



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 10. Синтез двух фуллеренов

1. При сгорании фуллеренов образуется CO_2 , следовательно, он является одним из двух газов смеси. Тогда молярная масса второго газа будет в 11 раз либо больше, либо меньше молярной массы CO_2 (44 г/моль), и составит 4 либо 484 г/моль. Первому варианту соответствует инертный газ гелий, который является инертным газом, использовавшимся при синтезе фуллеренов.
2. Тогда в масс спектре мы видим пики, отвечающие молекулам двух фуллеренов C_{n1} и C_{n2} , а также их соединениям включения с гелием, $\text{He}@\text{C}_{n1}$ и $\text{He}@\text{C}_{n2}$ в которых атом гелия находится во внутренней полости фуллеренов.

Пример таких соединений включения: газовые гидраты (например, гидрат метана $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$), клатраты мочевины (например, гидропирит $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$), интеркаляты графита (например, KC_8) и фуллерита (например, фуллерид Cs_3C_{60}).

3. Запишем уравнение Менделеева-Клайперона для условий образования молекул произвольного фуллерена C_n :

$$pV = \nu RT,$$

здесь:

$p = p_{\text{He}}$ – давление в условиях синтеза, равное парциальному давлению гелия,
 $V = (N_F + N_{\text{He}}) \cdot V_F$ – суммарный объем полостей всех синтезированных молекул фуллерена C_n ,
 $V_F = 4/3\pi r^3$ – объем одной молекулы фуллерена C_n (приближенно считаем, что молекула фуллерена имеет близкую к сферическую форму, поэтому будем полагать, что внутренний объем полости равен объему этой сферы),
 N_F – число молекул фуллерена C_n без атомов гелия внутри,
 N_{He} – число молекул $\text{He}@\text{C}_n$ (фуллерена с атомами гелия внутри),
 $\nu = N_{\text{He}}/N_A$ – количество моль гелия, заключенное в объеме фуллеренов C_n .

То есть,

$$p_{\text{He}}(N_F + N_{\text{He}}) \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{N_{\text{He}}}{N_A} RT. \quad (1)$$

Выведем уравнение, связывающее радиус этого фуллерена C_n с его молярной массой. Для этого рассмотрим площадь поверхности фуллереновой молекулы.

С одной стороны, площадь поверхности сферического фуллерена составляет,

$$S_F = 4\pi r^2.$$

С другой стороны, поверхность фуллерена C_n можно рассматривать как совокупность двенадцати правильных пятиугольников и $(0,5n - 10)$ правильных шестиугольников. Приближенно считая площадь пятиугольников равной площади шестиугольников, составляющей

$$1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2 \text{ нм}^2,$$

и, приравнивая друг к другу два способа вычисления площади поверхности, получаем:

$$4\pi r^2 = 1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5n + 2),$$

где $n = M/12$.

Тогда:

$$r = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5M/12+2)}{4\pi}}. \quad (2)$$

Теперь запишем уравнение (1) отдельно для каждого из двух фуллеренов C_{n1} и C_{n2} и, чтобы избавиться от давления, поделим полученные выражения друг на друга:

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{N_{He1}(N_{F2}+N_{He2})}{N_{He2}(N_{F1}+N_{He1})}.$$

Полагая, что интенсивности пиков I в масс-спектре прямо пропорциональны числу соответствующих частиц N :

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{N_{He1}(N_{F2}+N_{He2})}{N_{He2}(N_{F1}+N_{He1})} = \frac{I_{He1}(I_{F2}+I_{He2})}{I_{He2}(I_{F1}+I_{He1})},$$

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{2(17,03 + 1,51)}{1,51(51,1 + 2)} = 0,4625$$

В то же время, как следствие из (2), получаем:

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{\sqrt{(0,5 M_0/12 + 2)^3}}{\sqrt{(0,5(M_0/12 + 2640/12) + 2)^3}}$$

$$\frac{0,5 M_0/12 + 2}{0,5(M_0/12 + 2640/12) + 2} = \sqrt[3]{0,4625^2} = 0,5981$$

$$0,5 M_0/12 + 2 = 0,29905 (M_0 + 2640)/12 + 1,1962$$

$$M_0 = \frac{0,29905 \cdot 2640/12 + 1,1962 \cdot 12 - 2}{(0,5 - 0,29905)/12} = 3880.$$

Следовательно,

$$n_1 = 3880/12 \approx \underline{324},$$

$$n_2 = (3880 + 2640)/12 = 6520/12 \approx \underline{544}.$$

Теперь, зная n_1 и n_2 , рассчитаем радиусы фуллеренов C_{n1} и C_{n2} :

$$r_1 = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5 \cdot 324 + 2)}{4\pi}} = 0,83 \text{ нм},$$

$$r_2 = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5 \cdot 544 + 2)}{4\pi}} = 1,07 \text{ нм}.$$

Тогда парциальное давление инертного газа в реакторе составляет

$$p_{\text{He}} = \frac{3N_{\text{He}}RT}{4N_a\pi r^3(N_{\text{F}} + N_{\text{He}})}$$

$$p_{\text{He}} = \frac{3I_{\text{He}}RT}{4N_a\pi r^3(I_{\text{F}} + I_{\text{He}})}$$

$$p_{\text{He}} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 8,314 \cdot 1173}{4 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 3,14 \cdot (0,83 \cdot 10^{-9})^3 (51,1 + 2) \cdot 101325} \approx 2,5 \text{ атм}$$

Ответ:

- примерные химические формулы фуллеренов – C_{324} и C_{544} ,
- синтез проводился при парциальном давлении гелия, равном **2,5 атм.**