

C₆₀及C₇₀燃烧焓和生成焓的测定*

安绪武 陈 斌 何 俊

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 用微型氧弹热量计测定了 C₆₀ 和 C₇₀ 的标准燃烧热, 分别为 -(25 947.1 ± 8.5) 和 -(29 956.1 ± 8.9) kJ/mol。样品用色谱法分析表明有机溶剂含量很少, 不影响测定结果。用微型氧弹热量计及常量热量计测定 C₆₀ 的结果在误差范围以内相一致, 表明测定的可靠性。推得了 C₆₀ 和 C₇₀ 的生成焓。用键能模型估计了 C₆₀ 和 C₇₀ 分子内的张力能, 与由模型化合物 corannulene 估计的结果很接近。

关键词 C₆₀ C₇₀ 燃烧热 生成热 张力能

富勒烯是新发现的一类碳的稳定单质, 具有独特的结构和性质。如 C₆₀ 具有足球骨架, 含有 20 个六元环和 12 个五元环及球壳状大 π 键。而 C₇₀ 则为一椭球骨架, 含有 25 个六元环和 12 个五元环及椭球壳状大 π 键。与仅有六元稠环平面大 π 键的石墨结构相比, 这些五元环和偏离平面的 π 键的张力提高了分子的能量。通过富勒烯的生成焓的测定, 对了解这些分子的稳定性和反应性, 它们的生成机理, 以及研究分子的结构与能量的规律是很有意义的。近年来, 已有几个作者测定了 C₆₀ 及 C₇₀ 的燃烧焓和生成焓^[1~7], 但结果相差较大。一些理论工作者用分子力学或量子化学方法估算了 C₆₀ 及 C₇₀ 的气态生成焓^[7~9], 结果也大不相同。这首先因为当前富勒烯价格还很昂贵, 用常量的氧弹热量计测量小样品是不准确的; 其次高纯度的样品制备还不成熟, 一些作者报道他们的样品中含有较大量的氢^[4,8,9], 可能是溶剂除去不完全。为此我们研制了一套微型氧弹热量计, 用作 C₆₀ 和 C₇₀ 的燃烧焓和生成焓的测定。用色谱法分析了样品中的溶剂, 表明含量很小。

1 实验

微型精密氧弹热量计是恒温外套搅拌水型, 量热容器由薄壁玻璃制成。热敏电阻温度计阻值通过一台 6 位半精密数字表自动测量并由打印机输出。体系的能当量每次燃烧实验前用电学法测定。量热仪器及手续将另报道。

C₆₀ 和 C₇₀ 样品皆为北京大学化学系产品。其初产品经邻二甲苯多次重结晶提纯, 用乙醚洗涤, 干燥, 再经真空干燥, 惰性气氛中封装于棕色玻璃瓶内。高压液体色谱分析表明, C₆₀ 样品纯度大于 0.999 摩尔分数, 主要杂质为 C₇₀; C₇₀ 样品纯度大于 0.99 摩尔分数, 主要杂质为 C₆₀。样品中的溶剂采用色谱法分析^[6]: 在惰性气氛下加热样品到约 400℃, 收集释放的溶剂

气体注入色谱柱分析。结果表明C₆₀和C₇₀样品中分别含 1.3×10^{-4} 和 0.7×10^{-4} 质量分数的乙醚及 1.4×10^{-4} 和 0.6×10^{-4} 质量分数的邻二甲苯。

燃烧样品压片, 片直径3 mm, 重约10 mg, 称准至 $1\text{ }\mu\text{g}$, 并修正到真空中的质量。点火线是聚丙烯(PPL)线(燃烧热为-46 119.3 J/g)。弹内放置0.01 g水, 充氧气至4 MPa。量热容器加弹及水称重后, 安装在外套筒内, 放入恒温槽中。启动搅拌器, 热量计加热或冷却至23.7°C。平衡30 min。同时校正加热功率(0.5 W), 设定加热时间(600 s)。测定体系能当量, 始、主、末期观测温度分别为20, 20, 20 min。冷却热量计后立即进行燃烧实验, 燃烧实验始、主、末期温度观测分别为20, 10, 20 min。记录点火前后电压变化。结束实验后, 测量加热器的总电阻, 检查燃烧完全, 检查弹液无酸性。

2 结果与讨论

量热体系的绝热温度升高用自编程序计算。将温度计电阻值转换成温度值后, 根据始期和末期的温度观察值对时间进行线性拟合, 计算热量计的牛顿冷却常数k, 然后固定k值对始/末期温度进行指数拟合, 最后计算体系的绝热温升 ΔT_{ad} 。热量计的始态能当量为 $\epsilon^i = Q_e / \Delta T_{ad}$ 。空弹体系的标准始态能当量 $\epsilon^{si} = \epsilon^i - \Delta\epsilon^i(\text{cont})$, 其中 $\Delta\epsilon^i(\text{cont})$ 为弹中可变部分的热容, 包括样品热容、弹液的热容、氧气的热容和坩埚的热容。

计算中所用的C₆₀样品的密度和物质热容分别为 $1.67\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $0.72\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[6]。C₇₀采用与C₆₀相同的数值。标准态燃烧热的计算由计算机程序处理^[6], 采用1977年原子量表。亨利常数值 $k(\text{CO}_2) = 0.033\text{ 69 mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{MPa}^{-1}$ 和 $\Delta_{sol} U_m(\text{CO}_2, \text{g}) = -(17\ 280 \pm 167)\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 取自文献[6]。典型燃烧实验数据列于表1。燃烧热测定结果列于表2。

表1 典型燃烧实验数据^{a)}

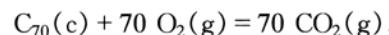
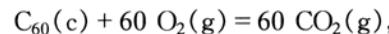
	C ₆₀	C ₇₀
$m(\text{cpd.})/\text{mg}$	7.003	9.070
$m(\text{PPL})/\text{mg}$	0.032 6	0.039 6
$\epsilon^{si}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	423.139	422.804
$\Delta\epsilon^i(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	0.249	0.255
$\Delta T_{ad}/\text{K}$	0.600 06	0.769 37
$\Delta_{sol} U(\text{CO}_2)/\text{J}$	0.014	0.018
$\Delta_{dec} U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	0	0
$\Delta U_z/\text{J}$	0.271	0.364
$\Delta_c U^0(\text{cpd.})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	36 002.4	35 623.6

a) $\Delta_{sol} U(\text{CO}_2)$ 为生成CO₂的溶解热, $\Delta_{dec} U(\text{HNO}_3)$ 为生成HNO₃的分解热, ΔU_z 为Washburn标准态更正, $\Delta_c U^0(\text{cpd.})$ 为样品标准物质燃烧能

表2 C₆₀和C₇₀的标准摩尔燃烧热测定结果

$-\Delta_c U_m^0(\text{C}_{60}, c)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^0(\text{C}_{70}, c)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
25 969.4	29 937.7
25 945.5	29 979.1
25 945.5	29 951.3
25 919.0	29 974.9
25 927.9	29 937.6
$\langle -\Delta_c U_m^0 \rangle/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\langle -\Delta_c U_m^0 \rangle/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
25 947.1	29 956.1
± 8.5	± 8.9

标准摩尔燃烧焓分别对应于在 298.15 K 下列标准态燃烧反应：



采用文献值, $\Delta_f H_m^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[6], 实验和推导的结果列于表 3. 不确定度为平均值总标准偏差的两倍. 溶剂杂质对燃烧能的微小影响可以忽略. C_{60} 样品中微量 C_{70} 对燃烧热的影响可以忽略. C_{70} 样品中少量 C_{60} 对燃烧热的影响约为 -2.6 kJ/mol , 已作了修正. C_{60} 的升华焓更正到 298.15 K 的值取自文献[6]. 298.15 K 下 C_{70} 的升华焓作近似估计: $\Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{C}_{70}) = \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{C}_{60}) \times 70/60$. 不确定度估计为 $\pm 10 \text{ kJ/mol}$.

表 3 C_{60} 和 C_{70} 的实验和推导结果

	$-\Delta_c U_m^0(\text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^0(\text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}} H_m^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^0(\text{g})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C_{60}	$25\ 947 \pm 20$	$25\ 947 \pm 20$	$2\ 336 \pm 20$	228.7 ± 7.3	$2\ 565 \pm 21$
C_{70}	$29\ 953 \pm 22$	$29\ 953 \pm 22$	$2\ 407 \pm 22$	$266.8 \pm (10)$	$2\ 674 \pm (24)$

3 讨论

与文献的各种测定值比较列于表 4. 不确定度为平均值总标准偏差的 2 倍.

表 4 与文献测定结果比较

文献	$-\Delta_c U_m^0(\text{C}_{60}, \text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^0(\text{C}_{70}, \text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
[1]	$25\ 890.8 \pm 11.6$	
[2]	$25\ 881.8 \pm 13.0$	$29\ 914 \pm 16$
[3]	$26\ 032.9 \pm 14.0$	
[4]	$25\ 888.7 \pm 12.1$	
[5]	$25\ 937.0 \pm 32.0$	$30\ 101 \pm 20$
[6]	$25\ 970.2 \pm 9.7$	
[7]	$25\ 965.4 \pm 11.5$	
本文	$25\ 947 \pm 20$	$29\ 953 \pm 22$

从表 4 看出, 我们用微型氧弹测定 C_{60} 结果与用大型氧弹测定结果在误差以内是一致的. 表 5 列出一些实验测定的和计算的 C_{60} 和 C_{70} 的气态生成焓. 其中实验的升华焓统一采用表 3 的值.

富勒烯分子骨架因含有多个五元环和非平面球壳状大 π 键, 分子内有较大的张力能, 及正值的生成焓(石墨选作标准态, 标准生成焓为 0). 为了确定这些分子内的张力能的大小, 我们选择平面六元环芳香稠环大分子作为“无张力”的参考分子, 即单层石墨气态大分子. 对于这类分子的生成焓, 可用下式计算^[10].

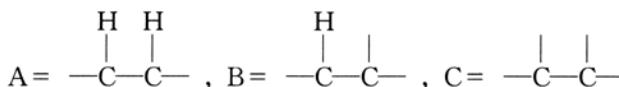
$$\Delta_f H_m^0(\text{C}_a \text{H}_b, \text{g 无张力}) =$$

$$[-n_1 \times E(\text{C}_b-\text{H}) - n_2 \times E(\text{A}) - n_3 \times E(\text{B}) - n_4 \times E(\text{C}) + \\ a \times 170.90 + b \times 52.10] \times 4.184,$$

其中 n_1, n_2, n_3, n_4 分别为分子中含碳氢键和 A, B, C 3 种不同碳碳键结构单元的数目.

表 5 C₆₀ 和 C₇₀ 的生成焓的实验及计算结果比较

文献	$\Delta_f H_m^0(C_{60}, g) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^0(C_{70}, g) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
实验结果		
[1]	2 511 ± 14	
[2]	2 502 ± 17	2 642 ± 20
[3]	2 651 ± 16	
[4]	2 507 ± 16	
[5]	2 556 ± 35	2 822 ± 26
[6]	2 588 ± 12	
[7]	2 584 ± 17	
本文	2 565 ± 21	2 677 ± 24
计算方法		
[8]	MNDO	3 640
[4]	<i>ab initio</i> SCF	2 217
[4]	MMP2	1 197
[8]	AM1	4 072
[4]	<i>ab initio</i> STO-3G	3 012
[4]	<i>ab initio</i> 6-31G* /STO-3G	2 812
[3]	MNDO	2 884
[4]	MM3	2 401
[8]	MM2	2 175
[8]	PM3	3 396
[8]	Group additivity	2 653
[9]	MM3	2 398
[9]	STO-3G/SCF	2 615
本文	Bond energy scheme	2 635



$E(A) = 119.17$, $E(B) = 114.30$, $E(C) = 112.80$, $E(C_6-H) = 100.53$. 由此计算的结果列在表 6 中. Kiyobayashi 等也测定了 corannulene($C_{20}H_{10}$)的燃烧焓和生成焓^[8], 同样我们也计算了它的分子内的张力能.

表 6 C₆₀ 和 C₇₀ 分子内的张力能

	C ₂₀ H ₁₀	C ₆₀	C ₇₀
$\Delta_f H_m^0(g, \text{expt.}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	463.7 ± 10	2 588 ± 12	2 677 ± 24
$\Delta_f H_m^0(g, \text{calc. 无张力}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	279.7	426.8	497.9
分子内张力能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	184 ± 10	2 161.2	2 179.1

Corannulene 分子有一非平面骨架, 中心为一个五元环, 四周稠合 5 个六元环, 正象 C₆₀ 球状骨架的一部分, 因此可作为 C₆₀ 的模型化合物. C₆₀ 分子中有 12 个模型分子的骨架, 其分子的张力能可近似估计为 corannulene 分子张力能的 12 倍, 即 $12 \times (184 \pm 10) \text{ kJ/mol} = (2 208 \pm 120) \text{ kJ/mol}$. 这与表 6 计算的结果, 2 161.2 kJ/mol, 是很一致的. C₇₀ 分子骨架中也

含有 12 个五元环，其椭球壳曲率与 C_{60} 球壳曲率相差不大，因此其分子的张力能也很接近，为 2 179 kJ/mol.

参 考 文 献

- 1 Beckhaus H-D, Ruchardt C, Kao M, et al. The stability of buckminsterfullerene (C_{60}): experimental determination of the heat of formation. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31: 63~64
- 2 Kiyobayashi T, Sakiyama M. Combustion calorimetric studies on C_{60} and C_{70} . *Fullerene Sci Technol*, 1993, 1: 269~273
- 3 Steele W V, Chirico R D, Smith N K, et al. Standard enthalpy of formation of buckminsterfullerene. *J Phys Chem*, 1992, 96: 4 731~4 733
- 4 Diogo H P, da Minas Piedade E M, Dennis T J S, et al. Enthalpies of formation of buckminsterfullerene (C_{60}) and of the parent ions C_{60}^+ , C_{60}^{2+} , C_{60}^{3+} , and C_{60}^- . *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993, 89: 3 541~3 544
- 5 Backhaus H-D, Verevkin S, Ruchardt C, et al. C_{70} is more stable than C_{60} : experimental determination of the heat of formation of C_{70} . *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33: 996~998
- 6 An Xuwu, He Jun, Bi Zheng. Standard molar enthalpies of combustion and formation of C_{60} . *J Chem Thermodynamics*, 1996, 28: 1 115~1 119
- 7 Kolesov V P, Pimenova S M, Pavlovich V K, et al. Enthalpies of combustion and formation of fullerene C_{60} . *J Chem Thermodynamics*, 1996, 28: 1 121~1 125
- 8 Kiyobayashi T, Nagano Y, Sakiyama M, et al. Formation enthalpy of corannulene: microbomb combustion calorimetry. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 3 270~3 271
- 9 Murry R L, Colt J R, Scuseria G E. How accurate are molecular mechanics predictions for fullerenes? A benchmark comparison with Hartree-Fock self-consistent field results. *J Phys Chem*, 1993, 97: 4 954~4 959
- 10 Cox J D, Pilcher G. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. London: Academic Press, 1970. 587