

PROGRAMA DE ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL

(Aprobado: C.D. 9.4.1986)

Ubicación: 3er. año del Núcleo Básico.

Duración: 1 semestre.

Horario semanal:

12 horas efectivas.

3 horas de clases teóricas.

4 horas de clases prácticas.

TEMARIO1.0.0. Electroquímica: La ciencia interdisciplinaria de las interfases electrificadas.

Reacciones químicas y electroquímicas.

Fases. Límite de fases. Interfases.

Sistemas electroquímicos: productor de energía, productor de materia, autodestructor de energía y materia.

Sistemas bioelectroquímicos.

Diferentes potenciales eléctricos de una fase única. Diferencias de potencial en una interfase.

Concepto de potencial electroquímico. Criterio de equilibrio electroquímico en la interfase electrificada.

Significado de los potenciales medidos.

(4 CLASES)

2.0.0. La interfase conductor electrónico y conductor iónico.

2.1.0. La fase conductor electrónico.

Clasificación. Metales. Semiconductores. Aisladores.

Teoría del estado sólido. (A cargo de la Cátedra de Física).

2.2.0. La fase conductor iónico. ("Iónica").

Clasificación. Electrolitos verdaderos y potenciales. Los mal llamados electrolitos "fuertes" y "débiles".

2.2.1. La fase conductor iónico en el equilibrio.

El solvente: el agua y los solventes no acuóso.

Ausencia de solvente. Líquidos iónicos. Electrolitos sólidos.

Interacción ion-solvente.

Interacción ión-ión. Teoría Debye-Hückel. Coeficientes de actividad.

Ecuaciones para soluciones de elevada fuerza iónica. Asociación iónica. Aplicaciones.

2.2.2. La fase conductor iónico fuera del equilibrio.

Mecanismos de transporte: difusión, migración, convección.

Conductancia y migración iónica. Ecuación Debye-Hückel-Onsager y extensiones.

Número de transporte iónico. (Lectura por los estudiantes). Problemas.

*Difusión iónica: las leyes de Fick y los electrolitos.

Linealidad de los flujos.

Interacción de los flujos.

Ecuaciones fenomenológicas de Onsager.

Potencial de difusión.

(10 CLASES)

//

- 3.1.0. Termodinámica electroquímica.
- 3.1.0. Interfase conductor electrónico-conductor iónico y los sistemas electroquímicos.
Afinidad química y afinidad electroquímica.
- 3.2.0. La diferencia de potencial eléctrico entre los terminales y afinidad en el caso de células galvánicas.
La diferencia de potencial eléctrico entre terminales y afinidad en el caso de células electrolíticas.
- 3.3.0. Diferentes mecanismos para explicar la aparición de los llamados potenciales de equilibrio en las células galvánicas.
La expresión "clásica" de Nernst.
- 3.4.0. Convención internacional de escritura y signos de los potenciales electroquímicos relativos de las células galvánicas. (Material entregado por la Cátedra).
Problemas.
- 3.5.0. Electrodo convencionales. (Estudio a cargo de los estudiantes).
Problemas.
Electrodo no convencionales. Electrodo selectivos iónicos.
Electrodo de enzimas.
- 3.6.0. Significado de pH (material de la Cátedra).
- 3.7.0. Diagramas tensión-pH de Pourbaix. Aplicaciones.
(7 CLASES)
- 4.0.0. La interfase electrificada en el equilibrio.
- 4.1.0. La doble capa electroquímica.
Breve descripción de la evolución de los modelos de estructura y estudio del más aceptado.
- 4.1.1. Parámetros involucrados: densidad de carga, capacidad eléctrica, tensión superficial, espesor de la doble capa, potencial de la interfase, el exceso de carga y el potencial de carga cero.
- 4.1.2. Adsorción. Isotermas de adsorción.
Adsorción de iones.
Adsorción específica de carga.
Adsorción de moléculas orgánicas.
- 4.1.3. Causas de influencia de la interfase sobre la velocidad y mecanismo de las reacciones electroquímicas.
- 4.2.0. Electroquímica de coloides.
- 4.3.0. Electroquímica de membranas: Semipermeables, de intercambio iónico, biológicas.
- 4.4.0. Fenómenos electrocinéticos.
- 4.4.1. Electroforesis. Aplicaciones.
- 4.4.2. Electroósmosis. Aplicaciones.
- 4.4.3. Potencial de flujo y potencial de sedimentación.
(6 CLASES).
(Superficies e isotermas de adsorción a cargo de la cátedra de Físicoquímica).
- 5.0.0. Cinética electroquímica. ("Electrónica").
La interfase conductor electrónico-conductor iónico fuera del equilibrio.
- 5.1.0. Electrodo polarizables ideales, no polarizables ideales, electrodo reales.
Las curvas tensión-corriente en sistemas electroquímicos.
- 5.2.0. Concepto de sobretensión.
- 5.3.0. Sobretensión de transferencia de carga.
- 5.3.1. Ecuación fundamental de Butler-Volmer. Las expresiones límites exponencial y lineal de la misma.

- 5.3.2. Densidad de corriente de intercambio: i.
- 5.3.3. Significado del factor de simetría B.
- 5.3.4. El factor cubrimiento superficial θ .
- 5.3.5. Aspectos cuánticos de la reacción de transferencia de carga.
(A cargo de la Cátedra de Química Cuántica).
- 5.4.0. Sobretensión de concentración.
La densidad de corriente límite.
Aplicaciones: Electrodo gotero de mercurio y electrodo de disco rotatorio.
- 5.5.0. Sobretensión de actividad o reaccional.
- 6.6.0. Sobretensión de resistencia. Películas.
- 5.7.0. Determinación de mecanismos de reacción.
(8 CLASES).
- 6.0.0. Reacciones electroquímicas de especial interés.
- 6.1.0. Electrocatálisis. Comparación con la catálisis química.
- 6.2.0. Electrocrystalización. Depósitos metálicos.
- 6.3.0. Electroquímica del hidrógeno o de otros gases.
- 6.4.0. Bioelectroquímica.
(4 CLASES)

-----oo0oo-----