

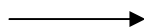
1

Проверим как согласуются данные одного и того же автора для реакции восстановления $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ на грани Au(111)

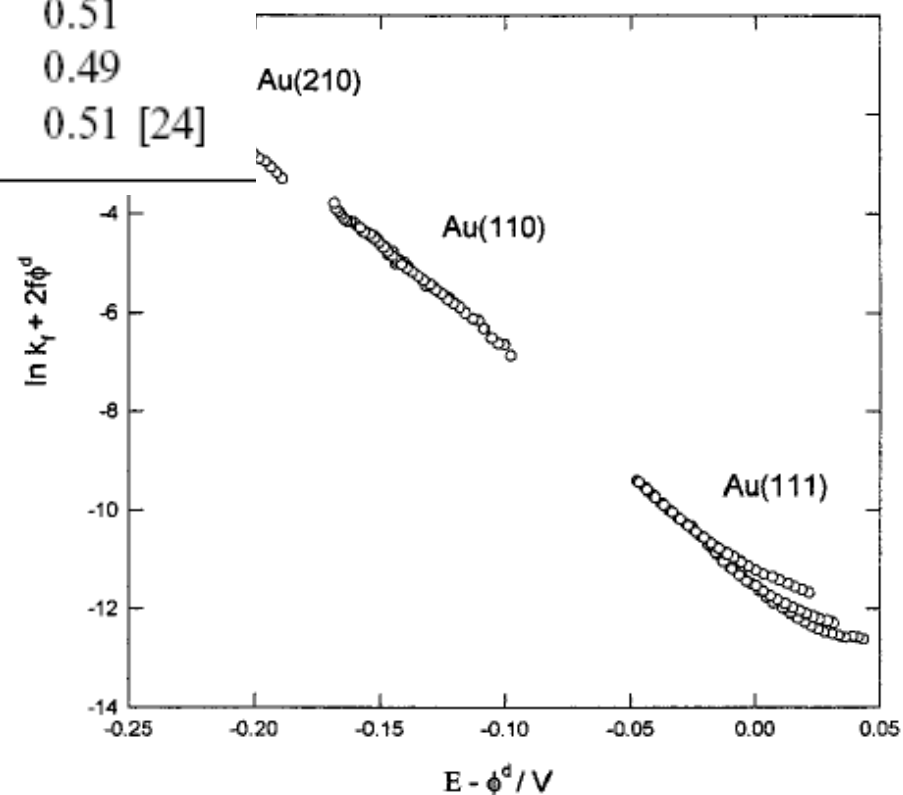
Electrochimica Acta **2000**, 45, 3497 – модифицировано тиолами

SAM	Au(111)	
	$k_s/\text{cm s}^{-1}$	α
C9	9.21×10^{-5}	0.48
C12	1.08×10^{-6}	0.57
C16	1.44×10^{-7}	0.51
C18	3.28×10^{-8}	0.49
Bare polycr. Au	1.0 [24], 1.8 [25]	0.51 [24]

J. Phys. Chem. B **2006**, 110, 2710 – без
ТИОЛОВ

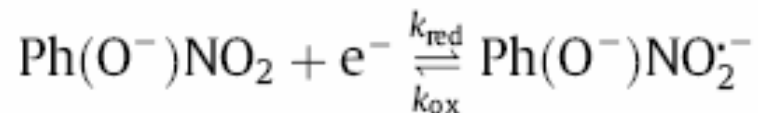


Нужно разобраться с исправленными на «двойнослойные» эффекты и не исправленными константами, а затем проанализировать зависимость константы от расстояния переноса.



Расследуем странные эффекты катионов фона

J. Electroanal. Chem. **2013**, 694, 30



DMSO, разные TAA катионы

TEA

k^0 (cm s ⁻¹)	0.025
λ (eV)	0.88 ± 0.02
γ	-0.26

TBA

k^0 (cm s ⁻¹)	0.020
λ (eV)	0.52 ± 0.03
γ	-0.42

TNA

k^0 (cm s ⁻¹)	0.0040
λ (eV)	0.53 ± 0.04
γ	-0.25

Придется разобраться – что и каким образом учтено в модели, использованной для фиттинга вольтамперограмм.

Дать независимые оценки того, что не учтено или учтено в неоднозначных приближениях.

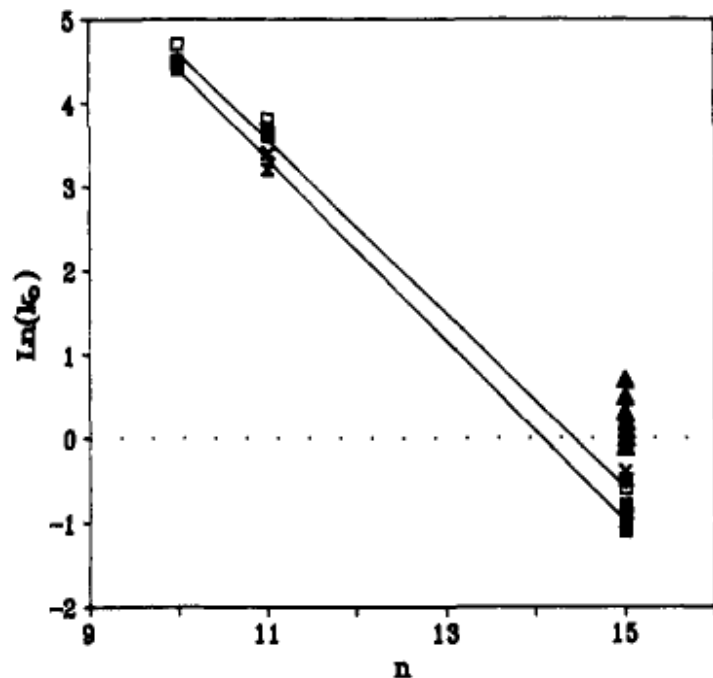
Попытаться провести самостоятельный фиттинг с учетом предлагаемых исправлений и дополнений.

3

Выясним: согласуются ли данные для реакции восстановления свободного $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и его «пришитого» аналога

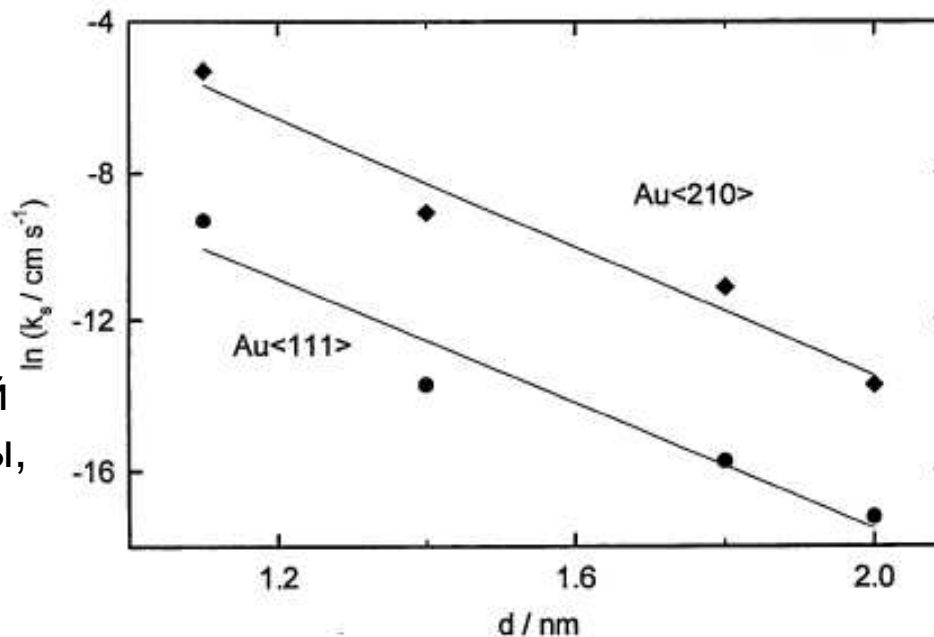
Electrochimica Acta **2000**, 45, 3497 – «свободный» (см. в задаче 1 выше)

JACS **1992**, 114, 3173 – «пришитый»



Для всех обнаруженных различий - предложить возможные причины, связанные как с экспериментом, так и с обработкой данных.

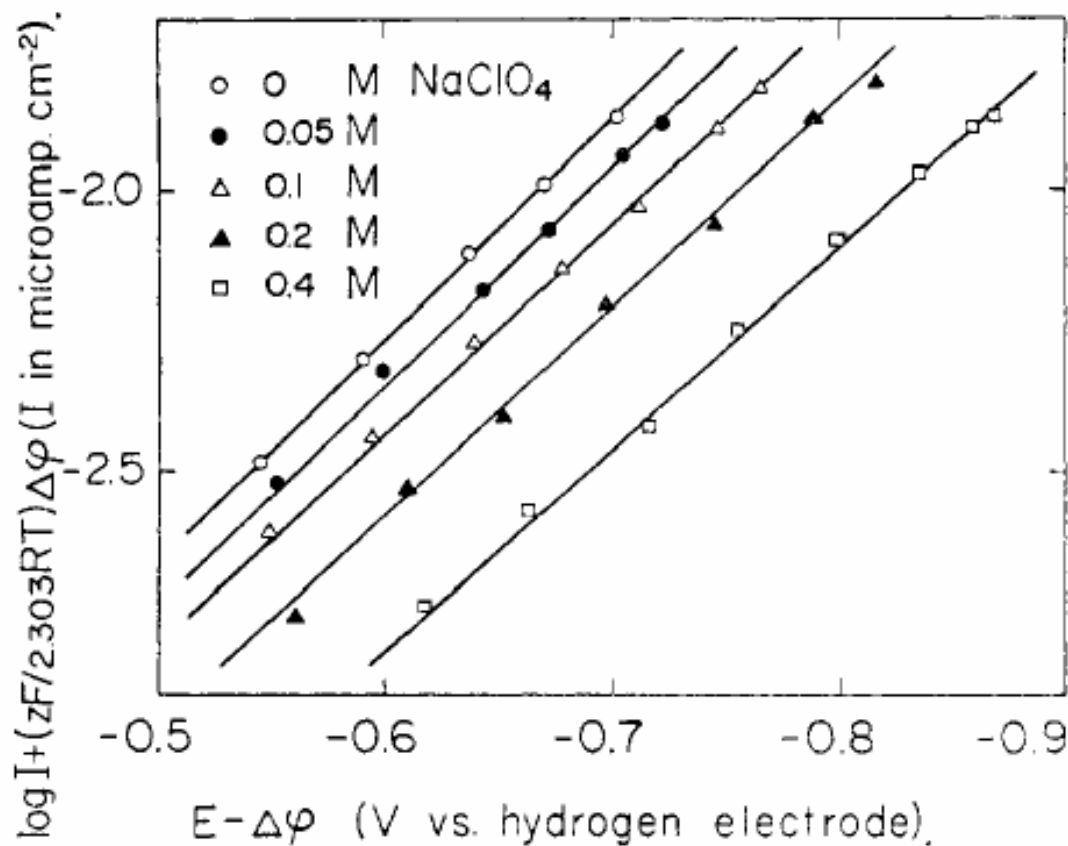
Придется разобраться с различием констант скорости в двух этих случаях (у них разные размерности!) и выяснить чем похожи/не похожи зависимости от расстояния переноса.



4

Поможем классикам уточнить причины несовпадения ИТЗ

JACS 1961, 83, 3396 – восстановление Ga^{3+} (?) на ртутном электроде



Следует сначала выяснить в какой форме реагент присутствует в растворе.

С учетом этого обстоятельства предложить способы более реалистичной оценки работ подвода, а затем модифицировать процедуру построения ИТЗ.

Полезно будет также найти более поздние работы по кинетике той же реакции и сравнить результаты.