

3. Интеркаляты. Графит. (5 баллов)

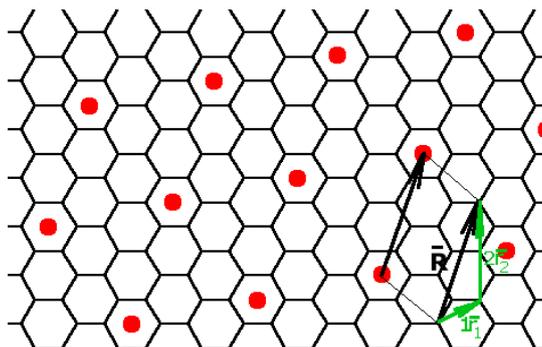


Рис. 1. Порядок взаимного расположения атомов металла относительно листа графита задается вектором $\vec{R} = n\vec{r}_1 + m\vec{r}_2$ (суммой единичных векторов с коэффициентами n и m). Пример $(n, m) = (1, 2)$: результирующий вектор $\vec{R} = 1\vec{r}_1 + 2\vec{r}_2$.

При взаимодействии щелочных металлов с графитом образуются соединения внедрения – интеркаляты, в которых внедренные атомы регулярно расположены между слоями графита. Симметричное расположение атомов металла друг относительно друга и относительно слоя графита задается вектором $\vec{R} = n\vec{r}_1 + m\vec{r}_2$ (см. рис. 1).

1. Выведите общую формулу интеркалятов MeC_x через индексы (n, m) , если атомы металла расположены между всеми слоями графита одинаково. (2,5 балла)

2. Какие значения x и (n, m) соответствуют максимальному теоретическому содержанию металла в MeC_x ? (1 балл)

3. Определите (n, m) для соединений LiC_6 , KC_8 . (1 балл)

4. Выведите формулу интеркалята, если описанное выше внедрение атомов металла происходит через каждые u слоев графита? (0,5 балла)

Ответ:

1. Поскольку внедрение происходит между всеми слоями, то формула, справедливая для одного слоя, будет верна и для всего материала в целом. Рассчитаем соотношение атомов металла и углерода в одном графитовом слое.

1) Запишем выражение для нахождения длины вектора $\vec{R} = n\vec{r}_1 + m\vec{r}_2$:

$$|\vec{R}|^2 = |n\vec{r}_1|^2 + |m\vec{r}_2|^2 - 2|n\vec{r}_1| \cdot |m\vec{r}_2| \cos(120) = 3n^2a^2 + 3m^2a^2 - 2 \cdot 3a^2nm \cdot (-0,5) = 3a^2(n^2 + nm + m^2),$$

где

длина радиус-вектора равна $|\vec{r}_1| = |\vec{r}_2| = 2a \cos(30) = a\sqrt{3}$ (a – длина стороны шестиугольника).

2) Площадь треугольника со стороной $|\vec{R}|$ равна $S = 0,5|\vec{R}|^2 \sin(60)$. На этот треугольник приходится $3/6 = 0,5$ атома металла. Тогда один атом металла приходится на площадь, равную

$$S_{\text{Me}} = S / 0,5 = 2 \cdot S = 2 \cdot 0,5 |\bar{R}|^2 \sin(60) = 3a^2 (n^2 + nm + m^2) \sin(60).$$

3) На шестиугольник площадью $S_6 = 3a^2 \sin(60)$ приходится $6/3 = 2$ атома углерода.

Тогда один атом углерода приходится на площадь, равную

$$S_C = S_6 / 2 = 3a^2 \sin(60) / 2 = 1,5a^2 \sin(60).$$

4) Соотношение атомов металла и углерода в интеркаляте обратнопропорционально соотношению площадей, приходящихся на соответствующий атом:

$$\frac{n_C}{n_{\text{Me}}} = x = \frac{S_{\text{Me}}}{S_C} = \frac{3a^2 (n^2 + nm + m^2) \sin(60)}{1,5a^2 \sin(60)} = 2(n^2 + nm + m^2).$$

Таким образом, общая формула интеркалята: $\text{MeC}_{2(n^2+nm+m^2)}$.

2. Максимальное теоретическое содержание металла в интеркаляте соответствует минимальному значению x . Минимальное четное (так как в общей формуле присутствует множитель 2) значение $x = 2$. Выражение $2(n^2 + nm + m^2) = 2$, справедливо для двух пар индексов: (1, 0) /или, что эквивалентно (0, 1)/, что соответствует расположению атомов металла в центрах всех шестиугольников.

Ответ: MeC_2 , (1, 0) или (0, 1).

3. Для соединения LiC_6 $2(n^2 + nm + m^2) = 6$ и $(n^2 + nm + m^2) = 3$. Последние выражение справедливо только при $n = m = 1$.

Для соединения KC_8 $2(n^2 + nm + m^2) = 8$ и $(n^2 + nm + m^2) = 4$. Последние выражение справедливо только при $n = 0$ или $m = 0$. Тогда, соответственно, второй индекс равен $\sqrt{4} = 2$.

Ответ: LiC_6 (1, 1); KC_8 (2, 0) или (0, 2).

4. Если внедрение металла происходит через каждые y слоев графита, то на один атом металла приходится в y раз больше атомов углерода, чем при внедрении в каждом слое, то

есть $\frac{n_C}{n_{\text{Me}}} = 2y(n^2 + nm + m^2)$ или $\text{MeC}_{2y(n^2+nm+m^2)}$.