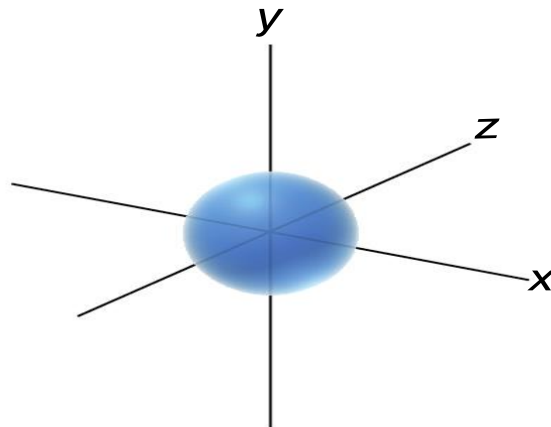


# Ατομικά Τροχιακά

- Τη δεκαετία του 1920, η Κβαντομηχανική θεμελιώθηκε ως η θεωρία εξήγησης των κυματικών ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων.
- 1924, Louis de Broglie: Τα ηλεκτρόνια παρουσιάζουν ιδιότητες κύματος.
- 1926, E. Schrodinger, W. Heisenberg, P. Dirac: Πρότειναν μαθηματική περιγραφή του ηλεκτρονίου με βάση τις ιδιότητες κύματος (**ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ**).
- Η λύση των κυματικών εξισώσεων των ηλεκτρονίων μας παρέχει οπτικές απεικονίσεις που καλούνται τροχιακά



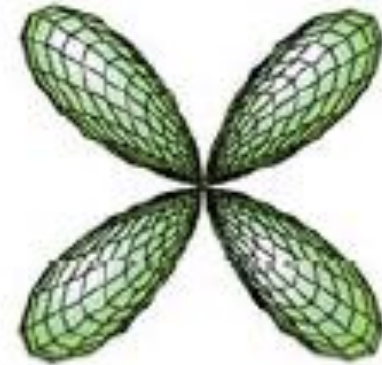
- Ο τύπος του τροχιακού μπορεί να αναγνωριστεί από το σχήμα του
- Το τροχιακό είναι μία περιοχή του χώρου όπου υπάρχει μία εκτιμώμενη πιθανότητα της τάξης του 90% να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Η απομένουσα πιθανότητα 10% ελαττώνεται αυξανόμενης της απόστασης από τον πυρήνα



Τροχιακό s

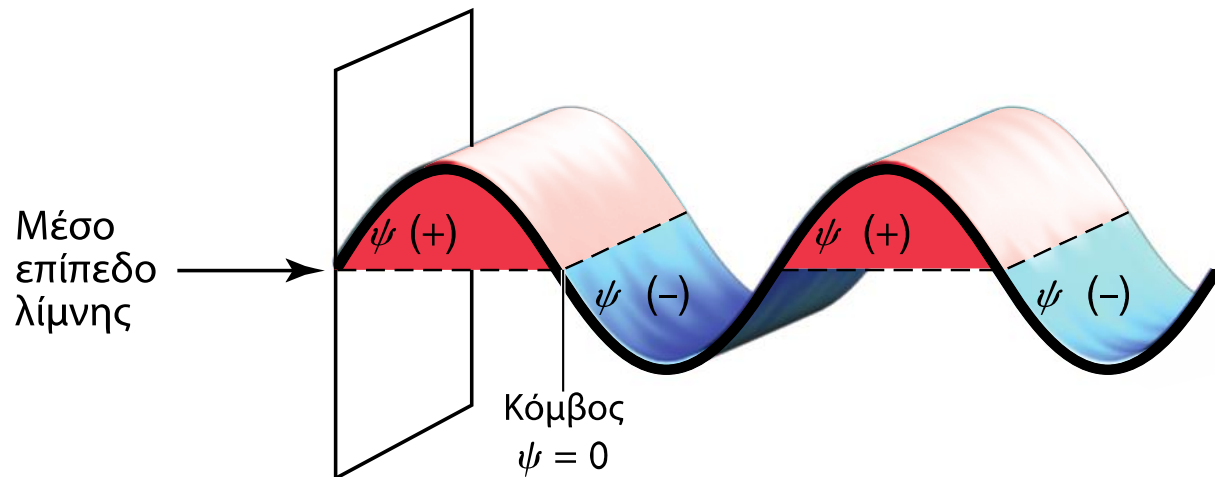


Τροχιακό p

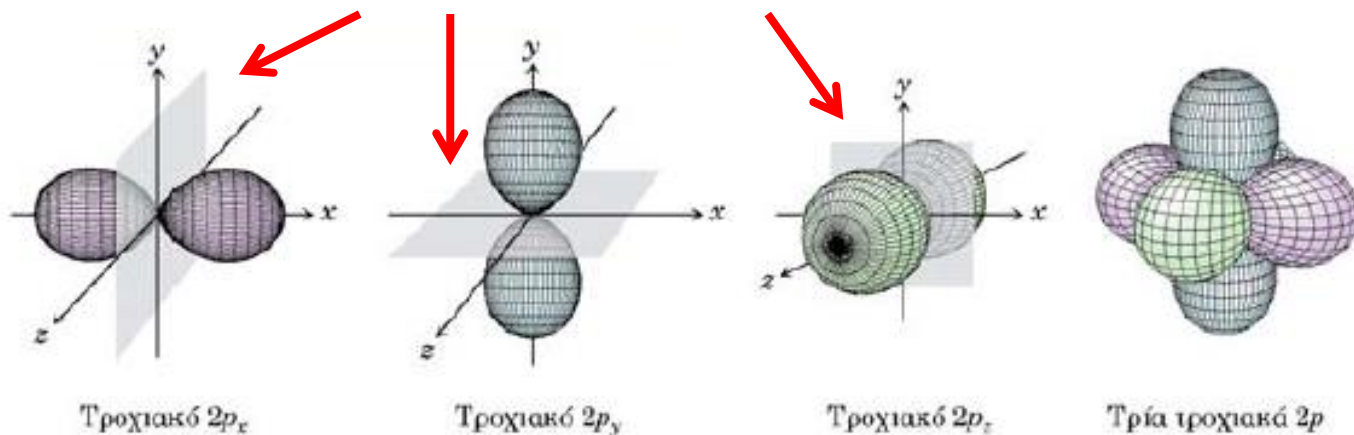


Τροχιακό d

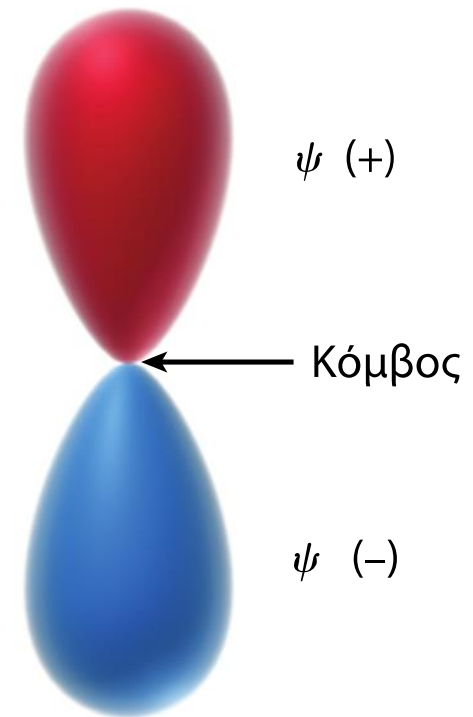
Όπως το κύμα σε μία λίμνη, η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου μπορεί να είναι (+), (-), ή ΜΗΔΕΝ.



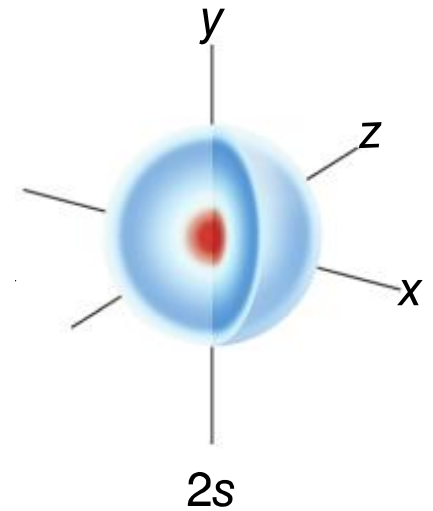
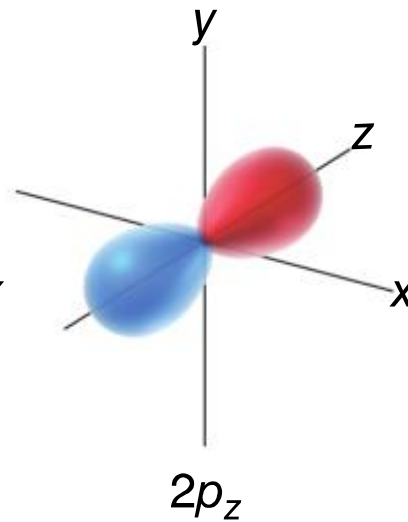
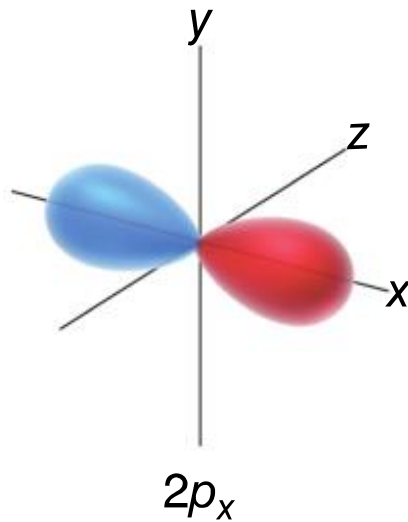
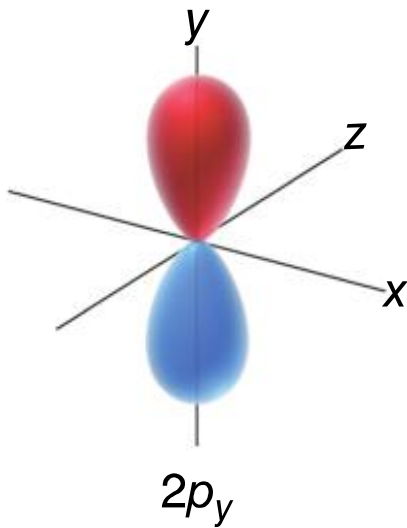
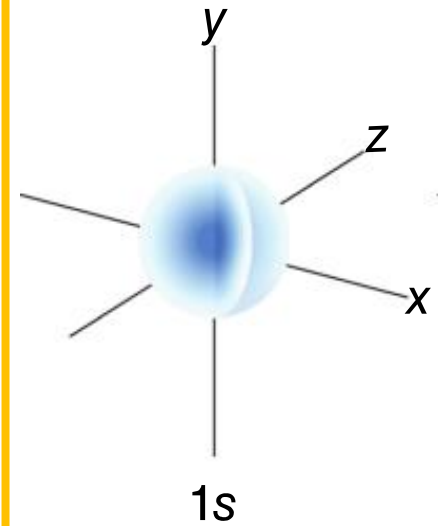
### Κομβικό Επίπεδο



- Επειδή παράγονται μαθηματικά από κυματοσυναρτήσεις, οι περιοχές των τροχιακών μπορούν να είναι επίσης (-), (+), ή ΜΗΔΕΝ.
  - Το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης δεν πρέπει να συγχέεται με το ηλεκτρικό φορτίο.
- Σε αυτό το p-τροχιακό, υπάρχει ένα κομβικό επίπεδο. Το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης θα είναι σημαντικό όταν εξετάζουμε την επικάλυψη των τροχιακών στους δεσμούς.



- Τα ηλεκτρόνια είναι περισσότερο σταθερά (έχουν χαμηλότερη ενέργεια) εάν καταλαμβάνουν το 1s τροχιακό;
- Το 1s τροχιακό είναι πλήρες μόλις καταληφθεί από δύο ηλεκτρόνια.
- Το 2s τροχιακό συμπληρώνεται στη συνέχεια. Το 2s τροχιακό εμφανίζει έναν κόμβο.
- Μόλις συμπληρωθεί το 2s, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα τρία **εκφυλισμένα (ίδιας ενέργειας) 2p** τροχιακά.



# Κατανομή Ηλεκτρονίων στα Στοιχεία – Απαγορευτική Αρχή του Pauli - Κανόνας του Hund

## Κανόνες που διέπουν την τοποθέτηση των ηλεκτρονίων

Element	Orbitals					Ground state	Excited state
	K-Shell	L-Shell					
	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>		
H	↑					1s <sup>1</sup>	
He	↑↓					1s <sup>2</sup>	
Li	↑↓	↑				1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	
Be	↑↓	↑↓				1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 2p
B	↑↓	↑↓	↑			1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 2p <sup>2</sup>
C	↑↓	↑↓	↑	↑		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 2p <sup>3</sup>
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	

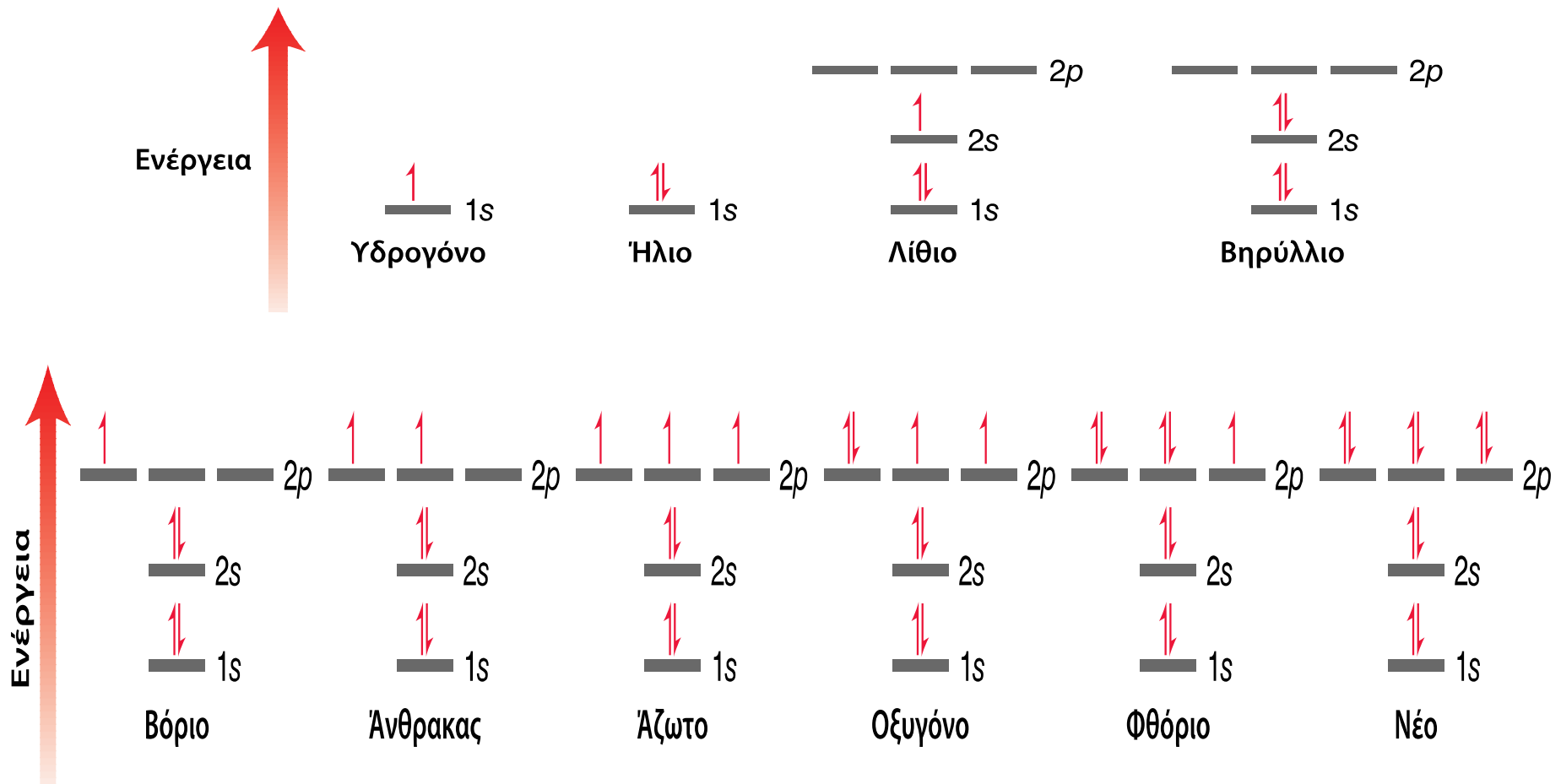
Αρχή του Pauli

(μόνο μέχρι δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin σε κάθε τροχιακό)

Κανόνας του Hund

(σε εκφυλισμένα τροχιακά πρώτα τοποθετούνται τα ηλεκτρόνια με παράλληλο spin)

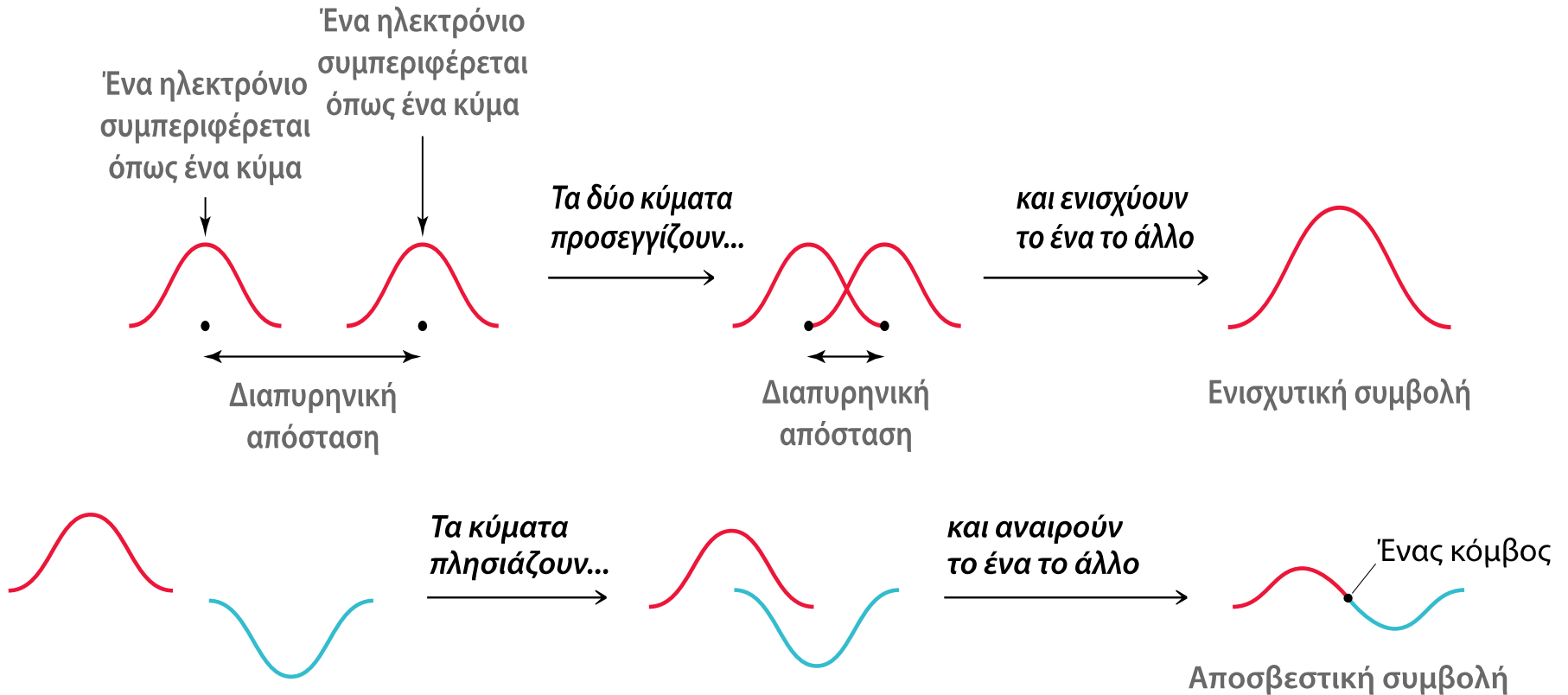
H. Beyer, W. Walter (ORGANIC CHEMISTRY)



**Μεγαλύτερες στοιβάδες (πιο μακριά από τον πυρήνα) έχουν υψηλότερη ενέργεια.**

# Θεωρία Δεσμού Σθένους

- Ένας δεσμός σχηματίζεται από επικάλυψη ατομικών τροχιακών. Τα επικαλυπτόμενα τροχιακά είναι σαν επικαλυπτόμενα κύματα.

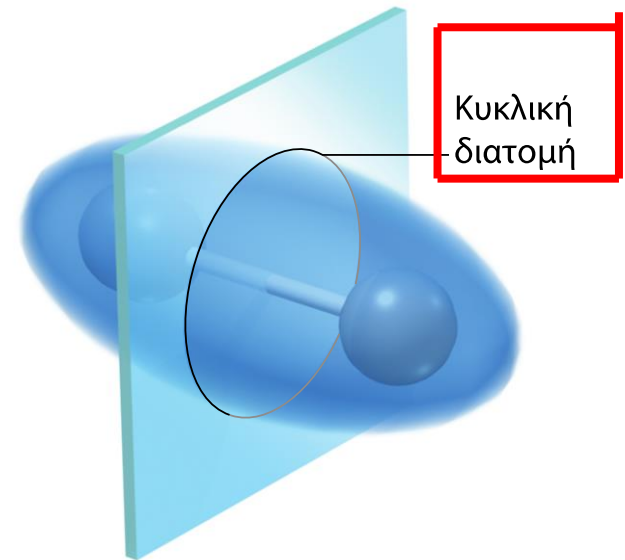
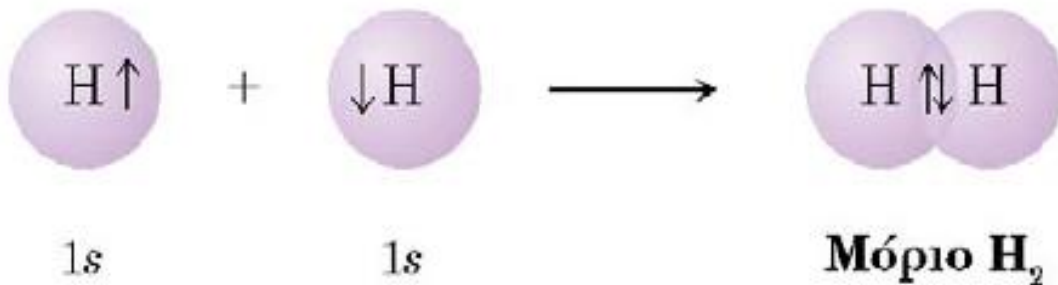
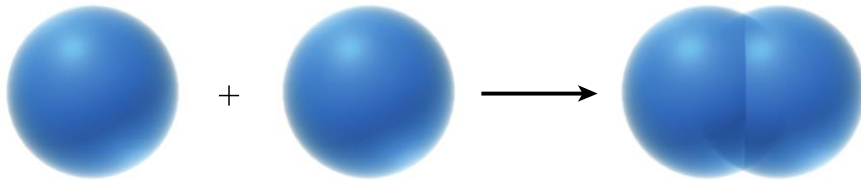


- Μόνο η ενισχυτική συμβολή καταλήγει στο σχηματισμό δεσμού.



Ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ δύο ατόμων υδρογόνου για να παραχθεί ένα μόριο υδρογόνου ( $H_2$ ) είναι αποτέλεσμα ενισχυτικής συμβολής.

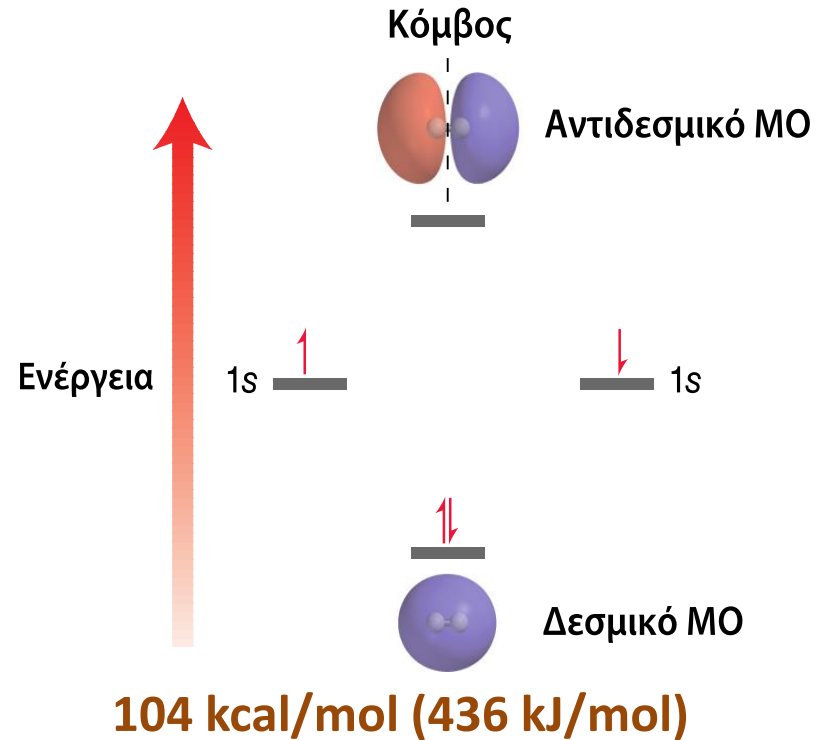
### Επικάλυψη Ατομικών Τροχιακών



**$\sigma$  Δεσμός**  
(κυλινδρική συμμετρία)

# Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

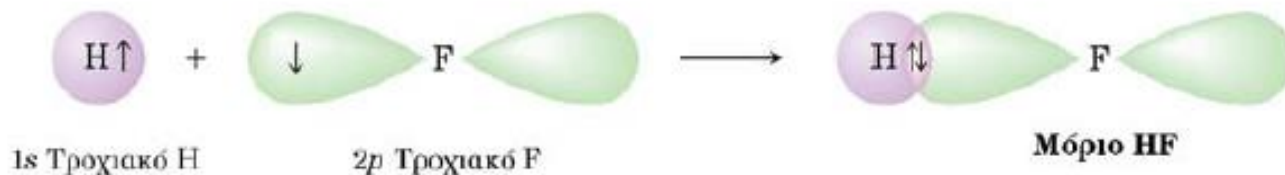
- Οι κυματοσυναρτήσεις των ατομικών τροχιακών επικαλύπτονται για να σχηματίσουν **Μοριακά Τροχιακά, Molecular Orbitals (MOs)** που εκτείνονται σε ολόκληρο το μόριο.
- Τα MOs αποτελούν μία πληρέστερη ανάλυση των δεσμών, επειδή περιλαμβάνουν και ενισχυτική και αποσβεστική συμβολή.
- Ο αριθμός των MOs που δημιουργούνται πρέπει να είναι ίσος με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που χρησιμοποιήθηκαν.



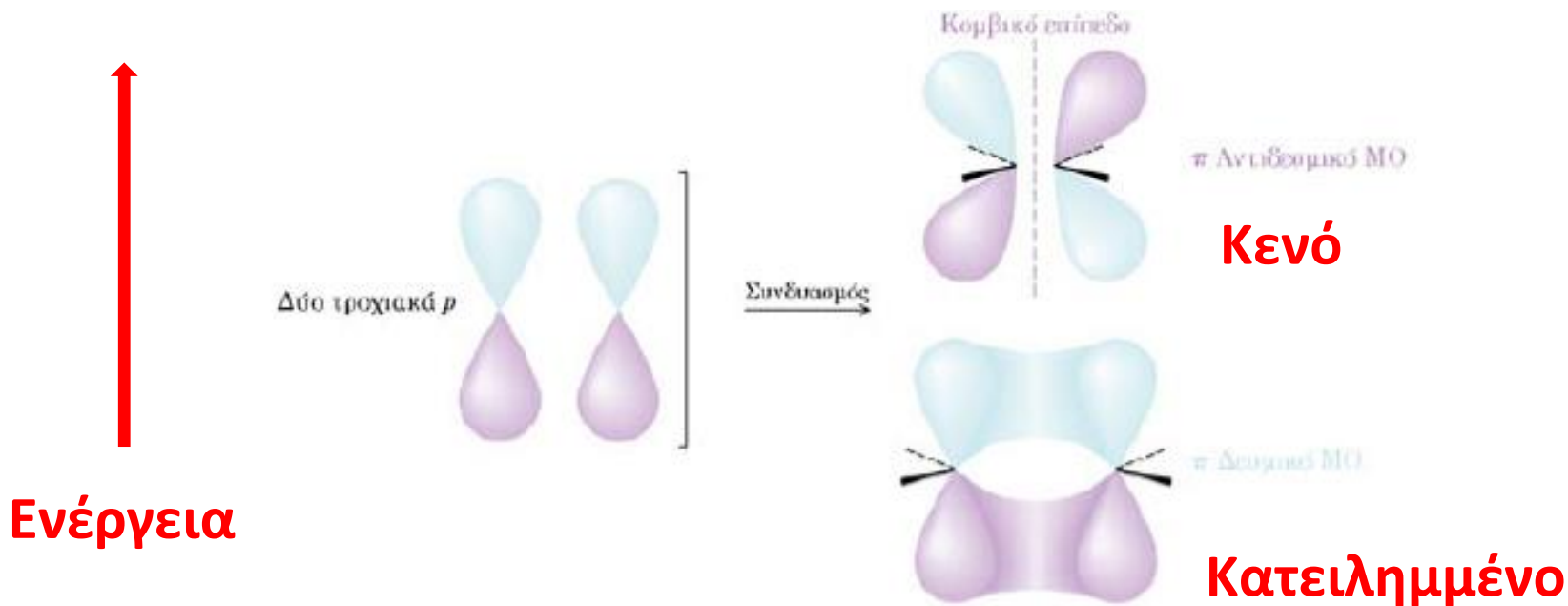
## H<sub>2</sub> MOs

Τα Μοριακά Τροχιακά συσχετίζονται με όλο το μόριο.

# Μόριο HF



## π Δεσμός (π δεσμικό MO) C-C

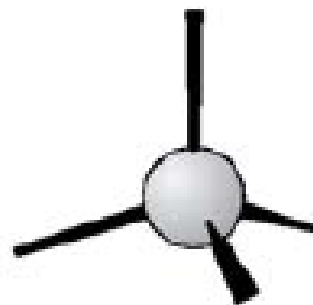
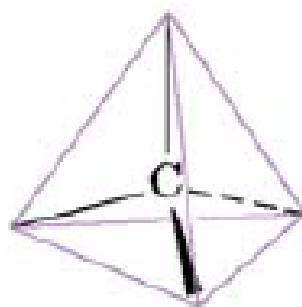


Μοριακά Τροχιακά HOMO και LUMO (για την εξήγηση αντιδράσεων)

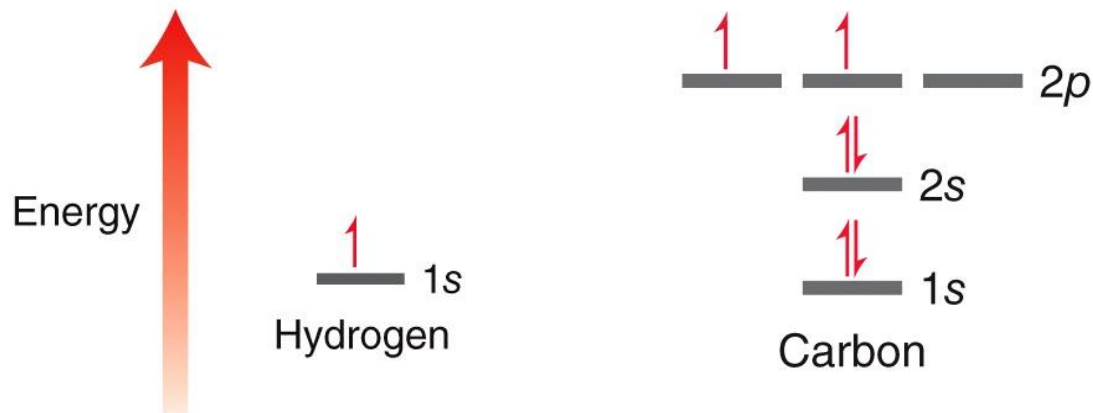
# Υβριδικά Ατομικά Τροχιακά

1858: A. Kekule : Ο Άνθρακας είναι τετρασθενής

1874: J. van't Hoff : Ο Άνθρακας έχει τετραεδρική διάταξη

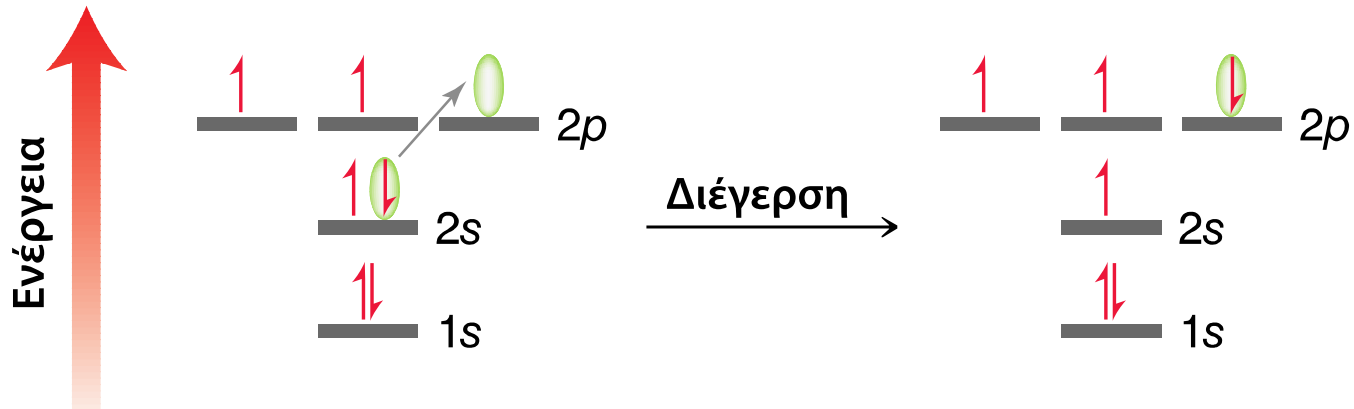


Θα μπορούσε μία επικάλυψη ατομικών τροχιακών να παραγάγει μεθάνιο;



Το άτομο C πρέπει να έχει τα 4 ατομικά τροχιακά διαθέσιμα για επικάλυψη.

Με διέγερση θα ήταν 4 ατομικά τροχιακά, αλλά όχι ισοδύναμα:

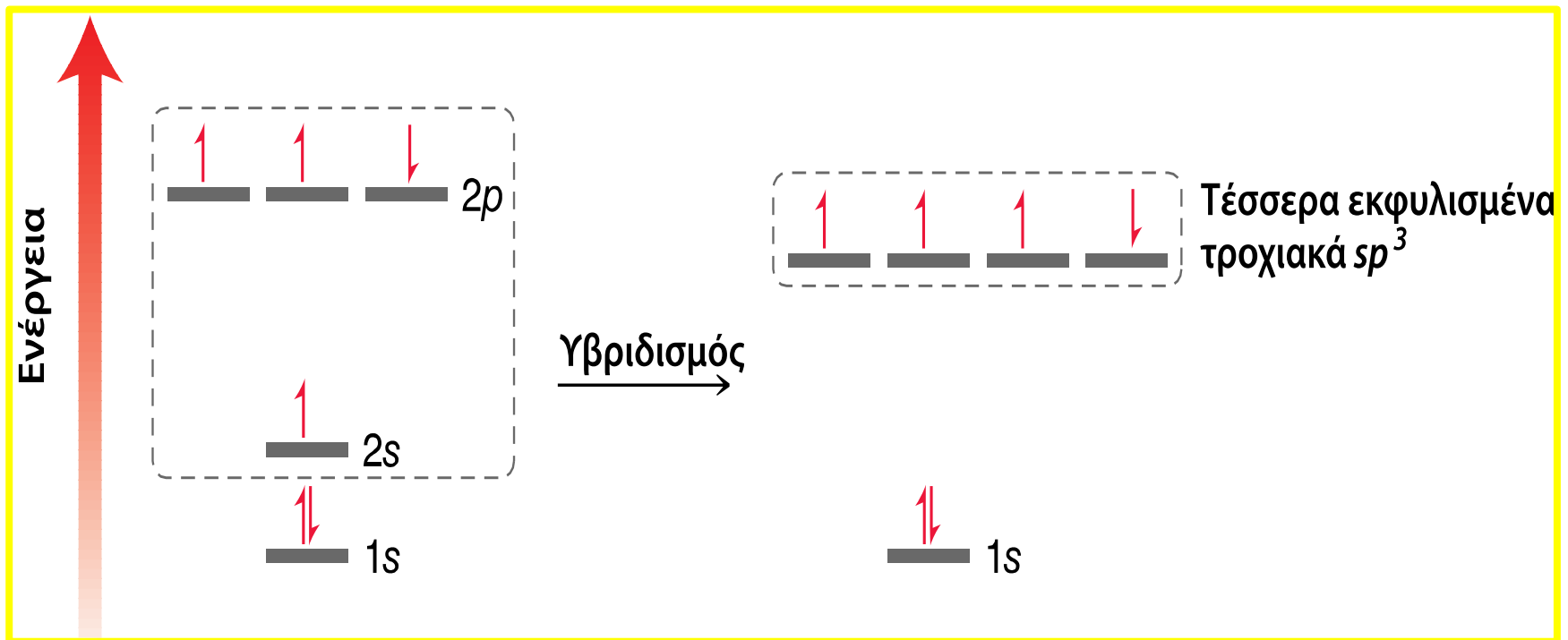


Element	Orbitals					<u>Ground state</u>	<u>Excited state</u>
	K-Shell		L-Shell				
	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>		
H	↑					$1s^1$	
He	↑↓					$1s^2$	
Li	↑↓	↑				$1s^2 2s^1$	
Be	↑↓	↑↓				$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^1 2p$
B	↑↓	↑↓	↑			$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^1 2p^2$
C	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^1 2p^3$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^3$	

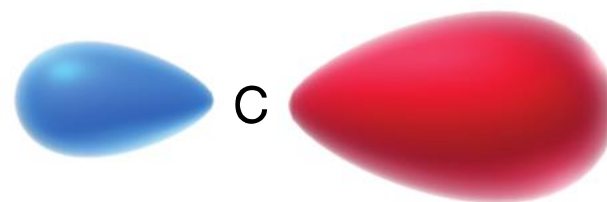
*C: 96 kcal/mole*

- 1931, L. Pauling: Το άτομο του άνθρακα πρέπει να υποστεί υβριδισμό για να σχηματίσει 4 ίσα υβριδικά ατομικά τροχιακά.
- Τα υβριδικά ατομικά τροχιακά πρέπει να είναι ίσης ενέργειας για να σχηματίσουν τέσσερις ίσης ενέργειας συμμετρικούς δεσμούς C-H.

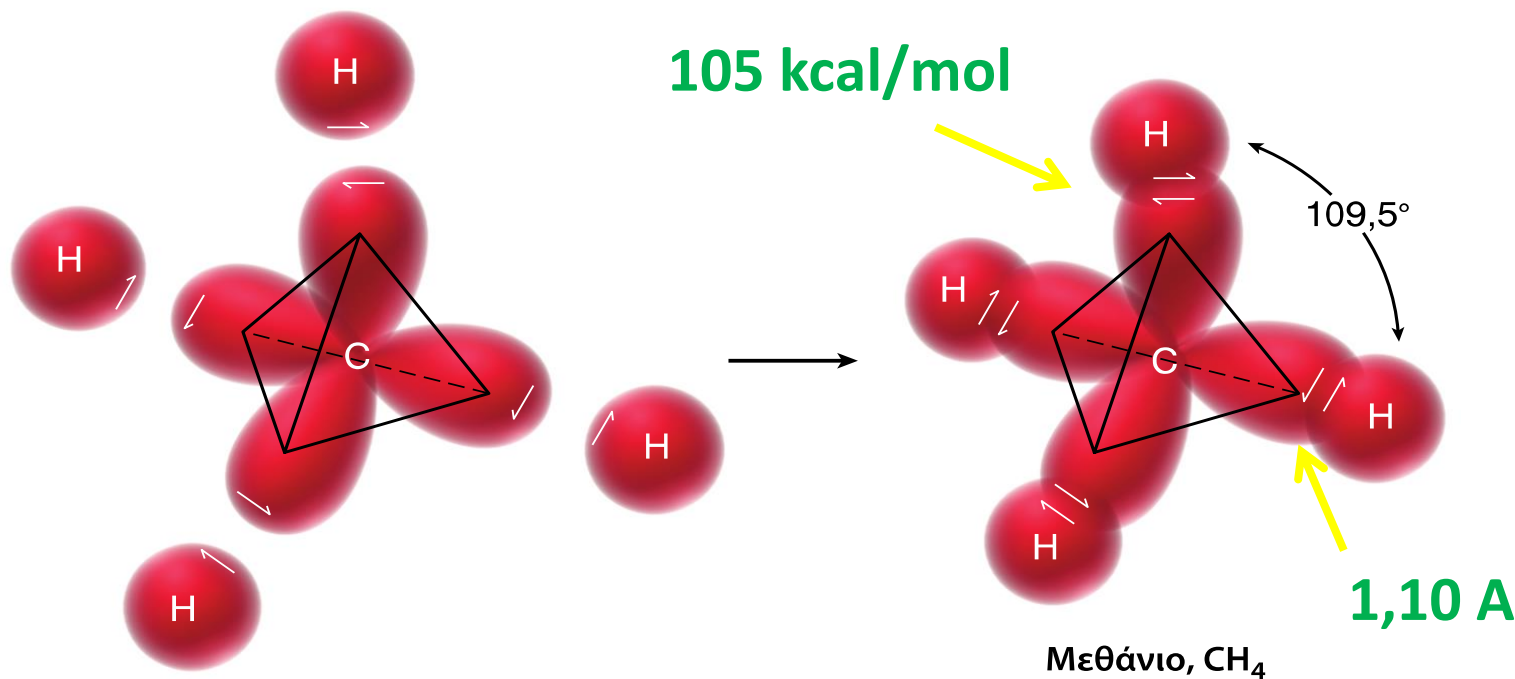
Η μαθηματική διεργασία δίνει 4 υβριδικά τροχιακά  $sp^3$ .



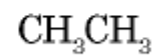
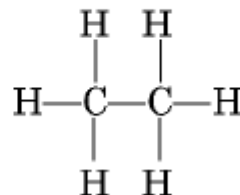
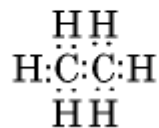
# $sp^3$ Υβριδικά Τροχιακά



Για να παραχθεί  $CH_4$ , τα  $1s$  ατομικά τροχιακά τεσσάρων ατόμων H θα επικαλυφθούν με τα τέσσερα  $sp^3$  υβριδικά ατομικά τροχιακά του C.



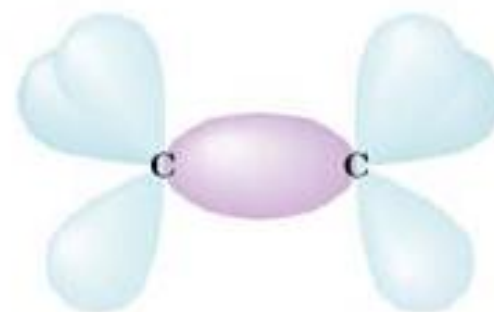
# Δομή του Αιθανίου



Ανθρακας  $sp^3$

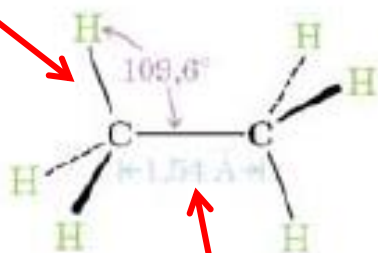


Ανθρακας  $sp^3$

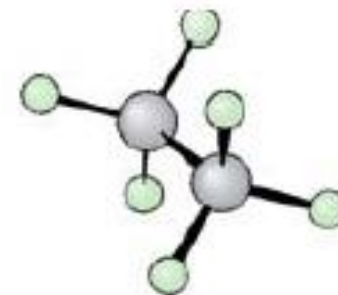
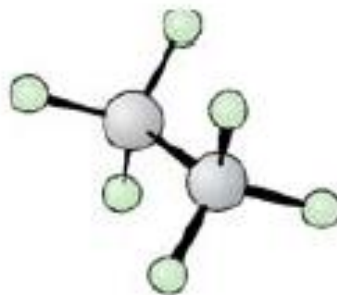


$sp^3-sp^3$  Δεσμός σίγμα

100 kcal/mol

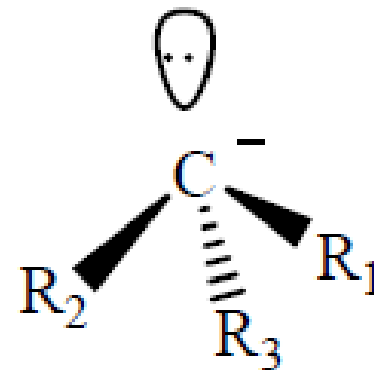


90 kcal/mol

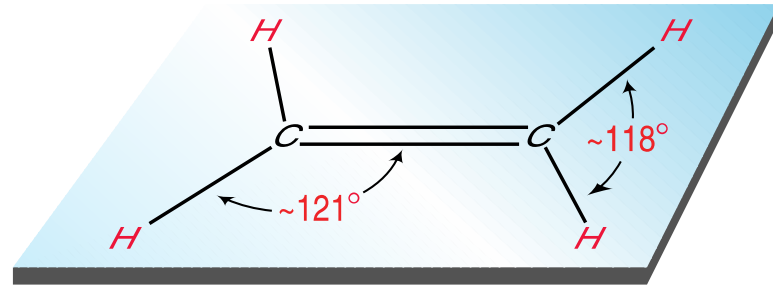




## Καρβανιόντα ( $sp^3$ υβριδισμός)

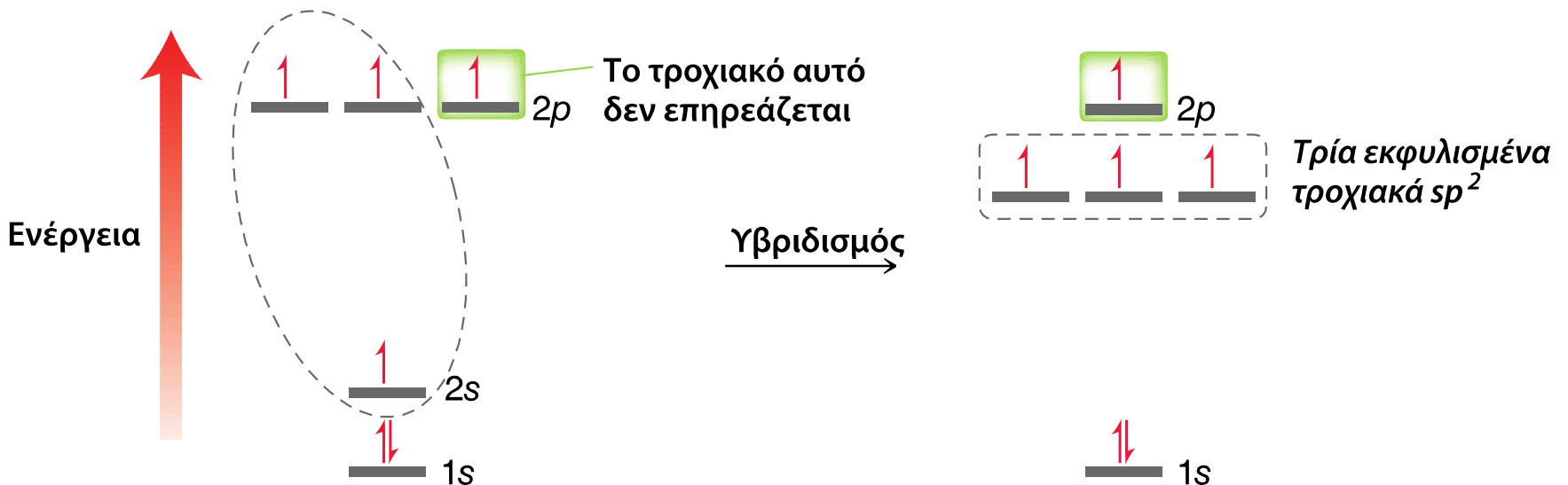


# Αιθένιο (αιθυλένιο). Διπλός Δεσμός

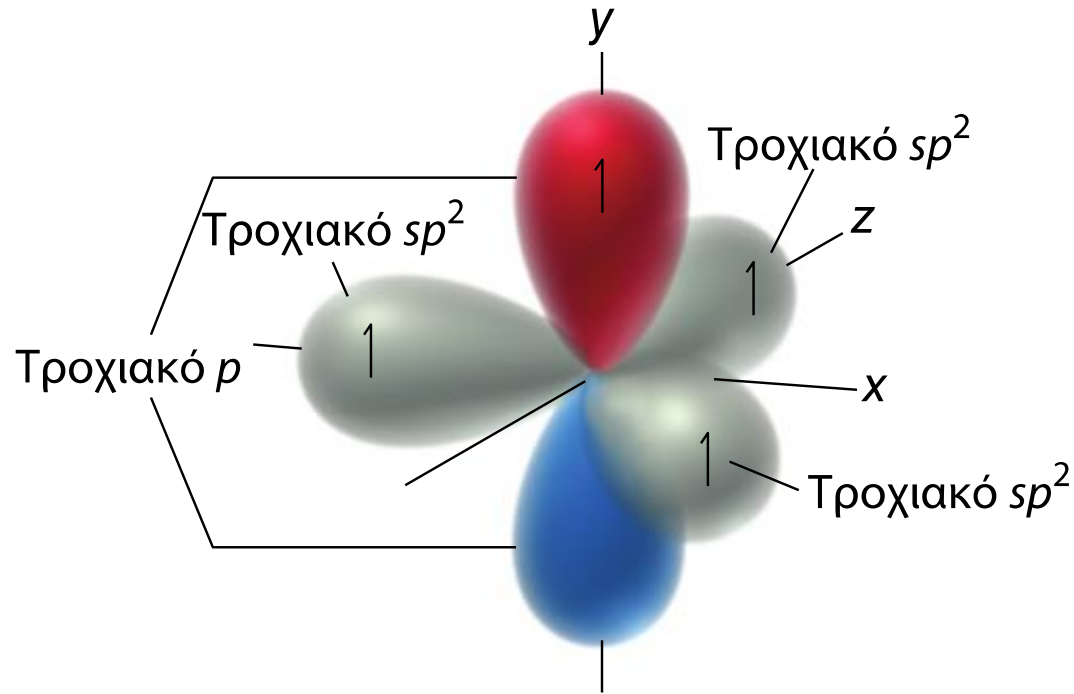


Κάθε άτομο άνθρακα στο αιθένιο πρέπει να συνδεθεί με τρία άλλα άτομα, κι έτσι απαιτούνται μόνο τρία υβριδικά ατομικά τροχιακά

Υβριδοποίηση ενός  $s$  με 2  $p$  ατομικά τροχιακά.

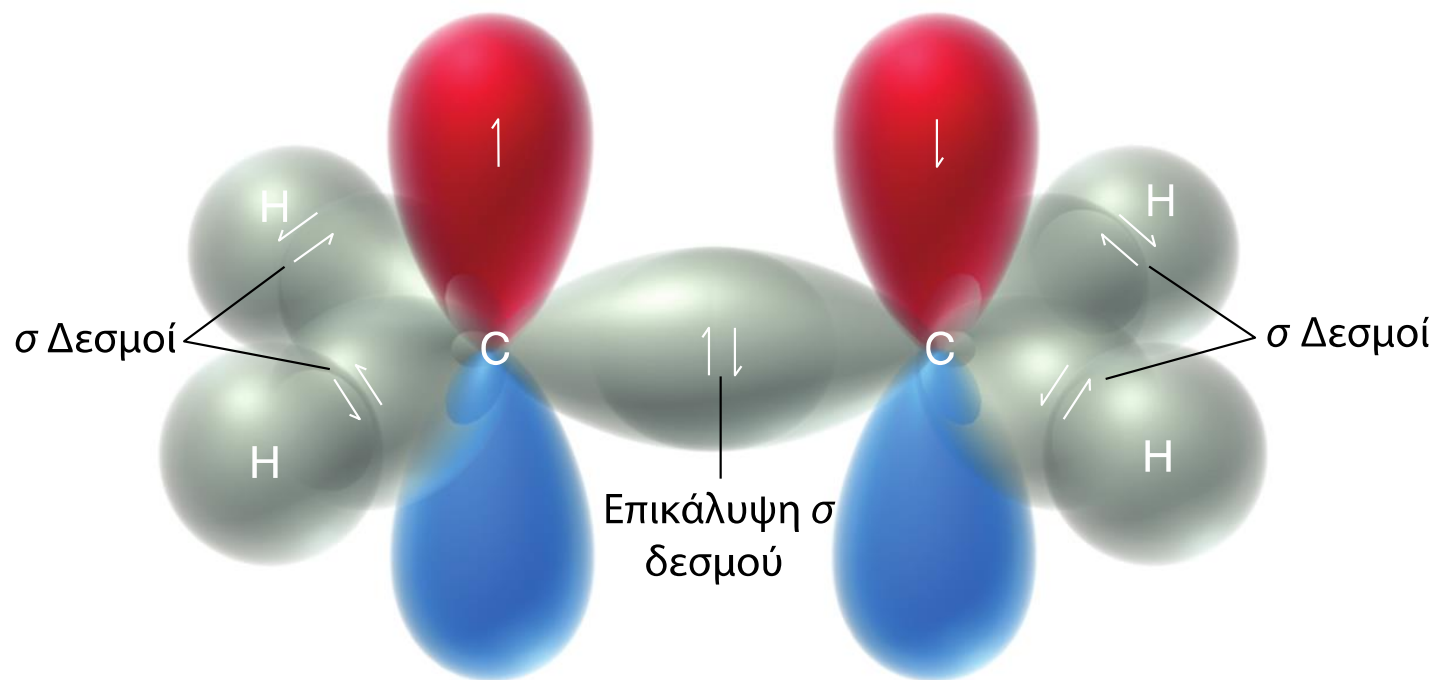


Ένα  $sp^2$  υβριδισμένο άτομο άνθρακα θα έχει τρία ίσης ενέργειας  $sp^2$  τροχιακά και ένα μη υβριδικό  $p$  τροχιακό

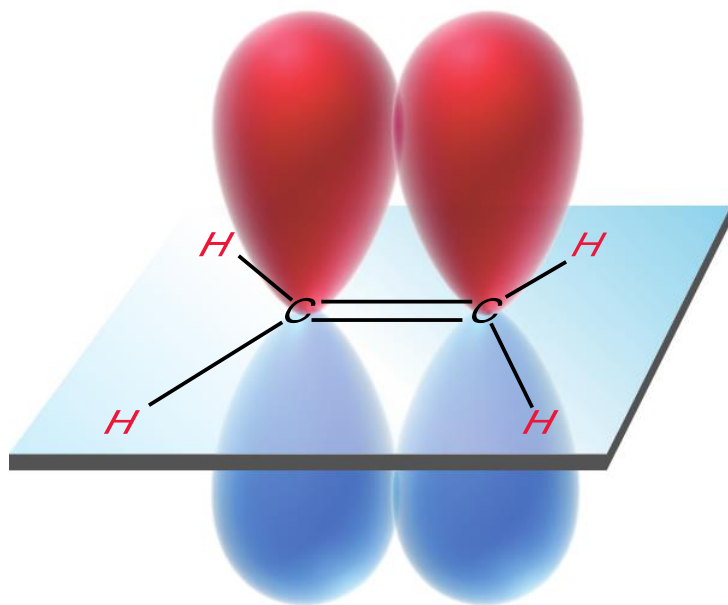


Τα  $sp^2$  ατομικά τροχιακά επικαλύπτονται για να σχηματίσουν  $\sigma$  δεσμούς.

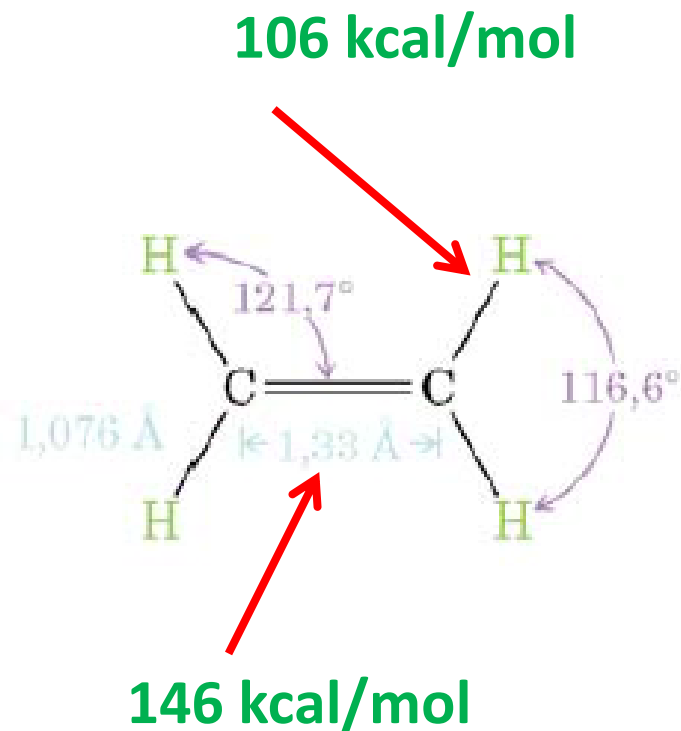
Οι δεσμοί  $\sigma$  παρέχουν μέγιστη ΚΑΤΑ ΜΕΤΩΠΟ επικάλυψη.



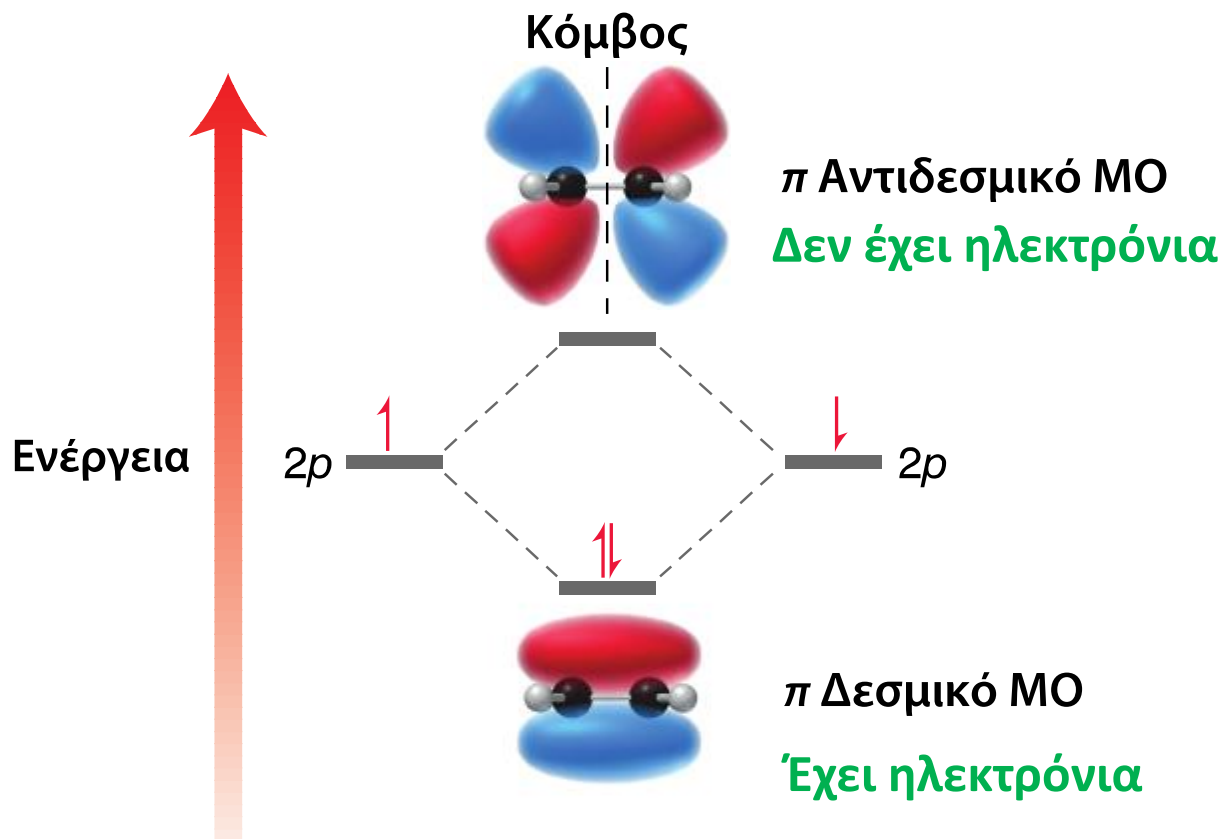
Τα υβριδικά  $p$  τροχιακά στο αιθυλένιο σχηματίζουν  $\pi$  δεσμούς, επικαλυπτόμενα πλάγια σε δύο θέσεις, μία πάνω και μία κάτω από το επίπεδο του δεσμού.



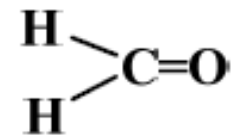
$\pi$  Δεσμός



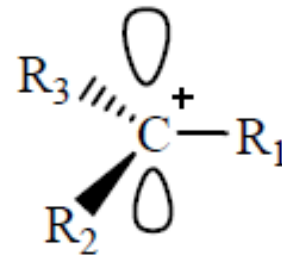
- Τα υβριδικά  $p$  τροχιακά στο αιθυλένιο σχηματίζουν  $\pi$  δεσμούς, με επικάλυψη των  $p$ -τροχιακών σε δύο θέσεις πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου παρέχοντας και ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΗ και ΑΠΟΣΒΕΣΤΙΚΗ συμβολή
- Η θεωρία ΜΟ δείχνει τα τροχιακά που προκύπτουν.
- Οι κόκκινες και μπλε περιοχές αποτελούν μέρος του ίδιου τροχιακού



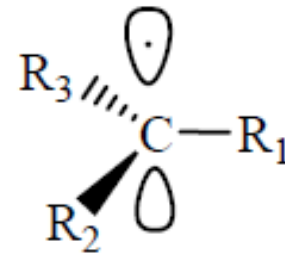
Φορμαλδεύδη ( $sp^2$  υβριδισμός)



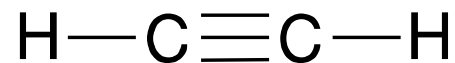
Καρβωνιόντα ( $sp^2$  υβριδισμός)



Ελεύθερες Ρίζες ( $sp^2$  υβριδισμός)



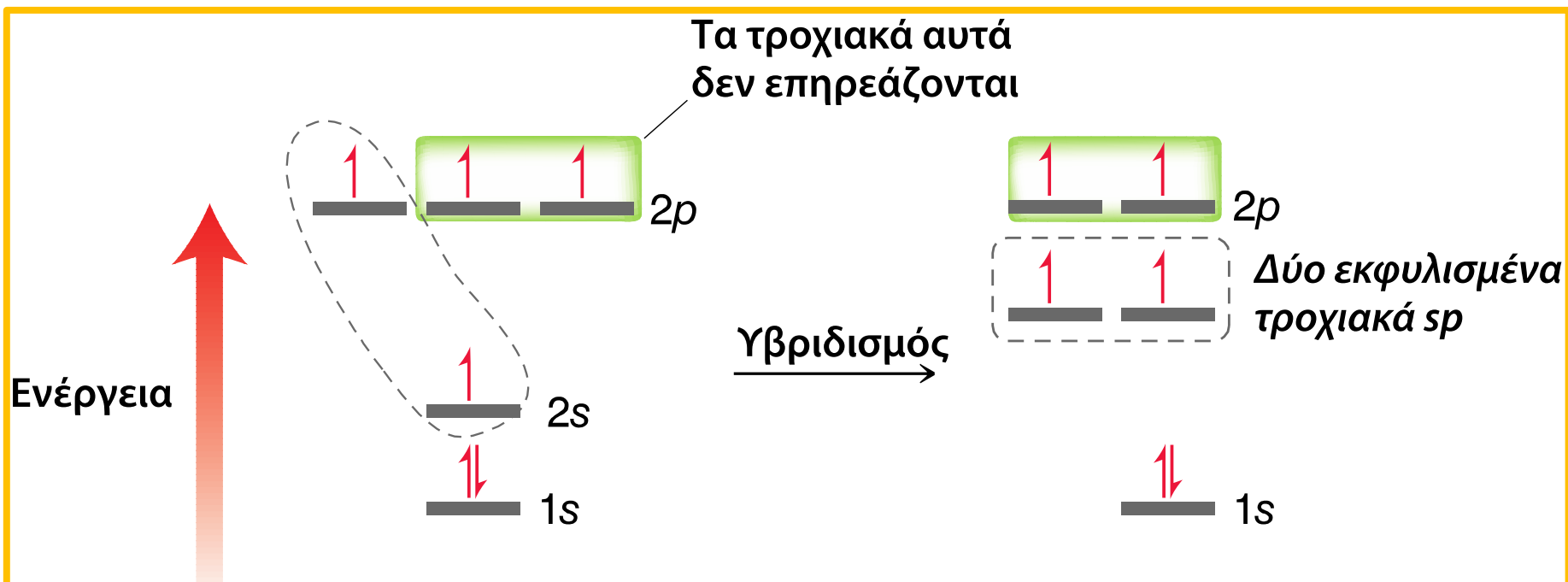
**Αιθύνιο (ακετυλένιο).  
Τριπλός δεσμός**



**Ακετυλένιο**

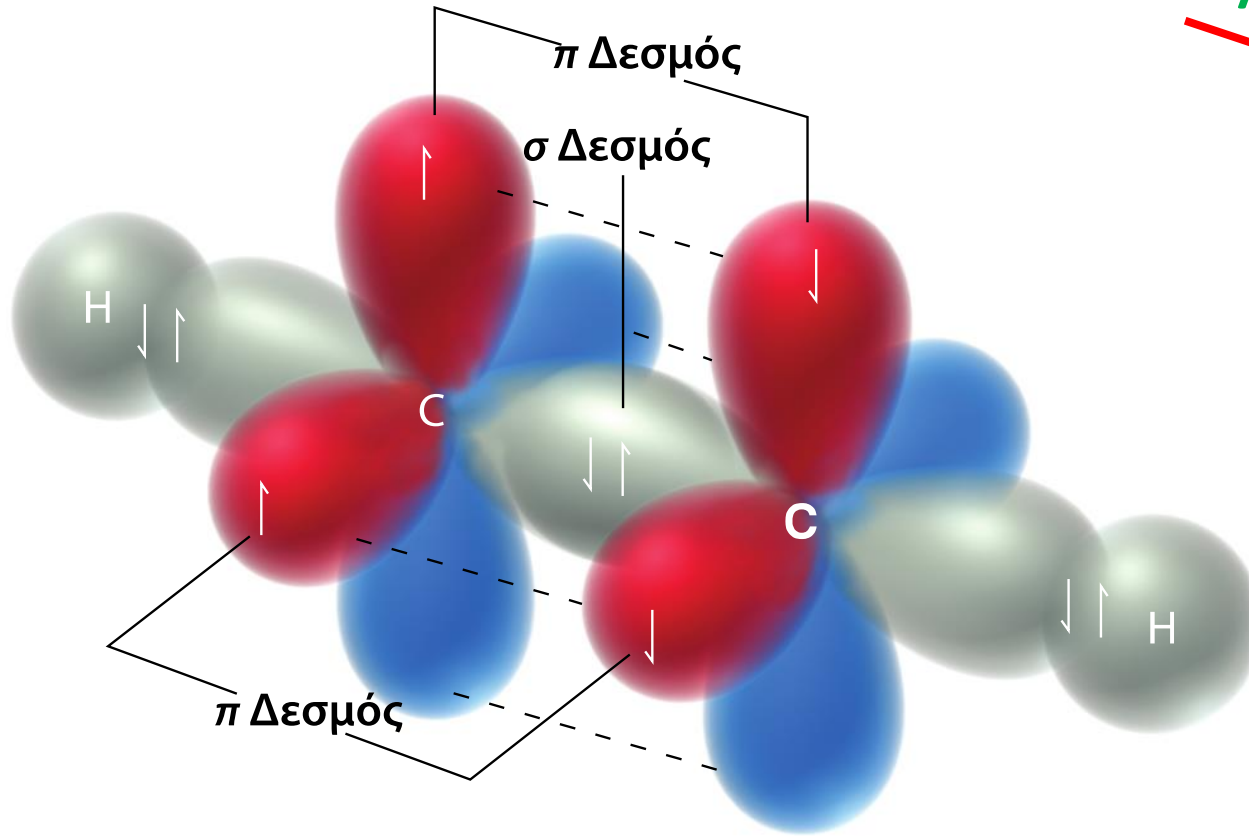
Κάθε άτομο άνθρακα στο αιθύνιο πρέπει να συνδεθεί με δύο άλλα άτομα, κι ως εκ τούτου χρειάζονται μόνο δύο υβριδικά ατομικά τροχιακά.

**Υβριδοποίηση ενός s με ένα p ατομικό τροχιακό.**

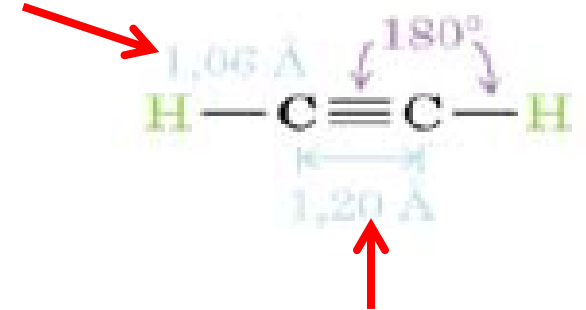




Τα *sp* ατομικά τροχιακά επικαλύπτονται ΚΑΤΑ ΜΕΤΩΠΟ για να σχηματίσουν δεσμούς  $\sigma$  ενώ τα μη υβριδικά *p* τροχιακά επικαλύπτονται ΠΛΕΥΡΙΚΑ για να σχηματίσουν  $\pi$  δεσμούς

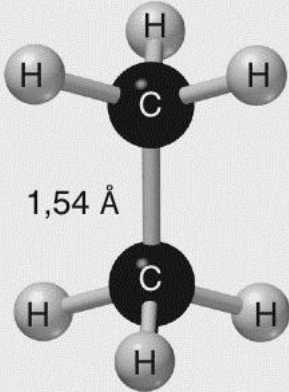
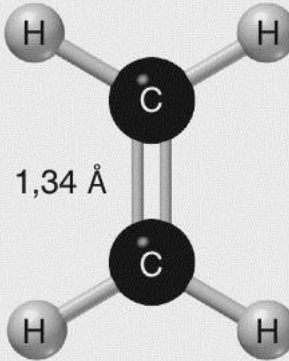
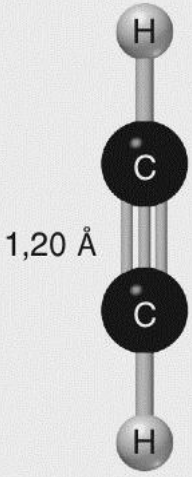


132 kcal/mol



200 kcal/mol

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΗΚΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΣΤΟ ΑΙΘΑΝΙΟ, ΣΤΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΣΤΟ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ**

	ΑΙΘΑΝΙΟ	ΑΙΘΥΛΕΝΙΟ	ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ
ΔΟΜΗ			
Μήκος Δεσμού C—C	1,54Å	1,34Å	1,20Å
Ενέργεια Δεσμού	368 kJ/mol	632 kJ/mol	820 kJ/mol