
| 09/10 | Unidad 8.                         |
| 16/10 | Unidad 9.                         |
| 23/10 | Unidad 10.                        |
| 30/10 | Unidad 11.                        |
| 06/11 | Unidad 12.                        |
| 13/11 | Unidad 13.                        |
| 18/11 | 2do Parcial de Promoción          |
| 02/12 |                                   |
| 04/12 | Recuperatorios y 1er turno examen |
| 13/12 | 2do turno examen                  |

**HORARIO** sugerido para las actividades TP y AE: los días martes de 14:00 a 17:00 h y los días viernes de 9:00 a 12:00 h.

## 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.

### PARTE I: PRINCIPIOS.

**UNIDAD 1:** Conceptos fundamentales. Propiedades de equilibrio de electrolitos. Solvatación de iones. Interacciones interiónicas: Ley límite de Debye-Hückel. Coeficientes de actividad. Estructura y propiedades de la región interfacial. Termodinámica electroquímica: Potencial Electroquímico. Potenciales eléctricos en la interfaz. Potencial de Galvani. Potencial de Volta. Función trabajo; Escala absoluta de potencial. Potencial de celdas galvánicas y de electrodo. Electrodo reversibles. Tipos de electrodos. Celdas electroquímicas. Procesos faradaicos y no faradaicos. Conductores electrónicos, clasificación.

**UNIDAD 2:** Doble capa eléctrica. Introducción. Interfaz metal-solución. Diferencia de potencial en la interfaz. Electrodo polarizados y no polarizados. Electrodo idealmente polarizados. Capacidad de la doble capa. Termodinámica. Ecuación de adsorción de Gibbs. Curvas electrocapilares. Estructura y modelos de la doble capa. Modelo de Gouy-Chapman. Capacidad de Helmholtz. Potencial de carga cero. Adsorción sobre electrodos metálicos. Adsorción específica. Distribución de potenciales en otras interfaces. Isotermas de adsorción. Fenómenos electrocinéticos. Sistemas coloidales: carga y potencial de partículas; modelos de doble capa. Desarrollos recientes en doble capa.

# FICHA UNIFICADA

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

**UNIDAD 3:** Cinética de reacciones de electrodo. Polarización electródica: por activación, por caída óhmica y por transporte de masa. Fundamentos de la cinética y mecanismos de reacciones de electrodo. Activación. Transferencia de carga. Energía libre de activación electroquímica. Factor de simetría. Velocidad de transferencia. Ecuación de Butler-Volmer-(Erdey-Grúz). Parámetros cinéticos. Teoría de la transferencia de electrones, nociones. Mecanismos de transferencia.

**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. Procesos estacionarios. Modelo de capa de difusión. Relación corriente-sobrepotencial de difusión. Condiciones de contorno.

**UNIDAD 5:** Procesos multielectrónicos. Mecanismos de reacciones. Reacciones consecutivas. Etapa determinante de la velocidad. Determinación de mecanismos de reacción. Relación corriente-potencial. Coeficiente de Tafel, coeficiente de transferencia. Orden de reacción. Reacciones paralelas. Reacciones químicas acopladas. Procesos de adsorción, isothermas.

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

**UNIDAD 6:** 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.

**UNIDAD 7:** Técnicas de pulsos. Pulsos de potencial: Cronoamperometría. Doble pulso de potencial. Cronocoulometría. Pulsos de corriente: cronopotenciometría. Doble pulso de corriente. Otros métodos de pulsos. Ejemplos.

**UNIDAD 8:** Técnicas de barrido lineal. Voltametría de barrido lineal de potencial. Voltametría cíclica. Adsorción de especies. Sistemas de más de un componente. Reacciones químicas acopladas. Técnicas de barrido lineal de convolución. Ejemplos.

**UNIDAD 9:** Métodos Periódicos. Impedancia. Espectroscopía de impedancia electroquímica. Circuitos equivalentes de una celda electroquímica. Gráficos de Bode y de Nyquist. Impedancia de sistemas complejos. Ejemplos y aplicaciones.

## PARTE III: APLICACIONES.

**UNIDAD 10:** Electrocatalisis e inhibición de reacciones electroquímicas. Reacciones de desprendimiento de hidrógeno y de reducción de oxígeno. Electrodo modificados. Monocapas autoensambladas. Nanoestructuración. Corrosión metálica. Potencial mixto. Protección contra la corrosión. Barnizado electroquímico.

# FICHA UNIFICADA

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

**UNIDAD 11:** Estabilidad electroquímica de materiales. Disolución y pasivación de metales. Pasividad. Películas pasivantes. Transpasivación. Aspectos termodinámicos: diagramas de Pourbaix. Aspectos cinéticos. Pasivación por óxidos. Estructura y propiedades de películas pasivas. Capacidad: semiconductores y aislantes. Estructura de bandas en semiconductores. Equilibrio electrónico en interfaces. Potencial de banda plana. Reacciones de transferencia de carga en electrodos pasivados. Fotoelectroquímica, celdas, sensibilización.

**UNIDAD 12:** Conversión electroquímica y almacenamiento de energía. Fundamentos. Celdas de Combustible: distintos tipos, cinética y termodinámica. Almacenamiento de energía: baterías primarias y secundarias. Características y especificaciones. Componentes. Rendimiento. Almacenamiento de energía: capacitores vs. baterías. Supercapacitores.

**UNIDAD 13:** Otros sistemas y procesos electroquímicos. Electrodos monocristalinos. Técnicas de caracterización de interfaces electroquímicas; Microscopía de Efecto Túnel. Electrosíntesis. Electroquímica Orgánica. Electroquímica de membranas y Bioelectroquímica. 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***.  
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***. (2<sup>nd</sup> Edition).  
J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. Kluwer Academic Publishers. New York. 2002.
- ***Modern Electrochemistry 2A - Fundamentals of Electrodics***. (2<sup>nd</sup> Edition).  
J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco. Kluwer Academic Publishers. New York. 2002.

# FICHA UNIFICADA

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

- **Modern Electrochemistry 2B - Electrode in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science.** (2<sup>nd</sup> Edition).  
J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. Kluwer Academic Publishers. New York. 2004.
- **Fundamentals of Electrochemistry.** (2<sup>nd</sup>. Edition).  
V. S. Bagotsky. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2006.
- **Industrial Electrochemistry.** (2<sup>nd</sup>. 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.