

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: **Introducción a la Electroquímica**

CARRERA: Doctorado

CARACTER:

DURACION: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 3 hs. b) Problemas y Seminario 3 hs., in  
( semanales ) cluyendo posiblemente algún trabajo de Laboratorio  
c) Total 6 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS:

### PROGRAMA

#### 1.- PILAS GALVANICAS Y ESTRUCTURA DE LA INTERFASE METAL-DISOLUCION.

Pilas galvánicas. Tipos de pilas. Dependencia del potencial de una pila con la temperatura. Potenciales de interfase. Diferencias de potencial entre fases de distinta composición. Potencial de un electrodo aislado. Tipos de electrodo. El potencial de una pila como suma de diferencias de potenciales de Galvani. Convención de Gibbs-Estocolmo. Invariancia del potencial de una pila. Cálculo del potencial de una pila a partir de los potenciales de electrodo. Determinación del Valor  $V_0$ . Distribución del potencial en la interfase metal-disolución. Descripción termodinámica de un EIP. Adsorción específica. Modelos de interfase: Modelos de la interfase. Modelo de Helmholtz. Modelo de Gouy-Chapman. Tamaño de los iones. Modelo de Stern. Capa difusa y capa compacta. Adsorción específica de aniones y adsorción de moléculas neutras.

#### 2.- LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS. ESTADO ESTACIONARIO.

Electrolisis y Leyes de Faraday. Leyes de Faraday. Reacciones Químicas y electroquímicas. La velocidad de una reacción electroquímica. Curvas de polarización. Polarización óhmica. Procesos que participan en una reacción electroquímica. Tipos de sobrepotenciales. Procesos transitorios y estacionarios. Orden de las reacciones electroquímicas. Reacciones simples y complejas. Teoría de la transferencia de carga para reacciones simples. Significado de Significado de la pendiente de Tafel para reacciones simples. Formas de la constante de velocidad. Reacciones complejas. Teoría de transferencia de carga. Reacción de desprendimiento de hidrógeno. Método del estado estacionario. Reacción de desprendimiento de oxígeno Hipótesis del cuasiequilibrio. Tratamiento simplificado de la difusión convectiva. La película de difusión de Nernst. Caso en que solo el reactivo está inicialmente presente en la disolución. Las dos especies presentes inicialmente en la disolución. Procesos de control mixto. Relación potencial-corriente para un proceso totalmente irreversible. Ecuación de la onda irreversible. Criterios experimentales para distinguir el tipo de control. Principios generales de transporte de materia. Electrodo de disco rotatorio.

#### 3.- PROCESOS NO ESTACIONARIOS.

Difusión plana semiinfinita a potencial controlado. Condición de contorno. Procesos irreversibles. Procesos controlados por reacciones químicas. Corrientes cinéticas. Voltametría a corriente controlada. Cronopotenciometría. Escalón galvanostático. Ascenso del potencial con el tiempo. Descenso del potencial en el tiempo. Técnicas de barrido lineal del potencial. Expresiones de la corriente y el potencial de pico para procesos totalmente irreversibles.

H.L.

bles. Corriente capacitiva en la técnica de barrido lineal. Influencia de la resistencia óhmica en la técnica de barrido lineal. Impedancia faradaica.

#### 4.- ELECTROCATALISIS, CONVERSION DE ENERGIA Y REACCIONES RELACIONADAS.

Introducción. Energética de la reacción de descarga y desprendimiento de hidrógeno. Electrooxidación de hidrocarburos. Influencia del electrocatalizador. Caso de la oxidación del etileno. Conversión electroquímica de energía. Celdas de combustible. Acumuladores de energía. Parámetros de rendimiento operativo. Algunos sistemas de celda de combustibles. Almacenadores de energía. Algunas definiciones.

#### 5.- POTENCIALES MIXTOS. CORROSION Y PASIVIDAD.

Potenciales mixtos. Corrosión. La estabilidad termodinámica de los metales. Análisis cinético de la disolución del hierro en medio ácido. La pasividad de los metales. Características de la pasividad. Mecanismos de formación de películas porosas.

#### 6.- DEPOSICION DE METALES.

Difusión de adátomos. Difusión de adátomos como proceso determinante de la velocidad. Crecimiento de los núcleos. Aspectos morfológicos.

#### 7.- INSTRUMENTACION ELECTROQUIMICA.

Realimentación negativa. Amplificadores operacionales ideales. Aplicaciones de interés. Potenciostatos. Compensación del sobrepotencial óhmico. Galvanostatos. Control de un electrodo rotatorio. Circuitos de corriente alterna. Medida de la admitancia de un electrodo.

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Adams, R. "Electrochemistry at Solid Electrodes", Dekker, Nueva York, N.Y. XIII+ 402 págs. (1969).
- 2.- Arvia, A.J. y Marchiano, S.L. "Los Fenómenos de Transporte en Electroquímica", Comisión Investigaciones Científicas, La Plata, Argentina, 272 págs. (1972).
- 3.- Bockris, J.O.M. y Reddy, A.K.N. "Modern Electrochemistry", Plenum Nueva York, N.Y., 2 vols. (1970).
- 4.- Conway, B.E. "Theory and Principles of Electrode Kinetics", Ronald Press, Nueva York, N.Y. (1970).
- 5.- Damaskin, B.B. "The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions", McGraw, Nueva York, N.Y., XVI+ 112 págs. (1967).
- 6.- Delahay, P. "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, Nueva York, N.Y., 437 págs. (1954).
- 7.- Delahay, P. "Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience, Nueva York, N.Y. XI+ 321 págs. (1965).
- 8.- Eyring H., Henderson, D y Jost, W. (editores) "Physical Chemistry", Vols IXA y IXB, Electrochemistry Academic, Londres (1970).
- 9.- Kortum, G. "Treatise on Electrochemistry", Elsevier, Amsterdam, 2a. ed. XXII + 637 págs. (1965).
- 10.- Koryta, J. Dvorak, J. y Bahacková "Electrochemistry", Methuen, Londres, XV+ 150 págs. (1970).
- 11.- Levich, V.G. "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Nueva York, N.Y., 700 págs. (1962).

*DP*  
H.P.

- 12.- Mac-Innes, D.A. "The principles of Electrochemistry", Dover, New York., N.Y., 178 págs. (1961).
- 13.- Thirsk, H.R. y Harrison, J.A. "A Guide to the Study of Electrode Kinetics", Academic, Londres, XIII + 174 págs. (1972).
- 14.- Vetter, K.J. "Electrochemical Kinetics", Academic, Londres, XII+ 454 págs. (1967).

Fecha: Julio 1984.-

M.L.

Firma Profesor: *Dr. D. Posadas*  
aclaración firma: Dr. D. POSADAS

Firma Director: *Mireille Perec*  
aclaración firma:

Dra. MIREILLE PEREC  
Secretaria Académica  
Dto. Qc'a. Inorg. Anal. y Qc'a. Fís.

A/C DESPACHO