

Наноалмазы (химия / материаловедение)

(решение задач блока ХИМИЯ / МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, как и других блоков, позволит отобрать ТРЕХ человек на очный тур, набравших при решении задач ЭТОГО блока наибольшее количество баллов. Дополнительно по результатам очного тура эти претенденты будут бороться за специальную номинацию «Нанохимия и наноматериалы». На очный тур будет отобрано также еще 5 человек, набравших наибольшее абсолютное количество баллов, поэтому после решения задач по своей специальности есть полный смысл решать задачи из других блоков.)



Экспериментальные исследования последних лет подтверждают, что наноалмазы могут быть синтезированы в областях диаграммы состояния углерода, где равновесной фазой является графит. Причину подобного явления авторы публикаций видят в том, что энтальпия образования алмаза наноразмеров меньше, чем у массивных образцов. В таблице 1 собраны результаты некоторых успешных синтезов наноалмазов.

Таблица 1. Условия и результаты синтеза наноалмазов с помощью различных методов.

Метод	Давление, ГПа	Температура, К	Время, сек	Размер алмаза, нм
Детонационный синтез	15	3000	$0.5 \cdot 10^{-6}$	5
Нагрев при статическом давлении	8	1600	60	11
Метод CVD (химическое осаждение из паровой фазы)	$5 \cdot 10^{-3}$	1000		5

Таблица 2. Термодинамические свойства графита и алмаза

	Графит	Алмаз
Объем, м ³ /моль	5.29×10^{-6}	3.41×10^{-6}
$\Delta_f H^\circ (298 K)$, кДж/моль	0	1.850
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (1000K)$, Дж/(моль·К)	12.662	8.607
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (1600K)$, Дж/(моль·К)	19.236	15.064
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (2500K)$, Дж/(моль·К)	27.146	23.002
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (3000K)$, Дж/(моль·К)	30.771	

1. Объясните суть методов получения наноалмазов, приведенных в Таблице 1 (3 балла).

2. Что принимается за стандартное состояние углерода при термодинамических расчетах – алмаз или графит, почему? (1 балл) Что такое стандартное состояние (1 балл)?

3. Можно ли синтезы, описанные в Таблице 1, объяснить с помощью термодинамических данных, приводимых в Таблице 2, или требуются дополнительные допущения (5 баллов)? Для ответа на этот вопрос рассчитайте энергию Гиббса образования алмаза в каждом из процессов, приведенных в таблице 1.

4. Оцените энтальпию образования нанокристалла алмаза диаметром 5 нм. (3 балла)

5. Рассчитайте эффективную константу скорости процесса образования частиц наноалмаза (реакция нулевого порядка, размерность константы – $\text{нм}^3/\text{сек}$) по данным методов детонационного синтеза и нагрева при статическом давлении (3 балла). Соответствуют ли эти константы эффективной энергии активации процесса $E_A = 112$ кДж/моль, опубликованной в литературе, и почему (1 балл)?