

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

1. Identificación

1.1. De la Asignatura

Curso Académico	2018/2019
Titulación	MÁSTER UNIVERSITARIO EN ELECTROQUÍMICA. CIENCIA Y TECNOLOGÍA
Nombre de la Asignatura	VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA
Código	5985
Curso	PRIMERO
Carácter	OPTATIVA
N.º Grupos	1
Créditos ECTS	3
Estimación del volumen de trabajo del alumno	75
Organización Temporal/Temporalidad	Cuatrimestre
Idiomas en que se imparte	ESPAÑOL
Tipo de Enseñanza	Presencial

1.2. Del profesorado: Equipo Docente

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

Coordinación de la asignatura MARIA ANGELES MOLINA GOMEZ Grupo de Docencia: 1 Coordinación de los grupos:1	Área/Departamento	QUÍMICA FÍSICA			
	Categoría	CATEDRATICOS DE UNIVERSIDAD			
	Correo Electrónico /	amolina@um.es			
	Página web /	www.um.es/dp-quimica-fisica/			
	Tutoría electrónica	Tutoría Electrónica: NO			
	Teléfono, Horario y Lugar de atención al alumnado	Duración	Día	Horario	Lugar
		Anual	Martes	17:00- 19:00	868887524, Facultad de Química B1.2B.034
		Anual	Jueves	17:00- 19:00	868887524, Facultad de Química B1.2B.034
		Anual	Viernes	11:00- 13:00	868887524, Facultad de Química B1.2B.034
	JOAQUIN GONZALEZ SANCHEZ Grupo de Docencia: 1	Área/Departamento	QUÍMICA FÍSICA		
Categoría		CATEDRATICOS DE UNIVERSIDAD			
Correo Electrónico /		josquin@um.es			
Página web /		www.um.es/dp-quimica-fisica			
Tutoría electrónica		Tutoría Electrónica: NO			

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

	Teléfono, Horario y Lugar de atención al alumnado	Duración	Día	Horario	Lugar
		Anual	Lunes	15:30- 18:30	868887429, Facultad de Química B1.2B.018
		Anual	Miércoles	15:30- 18:30	868887429, Facultad de Química B1.2B.018

2. Presentación

En esta asignatura se darán los conocimientos básicos para aplicar las técnicas electroquímicas más potentes y novedosas Voltametría de Barrido Lineal y Voltametría Cíclica (haciendo un mayor hincapié en esta última), al estudio de diferentes sistemas experimentales que corresponden a diferentes mecanismos de reacción. Para el análisis completo de estas técnicas complejas será necesario la introducción de algunos conceptos básicos y desarrollos teóricos con el fin de explicar el significado físico de parámetros de interés para la aplicación experimental de las mismas como son: potencial de onda media, que está relacionado con la mayor o menor facilidad de que se produzca una transferencia (electrónica o iónica), constantes de equilibrio y constantes cinéticas de reacciones químicas de especies en disolución que son de gran interés para proponer y cuantificar un determinado mecanismo de reacción, y parámetros cinéticos de procesos de transferencia de carga que están relacionados con la cinética de la misma.

Se demostrará tanto teórica como prácticamente la gran influencia del tamaño del electrodo en la respuesta de los diferentes sistemas. Así, se estudiarán micro y nanoelectrodos de diferentes geometrías y electrodos formados por nanopartículas en matrices ordenadas y desordenadas sobre una superficie electroinactiva.

Se realizarán experiencias prácticas de los conceptos teóricos analizados con el fin de que el alumno aprenda la aplicación de cada una de las técnicas desarrolladas aplicándolas a sistemas experimentales de interés (como son especies organometálicas (como complejos de metales de transición), moléculas orgánicas tales como ferrocenos, quinonas, etc.), entre otras. Se compararán los resultados teóricos y experimentales con los obtenidos en otras técnicas electroquímicas, fundamentalmente con la Voltametría de Onda Cuadrada.

3. Condiciones de acceso a la asignatura

3.1 Incompatibilidades

No consta

3.2 Recomendaciones

Requisitos de acceso: los propios del acceso al Máster

4. Competencias

4.1 Competencias Básicas

No disponible

4.2 Competencias de la titulación

- CG6. Conoce las posibilidades tecnológicas y científicas que la Electroquímica tiene en distintos campos
- CG7. Domina las metodologías teóricas y experimentales empleadas en la investigación Electroquímica
- CG8. Tiene destreza en la aplicación de diferentes metodologías en la resolución de problemas cualitativos y cuantitativos
- CG9. Utiliza con destreza la bibliografía científica y las bases de patentes

4.3 Competencias transversales y de materia

- Competencia 1. Tener los conocimientos teóricos necesarios para abordar el estudio cinético y termodinámico de procesos químicos de interés (complejaciones, transferencias iónicas a través de membranas, procesos catalíticos y biocatalíticos), utilizando la Voltametría Cíclica. Para ello se abordará previamente el estudio del comportamiento de estos procesos con técnicas electroquímicas más sencillas
- Competencia 2. Adquirir los conocimientos necesarios para analizar la influencia del transporte de materia en procesos químicos y electroquímicos de naturaleza heterogénea
- Competencia 3. Conocer y manejar adecuadamente diferentes técnicas electroquímicas
- Competencia 4. Caracterizar desde un punto de vista práctico los procesos de electrodo más frecuentes

5. Contenidos

Bloque 1: Bloque 1. Conceptos básicos de interés que incluirá la consideración de fenómenos de transporte

TEMA 1. Fenómenos de Transporte

- Tipos de flujos: difusión, migración y convección.

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

- Definición de flujo de materia.
- Ecuación de conservación de flujo.
- Leyes de la difusión.
- Leyes de la migración. Conductividad.
- Leyes de la convección.
- Consideración conjunta de la difusión, migración y convección.
- Electrolito soporte.
- Ecuación de Nernst-Planck no estacionaria y Navier-Stokes.
- Capa de difusión lineal de Nernst.
- Influencia del transporte de masa en la cinética global de un proceso de transferencia de carga.
- Electrodo de disco rotatorio. Convección forzada.

La finalidad de este bloque es que el alumno, que ya ha alcanzado en el Grado nociones sobre los diferentes procesos de transporte, profundice en los mismos, haciendo especial hincapié en las definiciones de flujo de materia (difusivo), de carga (migratorio) y de densidad (convectivo). En base a estos, se deducirá la ecuación de conservación de flujo estableciendo las leyes de la migración, a partir de las que se introducirá el concepto de conductividad electrolítica, así como las de difusión y convección deduciendo la ecuación de Nernst-Planck generalizada en régimen estacionario y no estacionario. A continuación, se aplicará a la variación de concentración de una especie con carga eléctrica neta, poniendo de manifiesto que la adición de un electrolito soporte unido al total reposo del sistema permiten obviar los transportes migratorio y convectivo y considerar únicamente la difusión. A continuación, se analizarán varios ejemplos prácticos deduciendo la expresión para la corriente de un proceso reversible bajo la aplicación de un potencial constante y la de capa de difusión de Nernst condicionada por procesos cinéticos homogéneos o heterogéneos. Finalmente, se estudia la respuesta obtenida en un disco rotatorio en la cual el transporte convectivo no puede obviarse.

Bloque 2: Análisis de la respuesta I-E cuando se aplican diferentes funciones potencial-tiempo a electrodos de diferente geometría considerando la influencia de la cinética de la transferencia de carga

TEMA 1. Nuevo Tema

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

- Cinética de la reacción de transferencia de carga.
- Ecuación de Butler-Volmer. Modelo de Marcus-Hush
- Influencia del transporte en la cinética de la transferencia de carga
- Macroelectrodos. difusión lineal.
- Microelectrodos de diferentes geometrías. Difusión estacionaria

El objetivo de este tema es establecer las relaciones existentes entre la velocidad de la transferencia de carga y los factores que pueden afectar sobre ella, en especial, el potencial eléctrico. Para ello se considerará una reacción electroquímica simple y se deducirá la ecuación de Butler-Volmer, basada únicamente en hipótesis fenomenológicas, y el modelo de Marcus-Hush, basado en la teoría del complejo activado. Este segundo modelo sí considera las características moleculares de reactivos y productos tales como frecuencias de vibración, distancias interatómicas, etc, puesto que la transferencia de carga propiamente dicha requiere normalmente de una activación térmica de la molécula (lo que provoca una distorsión en su geometría) a través de las fluctuaciones térmicas en la estructura de la molécula y en su esfera de solvatación.

A continuación, se tendrá en cuenta el transporte ya que las moléculas redox han de ser transportadas necesariamente a las proximidades de la interfase electrodo/disolución lo que hace que las concentraciones de las mismas en la región interfacial sean muy diferentes de las del seno de la disolución. En base a las anteriores consideraciones se resolverá la ecuación diferencial correspondiente a la segunda ley de Fick en difusión plana obteniendo la solución para la intensidad de corriente de forma aproximada y comparando ésta con la rigurosa mediante el uso de programas informáticos desarrollados por el alumno. Finalmente, deduciremos la corriente asociada a estos procesos cuando se utilizan microelectrodos esféricos y de disco bajo condiciones de estado estacionario, lo que implica no considerar la dependencia temporal del operador de difusión.

Bloque 3: Aplicación de diferentes técnicas electroquímicas, fundamentalmente de Voltametría Cíclica a sistemas experimentales de interés

TEMA 1. Nuevo Tema

- Introducción a técnicas electroquímicas avanzadas
- Voltametría de Onda Cuadrada (SWV) y de escalera (SCV) y fundamentalmente la Voltametría Cíclica (CV)

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

- Procesos no deseados que interfieren en la interpretación de resultados
- Aplicación de la CV a la elucidación de mecanismos de reacción
- Aplicación de la CV a las reacciones entre especies adsorbidas
- Aplicación a reacciones electrocatalíticas de interés tecnológico
- Aplicación de la CV a la detección e identificación de nanopartículas metálicas en disolución

En este bloque, que consumirá más de la mitad del tiempo de la materia, se llevará a cabo la descripción de las técnicas electroquímicas más importantes como la Voltametría de Onda Cuadrada (SWV) y de escalera (SCV) y, fundamentalmente, la Voltametría Cíclica (CV) discutiendo las ventajas e inconvenientes de las mismas. Se estudiarán procesos de transferencia de carga reversibles en CV a partir de la ecuación de Nicholson y Shain. A continuación, esta técnica será aplicada a procesos irreversibles poniendo de manifiesto algunas complicaciones experimentales relacionadas con procesos de caída óhmica y de doble capa que interfieren con las medidas experimentales y que pueden inducir a error en la interpretación de los resultados. Se discutirá el comportamiento en CV y SWV de diferentes mecanismos de reacción que pueden tener lugar en disolución tales como reacciones electrónicas en multietapas, reacciones de complejación, protonación, isomerización, reagrupamiento, formación de pares iónicos,... discutiendo la forma de discriminar entre ellos con el uso de estas técnicas tanto cuando se utilizan electrodos convencionales como cuando se emplean microelectrodos. Por otra parte, se puede abordar el estudio de nanopartículas metálicas modificando la superficie del electrodo de trabajo con la muestra que las contiene de modo que la señal CV da información de la naturaleza y concentración de las mismas. También se analizará la respuesta electroquímica cuando las especies moleculares o nanopartículas metálicas están fuertemente adsorbidas en la superficie del electrodo, ya que la modificación de electrodos con fines electrocatalíticos es de gran interés para el estudio de las reacciones que intervienen en los procesos de producción de energía como son la reducción de oxígeno y la evolución del hidrógeno, entre otras. A continuación, se discutirá la respuesta CV obtenida cuando se utilizan electrodos semiconductores (fundamentales para procesos fotovoltaicos relacionados con las energías limpias) y polímeros conductores de gran interés por su enorme aplicación en el campo de la robótica. Finalmente se considerarán algunos casos en los que el acoplamiento de técnicas electroquímicas y espectroscópicas permiten una caracterización más completa de los procesos químico-físicos mediante

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

la identificación y cuantificación *in situ* de los reactivos, intermedios y productos de la reacción electroquímica.

PRÁCTICAS

Práctica 1. Aplicación de Voltametría de Pulsos Normal, Voltametría de Onda Cuadrada y Voltametría Cíclica a sistemas reversibles e irreversibles: *Global*

En esta práctica se abordará la aplicación e interpretación de experimentos de cronoamperometría, voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada en procesos de transferencia de carga rápidos (reversibles) y lentos (irreversibles). Se abordará la determinación y análisis de ventanas de potencial, la identificación de procesos de oxidación y reducción, de su grado de reversibilidad (cinética) y de las especies involucradas, la identificación y estudio de reacciones electródicas de transferencia externa e interna, la determinación de coeficientes de difusión mediante cronoamperometría de corriente límite y voltametría cíclica, y la determinación de concentraciones mediante cronoamperometría de corriente límite, voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada. Para todo ello se aplicarán las técnicas citadas al estudio de las reacciones de electro-reducción de ferricianuro, europio(III) y oxígeno en electrodos de oro, platino y carbono vítreo y en medio acuoso.

Práctica 2. Aplicación de la Voltametría cíclica al estudio de electrodos modificados con nanopartículas de oro: *Global*

En primer lugar, esta práctica incluye la síntesis química de nanopartículas de oro y plata y su caracterización mediante espectrofotometría visible-UV. A continuación, se estudia la capacidad catalítica de dichas nanopartículas para la determinación electroquímica de ácido ascórbico mediante voltametría de onda cuadrada. Por último, se plantea el uso de técnicas electroquímicas de stripping para la identificación y cuantificación de nanopartículas en muestras líquidas.

Práctica 3. Simulación de experimentos electroquímicos: *Global*

El objetivo de esta práctica es la simulación de experimentos electroquímicos con la ayuda del programa *ElectroVision* (desarrollado en el Departamento de Química Física de la UM), así como de programas desarrollados por los propios alumnos mediante métodos numéricos de diferencias finitas. Se simularán algunos mecanismos de reacción sencillos, analizando el efecto de los principales parámetros como son los potenciales estándar, constantes de velocidad y de equilibrio, concentraciones, velocidad de barrido, etc... Dependiendo del tipo de experimento simulado, sobre las curvas obtenidas se medirán potenciales de semionda, corrientes límite, corrientes y potenciales de pico, ... para comprobar que se cumplen los comportamientos esperados para el mecanismo y condiciones experimentales considerados.

6. Metodología Docente

Actividad Formativa	Metodología	Horas Presenciales	Trabajo Autónomo	Volumen de trabajo
AF1: Clases expositivas	Presentación en el aula de los conceptos y procedimientos asociados a la materia mediante lecciones magistrales	14	22	36

GUÍA DE LA ASIGNATURA DE MÁSTER "VOLTAMETRÍA CÍCLICA APLICADA" 2018/2019

Actividad Formativa	Metodología	Horas Presenciales	Trabajo Autónomo	Volumen de trabajo
AF2: Seminarios	Actividades en el aula para el seguimiento individual o en grupo de la adquisición de las competencias de la materia en la modalidad de seminarios	2	6	8
AF8: Tutorías	Tutorías en grupo que sirvan para contrastar los avances en la adquisición de las competencias de la materia	1	1	2
AF9: Lectura crítica de artículos de investigación	Lectura crítica de artículos de investigación	1	16	17
AF4: Clases prácticas de laboratorio	Realización de prácticas de laboratorio	4	2	6
AF5: Clases prácticas de microaula	Clases prácticas con ordenadores en aula de informática	2	4	6
	Total	24	51	75

7. Horario de la asignatura

<http://www.um.es/web/quimica/contenido/estudios/masteres/electroquimica/2018-19#horarios>

8. Sistema de Evaluación

No disponible

Fechas de exámenes

<http://www.um.es/web/quimica/contenido/estudios/masteres/electroquimica/2018-19#exámenes>

9. Resultados del Aprendizaje

10. Bibliografía

Bibliografía Básica



A. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*, 2nd. Edition, Wiley, 2001.



Z. Galus, *Fundamentals of electrochemical analysis*, 2nd Ed. ,Ellis Horwood, 1994



R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding voltammetry*, 2nd Ed., World Scientific, 2012



A. Molina, J. Gonzalez, *Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis. Theory and applications*, Springer, 2016

11. Observaciones y recomendaciones

Después de cursar esta asignatura, es de esperar que el alumno adquiriera conocimientos suficientes para la aplicación de Voltametría Cíclica a diferentes sistemas experimentales y diferentes mecanismos de reacción, y que distinga las respuestas que podrán ser esperadas en sistemas de tamaño micrométrico y nanométrico.

Aquellos estudiantes con discapacidad o necesidades educativas especiales pueden dirigirse al Servicio de Atención a la Diversidad y Voluntariado (ADYV; <http://www.um.es/adyv/>) para recibir la orientación o asesoramiento oportunos para un mejor aprovechamiento de su proceso formativo. De igual forma podrán solicitar la puesta en marcha de las adaptaciones curriculares individualizadas de contenidos, metodología y evaluación necesarias que garanticen la igualdad de oportunidades en su desarrollo académico. El tratamiento de la información sobre este alumnado, en cumplimiento con la LOPD, es de estricta confidencialidad

