

另外硫原子还发生 pd^2 杂化, pd^2 杂化轨道中的 3 个未成对电子再与 3 个氧原子的各自剩余的 1 个未成对电子形成垂直于分子平面的大 π 键 π_4^6 。由于 SO_3 分子中不存在孤电子对, 所以 SO_3 构型为平面三角形, $\angle OSO = 120^\circ$ 。硫氧键键长为 143 pm, 比硫氧单键 155 pm 短, 所以 SO_3 中的硫氧键也具有双键特征。其点式空间构型如图 4 所示。

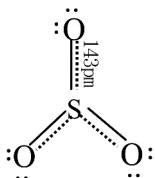


图 4

7. H_2SO_4

H_2SO_4 为中学常见的二元强酸。分子中硫原子采取 sp^3 杂化, 两个 sp^3 杂化轨道的未成对电子与 2 个氧原子(羟基中的氧原子)的未成对电子各形成 1 个 σ 键; 另外两个氧原子一方面接受硫原子提供的电子对分别形成 2 个 σ 配键, 同时 2 个氧原子又各自提供 1 对孤电子对给硫原子的空 3d 轨道形成 2 个附加的(d-p) π 反馈配键。其点式空间构型如图 5 所示。

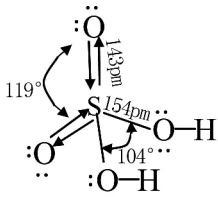


图 5

从硫酸分子的点式结构看, 它的空间构型为四面体。硫原子共形成了 4 个 σ 键和 2 个反馈 π 键。在硫酸分子中, 硫氧键有两类, 一类为硫氧双键, 键长为 143 pm; 一类为硫氧单键, 键长为 154 pm; 键角也有两种, 分别为 119° 和 104° 。

8. H_3PO_4

H_3PO_4 为三元中强酸。其分子由 1 个单一的磷氧四面体构成。其点式空间构型如图 6 所示。

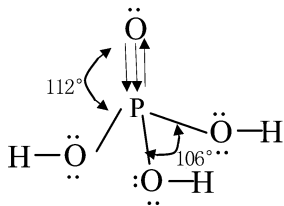


图 6

由图 6 可知, 磷酸分子中的磷采取 sp^3 杂化, 3 个杂化轨道与氧原子(3 个羟基中的氧原子)之间形成 3 个 σ 键, 另外磷原子提供 1 对孤电子对给氧原子的 2p 空轨道形成 1 个 σ 配键, 同时磷原子的空轨道又接受氧原子提供的 2 对孤电子对形

成 2 个反馈(d-p) π 配键, 所以磷原子与非羟基氧原子之间形成了磷氧多重键: $P \leftrightarrow O$ 。但是从键能的大小看, 该键并不具备叁键性质, 而属于双键范畴。其中 P-O 的键长为 157 pm, P=O 键长为 152 pm。 $\angle (HO)P(OH) = 106^\circ$, $\angle OP(OH) = 112^\circ$ 。

9. HNO_3

硝酸为中学常见的氧化性酸。其氮原子的 3 个 sp^2 杂化轨道分别与 3 个氧原子形成 3 个 σ 键, 呈平面三角形分布。氮原子 π 轨道上的 1 对电子则与 2 个非羟基氧原子的未成对电子形成一个 3 中心 4 电子的定域 π 键 π_3^4 。这样使得硝酸中的氮原子的表观氧化数为 +5。硝酸分子内除了共价键外还可以形成氢键。其点式空间结构见图 7 所示。

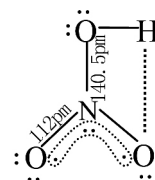


图 7

1 个硝酸分子中含有 2 个 N=O 键、1 个 N-O 键、1 个 O-H 键、1 个氢键。其中 N=O 键长为 122 pm, N-O 键长为 140.5 pm, O-H 键长为 96 pm。分子内各夹角分别为: $\angle (HO)NO = 114^\circ$, $\angle ONO = 130^\circ$, $\angle HON = 90^\circ$ 。

10. NO_3^-

当硝酸被中和产生 NO_3^- 时, 硝酸根中的氮原子除以 sp^2 杂化轨道与 3 个氧原子分别形成 3 个 σ 键外, 还与这些氧原子之间形成 1 个 4 中心 6 电子的大 π 键 π_4^6 , 所以 NO_3^- 的空间构型为平面三角形, 其点式空间结构如图 8 所示。

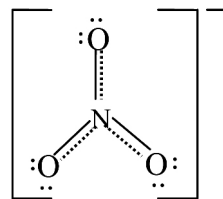


图 8

NO_3^- 中 3 个氮氧键长均相等, 为 121 pm, $\angle ONO = 120^\circ$ 。硝酸根的这种结构使得硝酸盐在正常状况下有足够的稳定性。

(收稿日期: 2014-12-15)