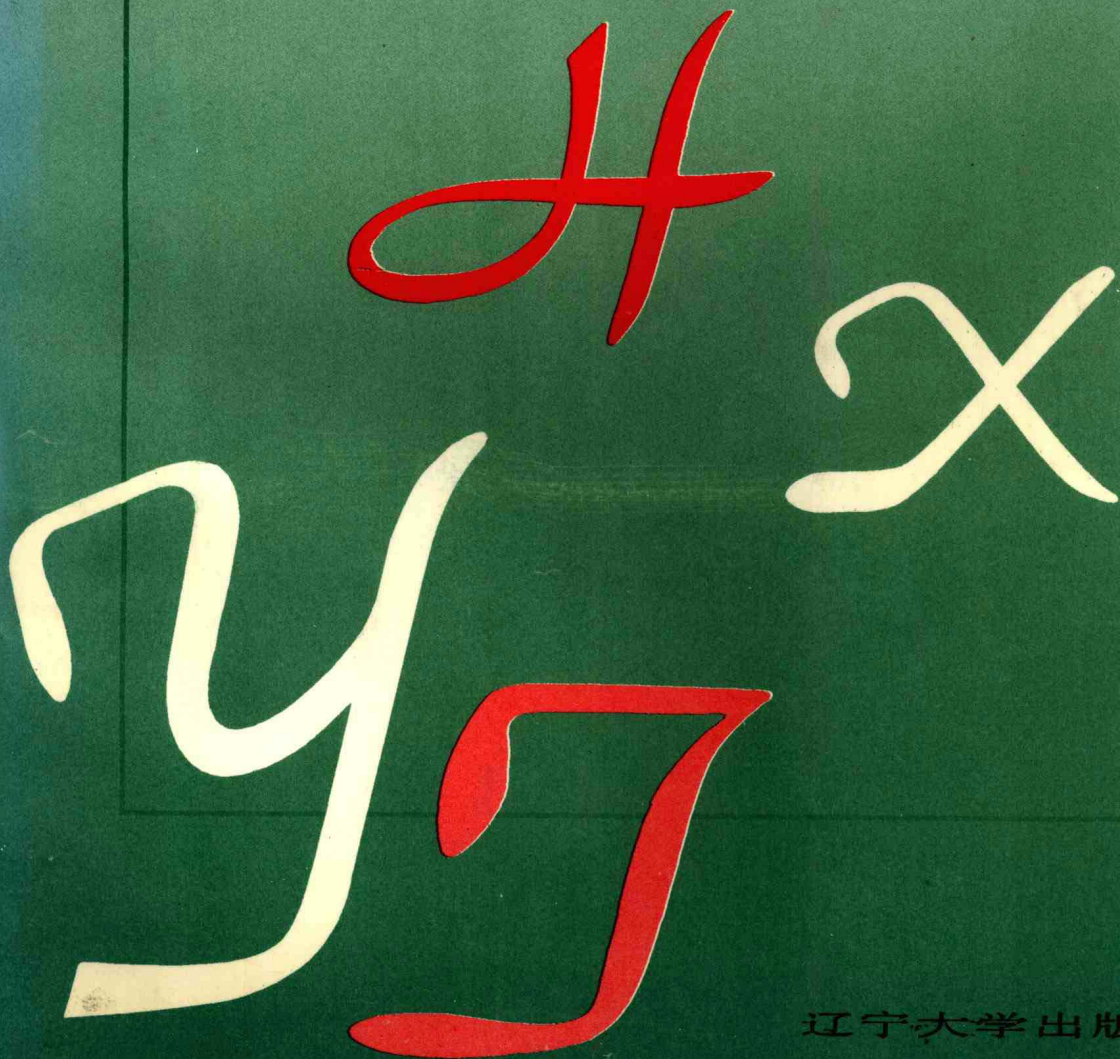


# 一碳化学

YITANHUAXUE

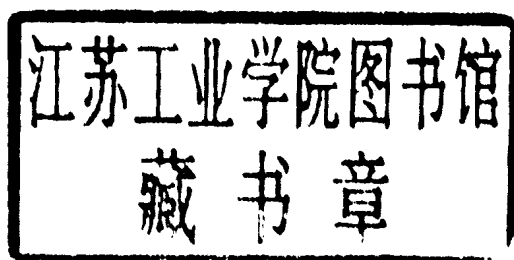
● 刘尚长 张 娜 李郁馥 姜全坤



辽宁大学出版社

# 一 碳 化 学

刘尚长 张 娜 李郁馥 姜全坤



辽 宁 大 学 出 版 社

一 九 九 四 年 · 沈 阳

(辽)新登字第9号

## 一碳化学

刘尚长 张 娜 李郁菡 姜全坤

---

辽宁大学出版社出版发行 (沈阳市崇山中路56号)  
辽宁大学印刷厂印刷

---

开本: 787×1092 1/16 印张: 13.125 字数: 280千  
1994年7月第1版 1994年7月第1次印制  
印数: 1-1000

---

责任编辑: 徐 速 封面设计: 本 忠  
责任校对: 洪 涛

---

ISBN 7-5610-2251-4  
O·104 定价: 12.00元

## 序

根据辩证唯物主义认识论,客观世界事物发展的规律,总是由简单到复杂,由低级到高级,而复杂、高级的事物,又总不是由简单事物、低级事物的机械叠加而成的,而是经过螺旋形上升、发展而来的。一碳化学的形成和发展也是如此。化学是当今众多科学中最活跃的一类学科,一碳化学又是化学学科中具有战略意义的一个分支学科。虽然它的确切定义和完全风貌尚在进一步明朗化、完善化之中,但是却受到人们的日益关注。缘由是,原先主要依赖于石油的“高级”有机化工产品,一跃转为得自简单的含一碳基干的“煤”,合成气等。这不仅是预防石油资源的日益减少,石油加工的巨资耗费,人类环境的严重污染等紧迫的需要,而且可以引起化学工艺技术的重大变革,带来社会和经济的巨大效益。含一碳基干的原料可以说是取之不尽,用之不竭,还可周而复始的生成,一碳化学为人类节约原料和能源、净化环境都起着极重要的作用。

根据编著者的看法,一碳化学是研究一碳基质的化分和化合的化学分支学科,包括一碳的来源、获得,一碳化合物的合成、分离、转化,及其组成和结构,性质与组成和结构之间的关系,以及相互联系规律的理论 and 实验、应用研究等。所以一碳化学研究的对象和领域是十分广泛的,有广义和狭义之分。狭义通常是指“一氧化碳化学”。本书是一种教材性质的基础教科书或参考书,因此从广义的角度上来介绍一碳化学的基本内容,但同时也适当突出了一氧化碳化学的主要内容。后者已有专门书著作了系统的介绍,有兴趣的读者可以参阅。尽管石油资源的日益消耗,石油供应的减少,石油价格的持续上涨,但是人们的急功近利思想,很可能在若干年内,石油仍然是有机化学工业的支柱。若不重视一碳化学的研究和开发,则必将遇到被动,甚至受到打击。正由于这样,有不少有识之士,和有远见的国家和政府,已投入相当大的力量,组织强有力的研究队伍,进行了相当规模的被称为  $C_1$  化学的研究,着重开发从  $CO$  和  $H_2$  制取基本化学产品的新工艺和新方法,无疑将具有潜在的发展前景。

本书是理论和应用兼顾的一碳化学基础教材,内容新颖、系统全面,深刻反映了目前一碳化学最新研究成果和水平,并融汇了本书作者独到研究成果。全书共分五章,包括绪论,介绍了作者对一碳化学所提出的确切定义和研究的范围;一碳化学理论,理论的新特点及指导作用;一氧化碳化学,基础研究特点及发展动态;一碳化学中的催化作用,催化剂的选择和新特点;一碳化合物的应用与开发,对应用与开发作了预示和展望。

本书是为大学化学系化学和应用化学高年级大学生编写的一碳化学选修教材,可供石油、化工及相关专业的学生和科技人员参考。

由于一碳化学是一门崭新的化学分支学科,各方面均不很成熟,正处于进一步明朗化、完善化之中,作者涉猎该领域不深,观点和往人看法不一致,限于篇幅,挂一漏万,书中难免有不当之处,敬请诸方读者和专家指正。

# 目 录

序 .....	1
第一章 绪论 .....	1
§ 1.1 一碳的含义与定义 .....	1
§ 1.2 一碳化学的定义 .....	1
§ 1.3 一碳化学研究的发展小史 .....	1
§ 1.4 一碳化学研究的战略意义 .....	3
§ 1.5 一碳化学研究的发展趋势 .....	4
第二章 一碳化学理论 .....	5
§ 2.1 引言 .....	5
§ 2.2 一碳化学理论要点 .....	5
§ 2.3 原子价理论的要点 .....	5
§ 2.3.1 原子价的电子性 .....	6
§ 2.3.2 能量的重要性 .....	6
§ 2.3.3 能量曲线 .....	7
§ 2.3.4 碳的量子化学 .....	8
§ 2.4 价键理论的要点 .....	10
§ 2.4.1 引言 .....	10
§ 2.4.2 Heitler—London 方法 .....	11
§ 2.4.3 单组态的价键理论 .....	13
§ 2.4.4 多组态的价键理论 .....	14
§ 2.4.5 CO 分子结构及其电子结构 .....	15
§ 2.4.6 CO <sub>2</sub> 分子结构及其电子结构 .....	17
§ 2.4.7 CH <sub>4</sub> 分子结构及其电子结构 .....	17
§ 2.4.8 其它含一碳的分子结构及相关电子结构 .....	19
§ 2.5 分子轨道理论的要点 .....	20
§ 2.5.1 引言 .....	20
§ 2.5.2 双原子分子的电子理论 .....	20
§ 2.5.3 分子轨道 .....	21
§ 2.5.4 LCAO—MO 近似 .....	22
§ 2.5.5 闭壳层分子的 HFR 方程 .....	23

§ 2.5.6	开壳层分子的 HFR 方程	34
§ 2.5.7	MO 的性质	45
§ 2.5.8	多 Slater 行列式波函数的 MO 理论	49
§ 2.5.9	有关 HFR 方程的一些讨论	50
§ 2.5.10	CO 异核双原子分子	52
§ 2.5.11	含一碳的多原子分子	54
§ 2.6	MO 法和 VB 法的等价性	58
§ 2.7	配位场理论的要点	60
§ 2.7.1	过渡元素中的 d 电子	61
§ 2.7.2	晶体场	62
§ 2.7.3	强场和弱场	62
§ 2.7.4	配位场理论	63
§ 2.7.5	$\pi$ 成键的本质	66
§ 2.7.6	$\pi$ 电子配位体	66
§ 2.7.7	CO 配位体	68
§ 2.7.8	CO 和过渡金属配位络合物	70
§ 2.7.9	CO 的配位与活化	73
§ 2.8	表面吸附与拓扑学理论的要点	73
§ 2.8.1	引言	73
§ 2.8.2	表面态和表面位	73
§ 2.8.3	表面态和表面位模型	73
§ 2.8.4	CO 和 CH <sub>4</sub> 在相关金属和氧化物表面上吸附的特征	76
§ 2.9	一碳化学拓扑要点	77
§ 2.9.1	引言	77
§ 2.9.2	拓扑学的基本知识	77
§ 2.9.3	价特征的拓扑结构	77
§ 2.9.4	分子和图	81
§ 2.9.5	图、矩阵和分子	81
§ 2.9.6	拓扑轨道	87
§ 2.9.7	拓扑空间	88
§ 2.9.8	吸附拓扑理论	90
§ 2.9.9	吸附催化拓扑理论	94
§ 2.9.10	CO 催化活化转化的拓扑行为	96
第三章 一碳化学中的催化作用简论		100
§ 3.1	概述	100
§ 3.2	CO 的配位与活化	100
§ 3.2.1	CO 在金属上配位的形式	100

§ 3.2.2	配位的 CO 氢化的反应 .....	102
§ 3.2.3	配位 CO 和亲电试剂的反应 .....	106
§ 3.2.4	利用多中心的活化 .....	107
§ 3.2.5	CO 活化的途径 .....	108
§ 3.2.6	$C_1^-$ 物种的生成 .....	113
§ 3.2.7	CO 还原的不同形式 .....	113
§ 3.3	Fischer-Tropsch 反应机理的进一步研究 .....	115
§ 3.3.1	碳化物机理 .....	116
§ 3.3.2	羧碳烯机理 .....	118
§ 3.3.3	CO 插入机理 .....	119
§ 3.3.4	各种机理简评 .....	121
§ 3.4	本作者提出的新机理 .....	122
§ 3.4.1	引言 .....	122
§ 3.4.2	合成伯醇的新机理 .....	122
§ 3.4.3	与传统的 CO 还原为甲醇的机理比较 .....	122
§ 3.4.4	共吸附复合物 .....	124
§ 3.4.5	吸附作用中的各种协同作用 .....	124
§ 3.5	基于甲醇的合成基础 .....	124
§ 3.5.1	引言 .....	124
§ 3.5.2	机理 .....	126
§ 3.5.3	甲醇同系化机理 .....	126
§ 3.6	氢甲酰化和羧基化机理 .....	128
§ 3.7	CO <sub>2</sub> 的配位与活化 .....	129
§ 3.7.1	引言 .....	129
§ 3.7.2	CO <sub>2</sub> 插入反应机理 .....	129
§ 3.7.3	CO <sub>2</sub> 用于合成的机理 .....	130
§ 3.8	氢氰化作用机理 .....	131
§ 3.8.1	引言 .....	131
§ 3.8.2	HCN 的配位模型 .....	131
§ 3.8.3	HCN 活化方式 .....	132
§ 3.8.4	HCN 应用前景 .....	133
§ 3.9	甲烷化学 .....	135
§ 3.9.1	引言 .....	135
§ 3.9.2	甲烷的活化机理 .....	135
§ 3.9.3	甲烷活化的方式 .....	136
§ 3.9.4	烷烃的金属酶活化 .....	137
第四章	一氧化碳化学 .....	141
§ 4.1	引言 .....	141

§ 4.2	氢甲酰化机理 .....	141
§ 4.3	机理的最新解释 .....	142
§ 4.4	动力学 .....	144
§ 4.5	反应条件解析 .....	144
§ 4.5.1	温度 .....	144
§ 4.5.2	改性催化剂 .....	145
§ 4.5.3	总压力 .....	145
§ 4.5.4	特殊结构化合物的氢甲酰化 .....	146
§ 4.6	醇的同系化反应 .....	147
§ 4.6.1	引言 .....	147
§ 4.6.2	反应机理 .....	148
§ 4.6.3	反应条件解析 .....	148
§ 4.6.4	特殊结构物质的同系化反应 .....	148
§ 4.6.5	同系化反应的未来展望 .....	149
§ 4.7	一氧化碳加氢 .....	150
§ 4.7.1	引言 .....	150
§ 4.7.2	甲醇的合成 .....	150
§ 4.7.3	乙二醇的合成 .....	152
§ 4.7.4	甲烷的合成 .....	153
§ 4.7.5	Fischer-Tropsch 法合成烃 .....	156
§ 4.7.6	基于 CO 的闭环反应 .....	159
第五章 一碳化合物的应用与开发 .....		162
§ 5.1	引言 .....	162
§ 5.2	取自煤的合成气的生产 .....	162
§ 5.2.1	煤气化方法 .....	162
§ 5.2.2	取自劣质煤碳的取代天然气(SNG) .....	164
§ 5.2.3	用于生产加工燃料的煤液化气化法 .....	165
§ 5.2.4	煤碳化制备液体燃料油和气态烃 .....	166
§ 5.3	甲烷化方法 .....	168
§ 5.3.1	综合特性分析 .....	169
§ 5.4	合成甲烷和低级烷烃的催化剂 .....	170
§ 5.4.1	甲烷化催化剂 .....	170
§ 5.4.2	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> 烃的合成 .....	172
§ 5.4.3	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> 烃的合成 .....	174
§ 5.4.4	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> 烃的合成 .....	176
§ 5.4.5	催化剂的回收和再生 .....	178
§ 5.5	Fischer-Tropsch 方法中特殊分子筛催化剂 .....	178



§ 5.5.1	概述 .....	178
§ 5.5.2	Sasol Synthol 方法的改进 .....	180
§ 5.5.3	得自合成气的汽油 .....	180
§ 5.5.4	合成气转化为富芳烃内含物 .....	180
§ 5.5.5	其它方法 .....	182
§ 5.6	<b>甲醇和乙醇的合成</b> .....	182
§ 5.6.1	催化剂述评 .....	182
§ 5.6.2	甲醇生产概述 .....	185
§ 5.6.3	乙醇生产概述 .....	185
§ 5.6.4	醇混合物 .....	185
§ 5.7	<b>烯炔和醛生产</b> .....	186
§ 5.7.1	烯炔制备 .....	186
§ 5.7.2	醛合成 .....	186
§ 5.8	<b>多羟基醇的合成</b> .....	190
§ 5.8.1	乙二醇的制备 .....	190
§ 5.8.2	催化剂工艺 .....	191
§ 5.9	<b>其它产品</b> .....	192
§ 5.9.1	双碳原子氧化烃 .....	192
§ 5.9.2	其它产品 .....	192
§ 5.10	<b>取代天然气的合成及其它合成气方法</b> .....	194
§ 5.10.1	取代天然气的合成 .....	194
§ 5.10.2	代用管道气的生产 .....	195
§ 5.10.3	其它方法 .....	196
§ 5.11	<b>一碳化学未来的展望</b> .....	197

# 第一章 绪 论

## § 1.1 一碳的含义与定义

严格而精确地讲,一碳的含义就是指单个的碳原子,然而用肉眼是看不到碳原子大小的,通常是指单质碳元素,指只含单质碳元素,或单个碳原子组成的碳化物统定义为一碳,有人叫做  $C_1$ 。碳以单质及化合物形式广泛地存在于自然界,前者如煤、天然石墨、金刚石等;后者如石油、甲烷、一氧化碳、二氧化碳,以及许多有机、无机碳的化合物等超过二百多万种。相对地说,含一碳的化合物就少得多,但是和单质碳综合一起,其总数量还是占绝对多数的,况且它们还可以“周而复始”的形成而得到。所以一碳的利用和开发是带有战略意义的重大研究课题和长远发展方向。

## § 1.2 一碳化学的定义

一碳化学(有的叫做碳 1( $C_1$ )化学)的定义,至今尚没有确切的定论,有的就描述成一氧化碳化学的同义语,有的把拟定研究  $C_1$  结构单元,如  $CO/H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_3OH$ ,  $CO_2$  和  $HCN$  的范围称之为  $C_1$  化学。笔者觉得,尚没有抓住一碳化学定义的实质,所称的  $C_1$  化学不够准确,不够科学,势必影响一碳化学自身的发展。为此,我们提出了新的见解:一碳化学是研究一碳基质的化分和化合的化学分支学科,包括一碳的来源,获得,一碳化合物的合成、分离、转化,及其组成和结构、性质与组成和结构之间的关系,以及相互联系规律的理论 and 实验、应用研究等。这样不但包括有机一碳化合物也包括无机一碳化合物为起始的原料化学。所以,一碳化学研究的对象和领域是十分广泛的。一碳化学是一门崭新学科,是具有学术性,工业性,高科技性,乃至社会性的重要学科,愈益受到人们的极大重视,今后会有惊人的发展。

## § 1.3 一碳化学研究的发展小史

从碳元素的发现和发展简史可以知道,碳是人们最早发现和利用的一个元素。实际人类自发利用碳作为燃料,或加固材料之用,可以追溯到一百七十多万年之前。但是人们自觉的科学的利用碳,如煤化学化工,还是自本世纪初以来,而现在和将来则建立在更高层次和水平上来利用和开发一碳资源,进行深入的一碳化学研究,必将开辟一碳化学研究的新局面。表 1—1 列出了近一个世纪以来具有代表性的一碳化学研究的重要成果。我国也相应取得举世瞩目的成就,该表 1—1 没有依次列入,拟专门列表补遗。

表 1-1

一碳化学研究的重要成果

年代	名称和主要化学反应	催化剂形态	来源
1900	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Ni Ag-浮石	Tollens 和 Loew
1920	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 由水煤气合成“石油”	ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe, Co, Ni	BASF (1913); (1923) Fischer-Tropsch (1926)
1940	甲醛和合成气作用合成乙二醇		Du Pont(1940) (1948)
1950	甲醇羰基化合成乙酸	均相 Co	BASF (五十年代后期)
1960	甲醇羰基化合成乙酸	Rh	1968 Pauli & Roth
1970	低压合成甲醇 甲醇羰基化合成乙酸	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 均相 Rh	ICI 公司 Monsanto 公司 (1975)
1980	由甲醇合成汽油 由水煤气经乙酸甲酯羰基化合成 乙酐 煤的催化液化 煤的气化 由合成气催化合成甲醇, 常温 常压	分子筛 均相 Pt, Rh Co, Mo, 一硫化 物 主族元素的盐类 Ru, Ru-Co 系	Mobil 公司 Halcon 公司(预测) H-Coal 法 EDS 法 Lurgi 法等 刘尚长等(1988)
1990	由水煤气经乙酸甲酯羰基化合 成乙酸乙烯 由水煤气合成乙二醇	均相 Ru, Pd 均相 Rh	Halcon 公司 Union-Carbide 公 司

热衷于—碳化学开发研究,日本是最为积极者之一。他们通过政府、企业公司、高校院所,乃至个人等多层次,多渠道资助,极力开展—碳化学研究与开发。70年代末期,日本通商

产业省工业技术院制定了“C<sub>1</sub> 化学的研究开发”作为 1980 年度的大型规划,该计划试图向政府开展宣传战,提高国家政府对一碳化学研究重要性的认识,增强紧迫感。该计划着重以各种化学产品为主要对象,大力开展研究开发工作。

计划申述理由时提示说,西德是有利用煤炭传统的国家,1960 年起,南非是紧随西德,采用西德用煤技术的国家。1975 年美 Monsanto 化学公司已开发了甲醇法制乙酸,而美国 UCC 公司更早就公布了有关的研究成果。这些刺激了日本。从此日本一碳化学研究有了新转机,他们正是有了这个规划,使日本的一碳化学研究处于领先美国和欧洲的地位,他们的最终目的确立用重质油,煤及天然气等得到的 CO/H<sub>2</sub> 混合气和甲醇作原料,经济地合成含氧化物(如乙二醇、乙醇、乙酸、甘油等)、烃类(烯烃、烷烃等)基础化工产品。着重解决气源的建立、各组成的分离、精制技术、如隔膜分离方式技术,催化剂优选、开发技术及相应的理论研究等。他们用了近十年的时间,一碳化学研究已有初步的规模,并有了他们自己的体系,他们每年发表了大量的研究论文和述评。由于保密性很强,涉及一碳化学开发的核心技术,仍然了解不多。

从 70 年代以来,我国也十分重视一碳化学研究,也搞出了一批重要研究成果,如山东胜利化工厂引进的 Du Pont 的低压合成甲醇、丙醛、丁醛、长链醛合成等。我国已有许多单位开展了一碳化学的研究与开发工作。如中国科学院成都有机化学研究所,长春应化所,大连化物所、兰州化物所、北京化工研究院,山西煤炭化学研究所,四川大学化学系,华东化工学院,辽宁大学化学系等。辽宁大学化学系在研究常温常压下由合成气制甲醇、丁、辛醇的新方法中很有特色,所得到的高技术指标尚未见有人报道。

## § 1.4 一碳化学研究的战略意义

一碳化学研究的重要意义和一碳的利用与开发是分不开的,而一碳化学的研究与发展又指导和促进一碳的利用,开发和发展,引起石油化学工业,有机化学工业的技术革命,具有重大的战略意义。

石油化学工业的起源可以追溯到本世纪二十年代,首先由工业规模从石油精炼的副产物乙烯和丙烯中制得简单的有机化学产品,如乙醇和异丙醇,从此,以低级烯烃和芳烃为打开宝库的钥匙,基于石油的石油化学工业,获得飞速的发展,成为今天强大的工业体系。由石油和天然气烃制得的大量产品,从塑料到药物,民用到军需产品等,成为现代社会不可缺少的一大源泉。然而,就在人们预示未来工业增长速度以指数曲线上升的工业黄金时期——五十年代和六十年代的时候,70 年代初出现了两种未来的发展观,对原来过于简单化和乐观派的未来发展观提出了挑战。第一个观点强调了有限的自然,矿物燃料资源的不可再生的限制;第二个观点强调极度依赖单一原料的能源和化学产品的危机性。

由于这两个发展观的挑战和刺激,转向探索另外的能源和原料的资源,面向煤,油页岩、焦油沙、生物基质等。当然,一个新鲜的观点,正确与否,是需要谨慎验证的。不同的人是有不同的看法的。不同的国家有不同的天然资源,将会以不同的方式来合理地正确地分析和处理这两种发展观。从长远的发展的战略观看,上面二种发展观还是颇有道理的,能源和化工原料经由煤→石油(天然气)→煤的变化规律符合自然规律的。

由于世界政治格局的变化,经济秩序的紊乱,海湾战争的影响,石油供求很紧张,原油价格不断上涨,若使能源及化工原料资源取得经济上的相对稳定(资本主义世界的激烈竞争持久稳定是不可能的!)变革生产体系就显得日益重要。急速建立以一碳的碳源,除了上面述及的天然一碳源外,还包括厂矿排出的,人工制造的 $\text{CO}$ , $\text{CO}+\text{H}_2$ , $\text{CO}_2$ ,以及由这些气体转化的甲醇,甲醛等汇集的原料形成的一碳化学工业技术,显然,一碳化学的研究是急中之急了。没有高水平的一碳化学研究成果,想建立高水平的一碳化学工业技术是不可能的。

一碳化学研究的焦点,各国竞争的关节点是研制和开发性能优良的工业催化剂,谁最先掌握和控制先进的一碳化学工业催化剂,谁就掌握了发展一碳化学的主动权,谁就是得胜者。目前,直至整个90年代,一碳化学研究一定非常活跃,并有惊人的发展和重大突破,人们正在极力抢占这个制高点。

### § 1.5 一碳化学研究的发展趋势

从战术上讲,一碳化学研究从70年代初就开始了,近二十年来取得了许多重要进展,在§ 1.3节已作了简述;但是从战略上讲,一碳化学研究刚刚起步,还没有根本性的突破。必须继续深入研究,确立原料制造的理论和技术,生成物分离和精制理论和技术,一碳化学工业催化剂的开发与制造理论与技术等。今后继续研究以 $\text{CO}$ 为代表的化学吸附和活化的量子化学,一碳气液态化合物和单晶金属表面的相互作用,在单晶上的催化活化,反应选择性,活化和中间物稳定化中载体和促进剂的作用,进一步发展 Fischer-Tropsch 反应催化剂,双金属催化剂,Rh系,Ru系及 ZSM 系分子筛,杂多酸、Ti、Mn、Zr 系超导体系等催化剂,醇合成新路线,特殊化学产品生产的工业化应用;以煤为主体的直接气化,液化、直至直接合成经典的和非传统的新化学产品的理论和技术等,一碳化学研究今后一定出现振奋人心的新奇迹。一碳化学工业一定会出现新的局面。

## 第二章 一碳化学理论

### § 2.1 引言

是凡能够称为自成体系的任何一门独立学科,都应该有反映其自身特点和规律,并能指导其发展的理论。一碳化学尚处于不断完善和成熟中,其理论更比应用薄弱,缺乏系统性和高度概括性,尚属于化学科学中待填补的一个“空白领域”。在一定程度上制约了一碳化学的发展。本章主要介绍有关作者和本书作者在研究一碳化学过程中所提出的理论要点,为致力于一碳化学研究的读者提供一个有益的线索。

### § 2.2 一碳化学理论要点

虽然统一的一碳化学理论尚没有形成,但是对某些有关一碳化学反应机理及其解释,已有人作了探讨,分析综合起来,我们概括为价键理论,分子轨道理论,化学拓扑理论及微观和宏观反应动力学理论。下面分别作简要的介绍,为了讨论方便,先介绍原子价理论的要点。

### § 2.3 原子价理论的要点

在近十多年来,在分子水平上研究化学反应的前沿问题已有了突破性的进展,给一碳化学理论注入了新的活力,要揭示一碳化学的奥秘,就得很好了解“一碳”的本质和结构,一碳如何神奇般的化分和化合的?这就需要了解一碳形成其它分子的基本原理及相关分子结构。我们必然要提出:

一、必须明确说明为什么会存在碳元素和含一碳分子,例如,为什么一个碳原子和一个氧原子形成一个稳定的 CO 分子化合物,而一个碳原子则未发现和一个 He 原子形成 CHe 分子?

二、为什么原子以一定的比例形成化合物?即按一定原子价形成化合物,例如 CO 和 CO<sub>2</sub>,既要解释化合价的饱和性,又要解释化合价的可变性,以及这种可变性与一个原子在周期表中所在位置的关系。

三、一个完整的原子价理论应当能解释分子的立体化学。例如,为什么 CH<sub>4</sub> 中的 H—C—H 角都为 109°28' 数值,CH<sub>4</sub> 成四面体,而 CHCl<sub>3</sub> 中相应的 Cl—C—Cl 角都增加,约为 110.5°? 为什么 CO<sub>2</sub> 是直线性的,而 H<sub>2</sub>O 是 V 形的?

原子价理论就是要对以上所述的一碳化学三个基本方面作出统一的解释。借用原子价理论说明一个碳原子是否有能力与另一个原子或基团相连接,究竟能同几个这样的原子,以什么样的几何分布相连接?以及连接键的本质和性质、形状及各个特点是什么?等等。

### § 2.3.1 原子价的电子性

不论是原子价的经典电子理论,还是现代量子理论,都涉及核外的电子分布。前者只是简单化、经验化、机械化,在有限制的条件下,能说明一些原子化合的实验事实,偏离客观的情况太多了;后者准确性、科学性、广泛性、反映原子化合的客观事实优越得多了。虽然目前描述原子价的理论不尽令人满意,因为化学键理论还在发展中,化学键的概念还在争论中,单用原子核外电子的分布就能解决原子价的真实性或者本质问题,并不是“毫无疑问”的。但是,无可置疑,电子对原子价的贡献是举足轻重的。在一定意义上说,原子价的电子性是合理的,但要同经典的静态和动态的几何模型相区别,从波粒二象性的微观电子行为来建立分子结构和性质的全新原子价理论。

应用经典的原子价电子理论是无法解释  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_x\text{O}_y$  等分子键和结构的,但用原子价的量子理论则可一一地得到圆满的解释。

### § 2.3.2 能量的重要性

广义地说,两个原子相互接近结合成一个分子时总能量有所降低,否则就构成不了一个相对长的稳定的分子。通常一个分子的总能量是由各种形式的电子能(如电子的动能、电子间相互作用势能,电子和核相互作用的势能),原子核之间作用的势能、振动能、转动能及整体分子的平动能组成。一般分子的振动能、转动能和平动能在总能量中所占的分量是很小的,因此总能量就指电子能和核间的 Coulomb 排斥能之和,有时为了简便起见,就把这两个能量之和称为总电子能,即不包含原子核运动时的总能量。因此“电子能”在决定分子结构中起了主要作用。例如碳和氧形成的  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  聚集体,而难以形成稳定的  $\text{C}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_3$  氧化物,因为后两个化合物的电子能分别比  $\text{CO}$  和  $\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}$  的电子能之和大。又如甲烷分子中  $\text{HCH}$  角为  $109^\circ 28'$ , 四个  $\text{CH}$  键的每个键长为  $0.109\text{nm}$ , 这时分子的内几何坐标为使分子能量最低。所以,一个成功的原子价理论就应能够说明电子能如何依赖于原子核的位置,并能预测平衡几何构型和分子发生畸变时能量如何变化的。从原子价理论推测得到分子各种变形的适应能力,用于计算分子简正振动所需要的全部资料。从而可以有效地讨论分子红外和 Raman 光谱(如特征频率决定于振动力常数),转动的精细结构(由转动惯量,进而由原子核位置所决定的),以及其它依赖于分子几何构型的各种效应等。

在讨论分子的形成和解离时,经常注意的是能量差,而且是两个很大数量之间的微小差值,有时必须考虑原子核的运动。分子的总电子能与其组成原子的能量差就称为分子的电子结合能。因为原子核的运动是永远存在的,若考虑核运动,分子的电子结合能与实验观测到的离解能就不同了。需要考虑三个因素,即零点振动能,平动能和整体分子的转动能。对于大的多原子分子,零点振动能的总值近似等于破坏一个键所需的能量,对于一个双原子分子这个比值通常只有  $1/10$  到  $1/20$  的数量级;对于原本分子和每个分离的碎片,平动能都等于  $3/2kT$ ;除了非常接近  $0\text{K}$  外,非线性体系的转动能为  $3/2kT$ ,线性体系的是  $kT$ 。双原子分子的离解能可以称为键能。由于上述三种效应,此键能与温度稍稍有关,电子结合能并不是这样,就多原子分子来说,也可以说任何一个键的离解能,因为这种能量表示此键处把分子分离成两个碎片所需要能量。然而,由于分离后的两块碎片伴随相当大的电子重排可收回很多能量,所以一个分子的总离解能通常不等于每个键的离解能之

和。

注意键能的表示条件,通常键能是从校准到 1atm 常压和 25°C 下的反应热推算出来的。这些反应热是由热焓  $H=U+PV$  的改变,而非内能  $U$  的改变表示的,若离解时发生体积的改变,则对  $PV$  项加以校正。若所有的值都外推到绝对零度,则对分子原来的电子结合能的各种校正就不必要了。况且通常难以做到精确的校正,即使做到了,也不会对键能引起明显的改变。由此,文献中给出的都是标准温度和压力下的键能,因而不是严格的键能! 在非常精确的数值计算工作中,必须注意区别开能量和热焓。只注意电子结合能,就不必拘泥上述的区别。

以  $H_2$  为典型示例,考察各能量的相对重要性,见表 2.2—1。

表 2.2—1  $H_2$  的某些能量值

能量名称	能量值, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
总电子能	3098.3
两个原子的电子能	2642.6
电子结合能	458.1
零点振动能	25.9
转动能	2.5
平动能	3.8
PV 的校正	2.1
键能	435.1

由表 2.2—1 看出两个特点,转动、平动和  $PV$  项的校正值是小的,零点振动能的校正更为重要;电子结合能只是总电子能的一小部分,约为 1/7。甲烷的比值不大于 1/38。若要对结合能计算得比较精确,则必须能够对其它形式能量,如分子的电子能和各个分离原子的总电子能等计算得更加精确,不过这不会对原子价理论产生根本的影响,但是在对结合能施以从头计算时还是加上了极其严格的限制条件。

由于结合能是两个较大数量之间的小差数值,一定会料到它对成键的原子很敏感。事实上,键能的专一性是多数其它类型的“力”不可比拟的,这种专一性已和电子行为的细微差别联系起来。

键能的专一性很有意思,如  $HF$  为什么能形成双原子分子中最强的单键? 为什么相差不大的  $P-P$  单键和  $N-N$  单键键能(分别为 200 和 167  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),两者的原子结构也很相似,磷能形成一个稳定的四面体分子  $P_4$ ,而氮却不能? 为什么“惰性气体”原子如  $Ne$ ,  $Xe$ ,  $Kr$ ... 也能形成稳定的分子如  $XeF_2$ 、 $KrF_2$  等,其键能相应为 200 和 200  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从表面上看,成键只决定于原子的特殊配对或者化合物的特殊几何构型,而与各原子的内在性质无关,实际应该与各原子的本性有关。完全成功的原子价理论必须能解释所有这样的特性。

### § 2.3.3 能量曲线

一个分子中的能量关系可用一条能量曲线描述,因此描述分子能量关系的能量曲线叫做能量曲线。如图 2.2—1 所示。这是一个典型的双原子分子  $AB$  的势能曲线,该图是上



述总电子能  $E_{AB}(R)$  变为势能时绘出的。R 很大时,总电子能就变成分离原子 A 和 B 的电子能之和,即  $E_{AB} \rightarrow E_A + E_B$ 。两个原子相互接近,  $E_{AB}$  在  $R=R_e$  处出现了极小值,此  $R_e$  叫做稳定分子 AB 的平衡核间距离,核间距离小于  $R_e$  时能量曲线开始上升,就是说带正电原

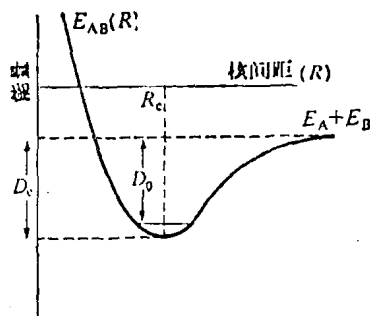


图 2.2-1 双原子分子能量曲线图

子核的强相互排斥,大于电子所产生的任何成键作用。上面“2.3.3”中所讨论的能量关系在图中完全反映出来。曲线的极小值附近近似抛物线形,原子核的振动能用一条水平线来表示。若没有振动,把原子核分离至无穷远所需要的能量就是电子结合能  $D_e$ ,当有振动时,就得真正的离解能  $D_0$ 。在经典物理学中,经常在能量曲线中画一系列能级来表示各分立的数值。量子力学表征不连续的能级称之为“量子化”。真正的离解能是定义为处于最低振动能级 ( $E_1$ ) 的分子离解成原子所需要的能量,有时很不严格的用在  $D_e$  上。

原子价理论的一个主要任务,应能预测一个给定分子势能曲线的确切形状。根据经验,这样的曲线常常符合 Morse 公式。令  $E(R) = E_{AB}(R) - (E_A + E_B)$ , 则 Morse 曲线为

$$E(R) = D_e [\exp\{-2a(R - R_e)\} - 2\exp\{-a(R - R_e)\}] \quad (2.2-1)$$

式中  $a$  是可调节经验参数。显然,  $R=R_e$  时有极小值,其数值为  $-D_e$ , 因为

$$\left. \frac{dE(R)}{dR} \right|_{R=R_e} = D_e [-2a \exp\{-2a(R - R_e)\} + 2a \exp\{-a(R - R_e)\}] = 0 \quad (2.2-2)$$

$$\frac{d^2E(R)}{dR^2} = 2Dea > 0 \quad (2.2-3)$$

所以其能量的负值  $D_e$  便是结合能。邻近极小值时

$$E(R) = -D_e + Dea^2(R - R_e)^2 + \dots \quad (2.2-4)$$

这是抛物线,极小值也为  $E = -D_e$ 。

对于多原子分子,其势能曲线图定义为势能面,因为  $E$  由几个独立变量,如键长和键角所决定。势能面在一碳化学反应理论中是非常重要的。

#### § 2.3.4 碳的量子化学

应用量子化学方法从微观的分子水平上研究一碳化学的本质,叫做碳的量子化学。碳的量子化学是个很大的课题,本章介绍的内容均属于此范畴,不可能面面俱到。主要侧重  $CO$ 、 $CH_4$  吸附和活化的量子化学,氢甲酰化, F-T 反应量子化学处理等。