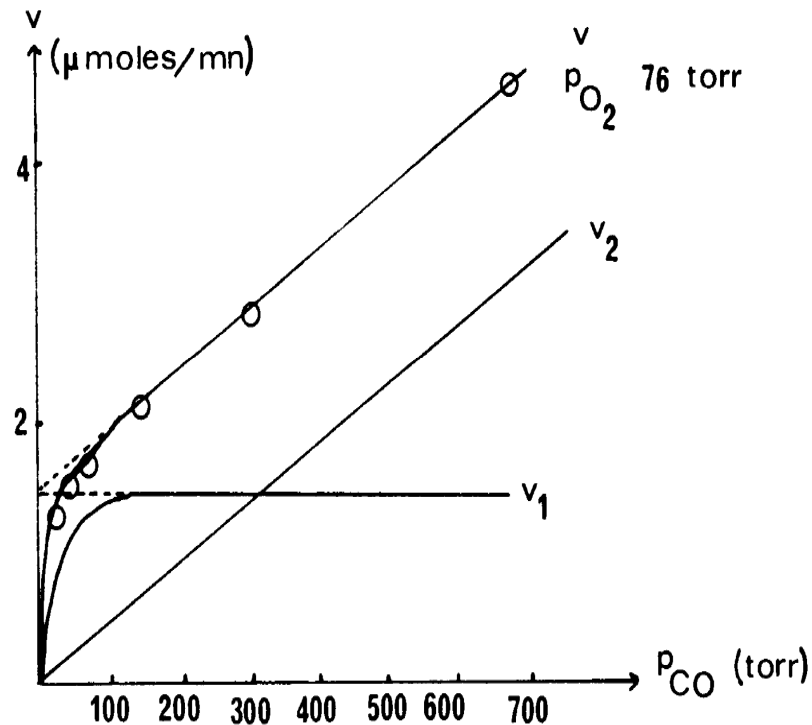


## Павел, гетерогенная реакция в атмосфере Марса

Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surfaces, 1974  
 Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 1974



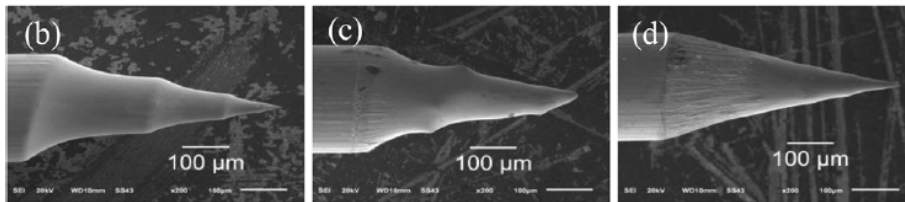
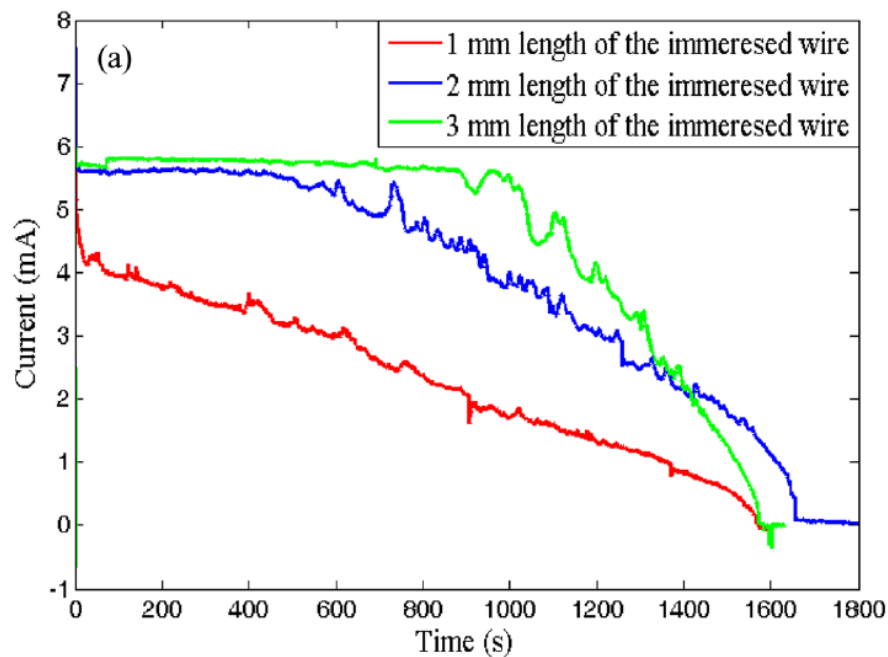
$$\text{rate} = \frac{kK_{O_2}^{1/2}(P_{O_2})^{1/2}}{1 + K_{O_2}^{1/2}(P_{O_2})^{1/2}}$$

Наблюдаемую скорость реакции предлагается считать суммой двух скоростей, и довольно ловко вроде бы это разделение производится. Но при этом предполагается, что адсорбция описывается Лэнгмюром. С точки зрения "обычного" (темнового) гетерогенного катализа такое очень трудно представить, поскольку оба адсорбата склонны к латеральным взаимодействиям, обычно кислород - к отталкивательным, а CO - к притягательным.

Вопрос: можно ли эти данные описать иначе, не раскладывая на две части, если записать для адсорбции кислорода изотерму Фрумкина? Если да, то какой у нее получится аттракционный параметр? Станет ли лучше если для CO тоже использовать изотерму Фрумкина?

## Володя, заострение вольфрамовых иглолок

Journal of Vacuum Science & Technology B **32**,  
031806 (2014); doi: 10.1116/1.4873700



На рис.7 имеются токи в зависимости от времени, вся геометрия описана. Сопоставьте пожалуйста затраты заряда (рассчитайте их по току) с количеством растворенного в каждом из трех случаев вольфрама - сойдутся концы с концами?

Если нет, и пропущенный заряд окажется больше - на что он был затрачен?

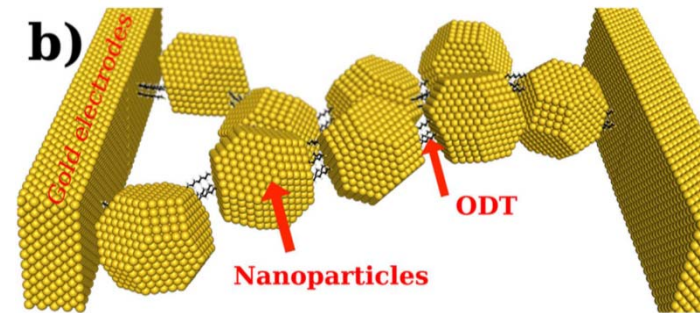
Если нет, и пропущенный заряд окажется меньше - какова скорость бестокового растворения вольфрама?

Особо трудный вопрос: как можно оценить высоту мениска с учетом зависимости тока от глубины погружения?

## Настя, молекулярная проводимость

Scientific Reports | 5:14431 |

DOI: 10.1038/srep14431



Основное отличие этих "устройств" от зазоров с единичными молекулами - в том, что молекул много, как и промежуточных золотых частиц-контактов. И расположены они каждый раз могут быть по-разному. Поэтому в полученной статистике величин сопротивления довольно большой разброс. Нужно:

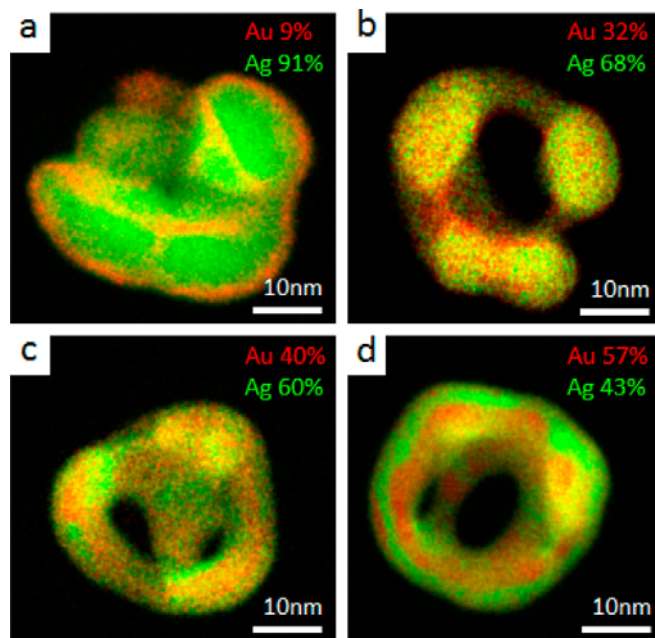
- для геометрии, схематически нарисованной на рис. 1, оценить ожидаемое сопротивление, руководствуясь приведенными данными для единичных диалкантиолов,
- определить в какую часть распределения по сопротивлениям (рис. 3) попадает результат этого расчета,
- сравнить картинку на рис. 1 с реальностью (микроскопия на рис. 2 и 5): схематическое изображение по характерным размерам не противоречит этой реальности (то есть действительно столько штук частиц с такими спейсерами помещается в реальном зазоре)? - если нет, то их там должно быть больше или меньше? - и в какую сторону это изменит результат по сопротивлению?

Очень важно для этого решения правильно понять молекулярные размеры, и не запутаться - для октантиолов длина алкильной цепочки будет гораздо меньше, чем расстояние между тиольными контактами, т.к. значительный вклад в длину вносят связи C-S-Au.

## Ксения, дырявые частицы

Nano Lett. 2014, 14, 1921–1926

DOI 10.1021/nl4047448



The synthesis of bimetallic and hollow AgAu nanoparticles used the galvanic reaction between Ag nanoparticles and  $\text{AuCl}_4^-$  (aq). In a typical procedure, 500 mL of a PVP solution (1 mg/mL, MW 55,000 g/mol) and 27.8 mL of the Ag nanoparticle suspension were added into a 1000 mL round bottom flask. This system was heated up to 100 °C for 10 min. Then, 0.2 mM  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) solution was added dropwise and the reaction allowed to proceed at 100 °C for another 10 min. 100, 200, 300, or 400 mL aliquots of a 0.2 mM  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) solution were used to prepare AgAu nanoparticles with average compositions of Ag<sub>93</sub>Au<sub>7</sub> (Ag 93at% Au 7at%), Ag<sub>82</sub>Au<sub>18</sub> (Ag 82at% Au 18at%), Ag<sub>78</sub>Au<sub>22</sub> (Ag 78at% Au 22at%), and Ag<sub>66</sub>Au<sub>34</sub> (Ag 66at% Au 18at%), respectively.

Видно, что содержание золота (оно определено брутто-анализом) изменяется нелинейно с количеством золотохлористоводородной кислоты в реакционной смеси, см. выделенное красным. Почему так может быть?

На рис. 2 показаны картинки с картами распределения золота и серебра для тех же средних составов (согласно подписи): (a) Ag<sub>93</sub>Au<sub>7</sub>, (b) Ag<sub>82</sub>Au<sub>18</sub>, (c) Ag<sub>78</sub>Au<sub>22</sub>, and (d) Ag<sub>66</sub>Au<sub>34</sub>. Исходные серебряные частицы были все одинаковые. Оцените пожалуйста по картинкам объем удаленного металла, он соответствует затраченному количеству золота? Если нет, то какие есть идеи о причинах?

## Слава, по мотивам будущего диплома

Langmuir 1989,5, 661-671

Сопоставлены константы скорости разряда ионов натрия и лития на ртути в разных растворителях. Нет сомнения в том, что эти величины чувствительны к вязкости (времени релаксации), но не только.

	<b>solvent</b>	<b>standard rate constant<sup>a</sup> <math>k_s, \text{cm s}^{-1}</math></b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>acetonitrile</b>	<b>0.57</b>
	<b>dimethylformamide</b>	<b>0.09</b>
	<b>dimethyl sulfoxide</b>	<b>0.054</b>
	<b>hexamethylphosphoramide</b>	<b><math>2.3 \times 10^{-2}</math></b>
<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>acetonitrile</b>	<b>0.15</b>
	<del><b>tetrahydrofuran</b></del>	<b>0.019</b>
	<del><b>propylene carbonate</b></del>	<b>0.01</b>
	<b>dimethylformamide</b>	<b><math>4.7 \times 10^{-4}</math></b>
	<b>dimethyl sulfoxide</b>	<b><math>1.3 \times 10^{-4}</math></b>
	<b>hexamethylphosphoramide</b>	<b><math>1.4 \times 10^{-7}</math></b>

Вам известен по одной из прошлых задач источник сведений об энергиях образования амальгам, и все характеристики растворителей доступны во многих источниках.

Не ограничиваясь гипотезой автора, сформулируйте все возможные гипотезы об элементарном акте процесса, к которому относятся эти  $k_s$ .

Для каждой гипотезы проведите оценки изменений  $k_s$  (i) в ряду из четырех растворителей и (ii) при переходе от натрия к литию.

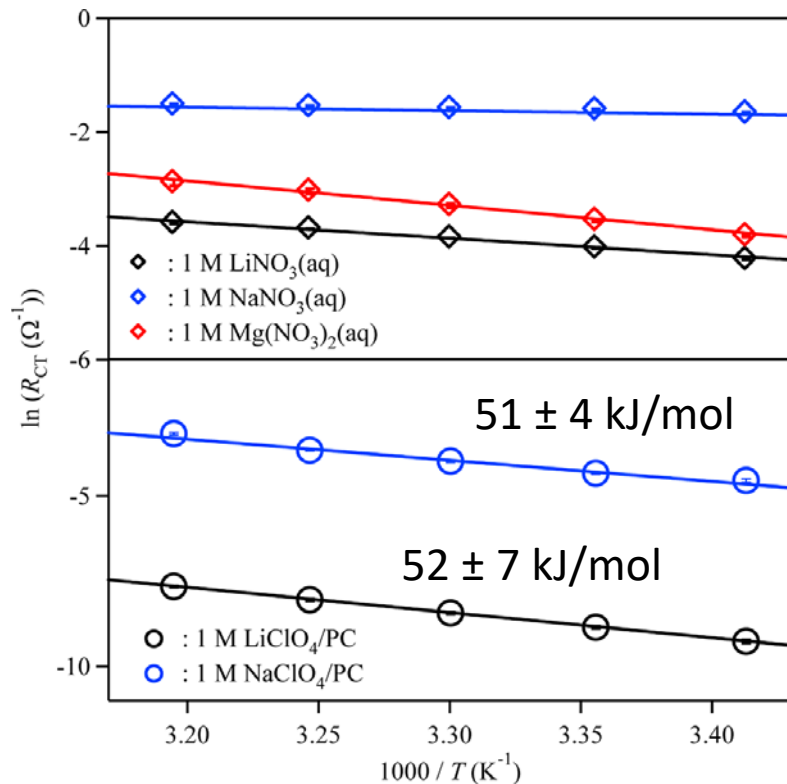
Какие гипотезы точно можно исключить, а какие вероятны?

Артем, по мотивам будущего диплома

J. Phys. Chem. C 117 (2013) 10877-82

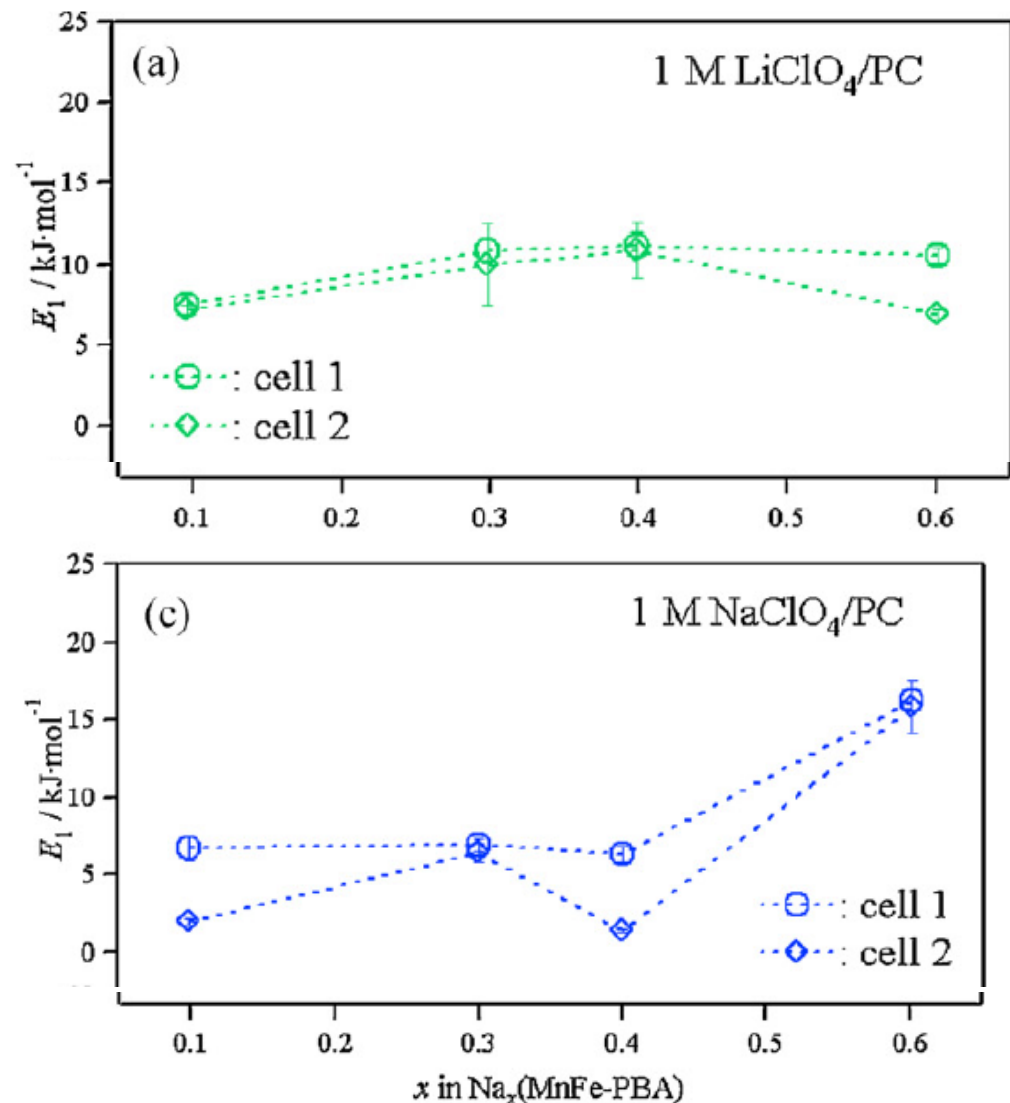
DOI 10.1021/jp311616s

NiFe



Полученные из температурных зависимостей импеданса энергии активации в обеих статьях относят к десольватации, но отличие очень велико. Можно ли согласовать эти данные для PC, если обработать их одинаково?

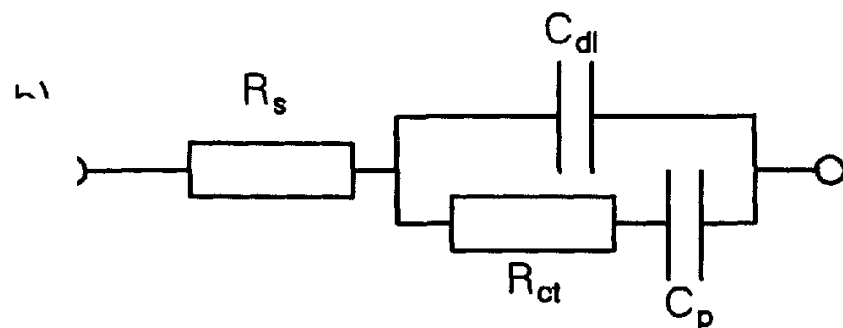
MnFe Electrochimica Acta 63 (2012) 139– 145  
DOI [10.1016/j.electacta.2011.12.068](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.068)



## Оля, проводимость молекулярных слоев

Electroanalysis, 4( 1992) 921-928

DOI [10.1002/elan.1140041002](https://doi.org/10.1002/elan.1140041002)



Разберите критически эквивалентную схему, которую используют эти авторы, сформулируйте что эта схема может упускать из виду для реальных молекулярных слоев на поверхности.

Затем рассмотрите результаты в Таблице 2. Если они верны или по крайней мере разумны, то

- чему отвечает эффективная диэлектрическая проницаемость тиольных слоев,

- согласуется ли проводимость с проводимостью индивидуальных молекул с такой же длиной алкильной цепи (было в лекции).

Compound	$C_{dl}$ , $\mu F/cm^2$	$R_{ct}$ , $\Omega \cdot cm^2$
Au, unmodified	24.6	—
HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3.15	495
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	2.22	1990
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	1.41	4970
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	1.13	22900
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH	9.86	433
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -OH	2.45	736
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -OH	2.20	902
HS-CH <sub>2</sub> -COOH	15.3	534
HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	11.5	429
HS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	7.00	993