

ΧΗΜΕΙΑ
ΥΠΟΣΤΗΡΙΚΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ
ΓΙΑ ΤΗΝ Β΄ ΚΑΙ Γ΄ ΛΥΚΕΙΟΥ

<u>Περιεχόμενα</u>	Σελίδα
1. Τροχιακά – Θεωρία Διέγερσης	5
Ασκήσεις	20
2. Διέγερση και Υβριδισμός του Ατόμου του Άνθρακα	23
3. Διαμοριακές Δυνάμεις	33
4. Φασματοσκοπικές Τεχνικές	45
I. Εισαγωγικές έννοιες	46
II. Υπερύθρου (IR)	50
III. Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ¹ H-NMR	55
IV. Επαναληπτικές ασκήσεις	67
5. Μηχανισμοί Οργανικών Αντιδράσεων	69
I. Υποκατάστασης Ελευθέρων Ριζών	71
II. Ηλεκτρονιόφιλης Προσθήκης	73
III. Πυρηνόφιλης Υποκατάστασης	74
α) Μονομοριακός- S _N 1	74
β) Διμοριακός- S _N 2	75
IV. Επαναληπτικές ασκήσεις	77
 Παραρτήματα:	
Παράρτημα 1:	
Περιοδικός Πίνακας	79
Παράρτημα 2:	
Πίνακας Απορροφήσεων IR	80
Παράρτημα 3:	
Πίνακας Χημικών Μετατοπίσεων (δ) Φασματοσκοπίας ¹ H-NMR	81
Παράρτημα 4:	
Ο κανόνας (n+1) – Ανάλυση	82
Βιβλιογραφία	85

1. ΤΡΟΧΙΑΚΑ – ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ

ΔΕΕ 11.1: Να εξηγούν ότι το ηλεκτρόνιο παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντα) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό φάσμα).

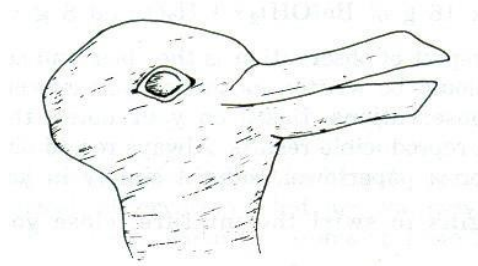
Το ηλεκτρόνιο είναι ένα σωματίδιο το οποίο συμπεριφέρεται και ως κύμα (διττή φύση). Ο κλάδος της Φυσικής ο οποίος περιγράφει μαθηματικά τις κυματικές ιδιότητες στοιχειωδών σωματιδίων, όπως το ηλεκτρόνιο, ονομάζεται κβαντομηχανική.

Οι πρώτες θεωρίες για το ηλεκτρόνιο είναι ανεπαρκείς αφού περιγράφουν το ηλεκτρόνιο με βάση τη σωματιδιακή του υπόσταση μόνο.

Το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη περιοχή του χώρου (τροχιακό) γύρω από τον πυρήνα σε καθορισμένο ενεργειακό επίπεδο.

Η κβαντομηχανική περιγράφει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στον χώρο.

Η φύση του ηλεκτρονίου είναι μία, δεν αλλάζει συνεχώς, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες όμως εκδηλώνεται ο σωματιδιακός ή ο κυματικός χαρακτήρας (διττή φύση).



Σχ. 1: Όπως στο σχήμα συνυπάρχουν ένας λαγός και ένα πουλί, έτσι και στο ηλεκτρόνιο συνυπάρχουν το σωματίδιο και το κύμα.

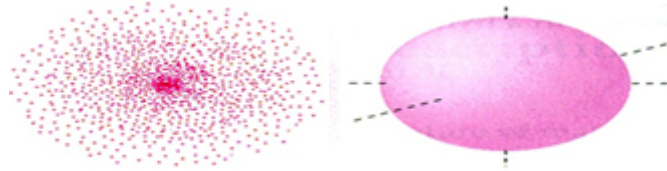
Στη Νευτώνεια Μηχανική είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τη θέση και την ταχύτητα ενός σώματος. Στην περίπτωση όμως μικρών σωματιδίων, όπως είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία έχουν σωματιδιακή και κυματική φύση, αυτό είναι αδύνατον.

Σύμφωνα με την αρχή του Heisenberg δεν μπορούμε να μιλάμε για ακριβή θέση του ηλεκτρονίου στο άτομο, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε ορισμένο χώρο.

Σήμερα, δηλαδή, θεωρούμε πλέον ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα.

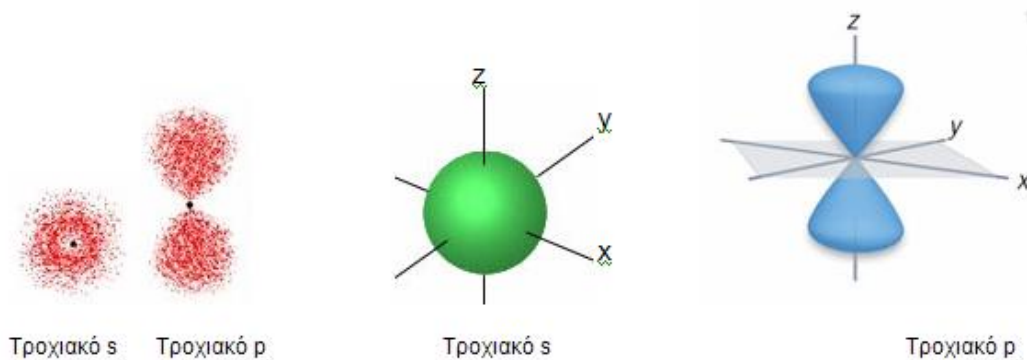
Το ηλεκτρονιακό νέφος είναι το σύνολο των σημείων του χώρου γύρω από τον πυρήνα στα οποία μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο. Επομένως, το ηλεκτρονιακό νέφος υπάρχει μόνο εφόσον υπάρχει το ηλεκτρόνιο. Εάν ήταν δυνατό να φωτογραφήσουμε το ηλεκτρόνιο καθώς κινείται γύρω από τον πυρήνα θα παίρναμε στην εικόνα που φαίνεται στο σχήμα 2, η οποία θυμίζει νέφος και ονομάζεται ηλεκτρονιακό νέφος. Το ηλεκτρονιακό νέφος

παρουσιάζεται και με οριακές καμπύλες, που είναι και η πιο συνηθισμένη απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους, το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει τη μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους, περίπου 90-99% αυτής.



Σχ. 2: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου του υδρογόνου σε μη διεγερμένη κατάσταση: (α) με «στιγμές» (β) με «οριακές» καμπύλες.

Η περιγραφή του χώρου γύρω από τον πυρήνα, όπου υπάρχει μεγάλη πιθανότητα (90-99%), να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο απεικονίζει ένα ατομικό τροχιακό, το οποίο έχει καθορισμένο σχήμα. Τα ατομικά τροχιακά περιγράφουν την ενεργειακή κατάσταση του ηλεκτρονίου και μπορεί να υπάρχουν και χωρίς ηλεκτρόνια (υπάρχουν δυνητικά).



Σχ. 3: Σχηματική αναπαράσταση δυο ατομικών τροχιακών, s και p με (α) στίγματα και (β) οριακές καμπύλες.

ΔΕΕ 11.2 Να αναφέρουν ότι το ηλεκτρόνιο περιγράφεται από την κβαντομηχανική με τέσσερις κβαντικούς αριθμούς.

Στο ατομικό πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), εισάγεται αυθαίρετα, για τον καθορισμό της ενεργειακής στάθμης και της τροχιάς του ηλεκτρονίου.

Στην κβαντομηχανική εισάγονται τρεις (3) κβαντικοί αριθμοί για τον καθορισμό της κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους (ατομικού τροχιακού).

Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί είναι:

1. ο κύριος κβαντικός αριθμός (n)
2. ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (ℓ)
3. ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_ℓ).

Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών (n , ℓ , m_ℓ) καθορίζει ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου.

Τέλος, ορίστηκε ο τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s), ο οποίος όμως δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια στο καθορισμό του ατομικού τροχιακού. Δίνει πληροφορίες για τον προσανατολισμό του spin (την ιδιοστροφορμή του ηλεκτρονίου).

ΔΕΕ 11.3: Να εξηγούν ότι ο χώρος όπου υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρονιακή στιβάδα και εκφράζεται με τον κβαντικό αριθμό, n .

Με βάση την κβαντομηχανική:

Ο κύριος κβαντικός αριθμός, n , καθορίζει την ενέργεια του ηλεκτρονίου και τον χώρο όπου υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n , τόσο πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το ηλεκτρονιακό νέφος.

Έχει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του n , τόσο χαμηλότερη είναι και η ενέργεια του ηλεκτρονίου.

ΔΕΕ 11.4: Να αναφέρουν τις τιμές, τις οποίες μπορεί να πάρει ο κύριος κβαντικός αριθμός, n .

Ο κύριος κβαντικός αριθμός, n , παίρνει μόνο θετικές ακέραιες τιμές: $n = 1, 2, 3, 4, \dots, 7$.

ΔΕΕ 11.5: Να αναφέρουν πώς σχετίζονται οι τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού με την ενέργεια του ηλεκτρονίου και τον χώρο στον οποίο κινείται το ηλεκτρόνιο.

Η κάθε τιμή του n αντιστοιχεί σε καθορισμένη ενεργειακή στάθμη.

Γενικά, όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του n , τόσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου και τόσο πιο μεγάλη είναι η περιοχή του χώρου όπου μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο.

Κάθε κύρια στιβάδα, η οποία περιγράφεται με το n , διακρίνεται σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα, τα οποία αποτελούν τις διάφορες υποστιβάδες.

Ο συμβολισμός των στιβάδων ή φλοιών γίνεται με γράμματα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

κύριος κβαντικός αριθμός, n	1	2	3	4
στιβάδα ή φλοιός	K	L	M	N

ΔΕΕ 11.6: Να ορίζουν τον δευτερεύων ή αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό, l .

Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός, l , καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακό).

Ατομικά τροχιακά που έχουν τους ίδιους αριθμούς n και l αποτελούν υποστιβάδα.

Κάθε κύρια στιβάδα, η οποία περιγράφεται με τον κβαντικό αριθμό n , διακρίνεται σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα, τις υποστιβάδες. Αυτές περιγράφονται με τον δευτερεύων κβαντικό αριθμό, l .

Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός αριθμός, l , καθορίζει τις υποστιβάδες, οι οποίες έχουν διαφορετικά σχήματα.

π.χ. η στιβάδα με $n=2$ έχει δύο (2) διαφορετικά είδη υποστιβάδων, των s και p .

ΔΕΕ 11.7: Να καθορίζουν τις τιμές τις οποίες μπορεί να πάρει ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός, l , με βάση τον κύριο κβαντικό αριθμό.

Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός l καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακού).

Ο l παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές από $0 - (n-1)$ [$l = 0, 1, \dots, (n-1)$]

Κάθε κύρια στιβάδα, που περιγράφεται με τον κβαντικό αριθμό n , διακρίνεται σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα, τις υποστιβάδες.

Οι υποστιβάδες ή υποφλοιοί συμβολίζονται με γράμματα. Ο ίδιος συμβολισμός διατηρείται και στα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός, ℓ	0	1	2	3
υποστιβάδα	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>D</i>	<i>f</i>	
ατομικό τροχιακό	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>D</i>	<i>f</i>

Υποστιβάδα ή υποφλοιός ονομάζεται το σύνολο των ατομικών τροχιακών ενός ατόμου που έχουν τις ίδιες τιμές κβαντικών αριθμών n και ℓ .

Ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην ίδια στιβάδα (δηλ. έχουν ίδιο κβαντικό αριθμό n), αλλά σε διαφορετική υποστιβάδα (δηλ. έχουν διαφορετικό ℓ), έχουν διαφορετική ενέργεια.

ΔΕΕ 11.8: Να υπολογίζουν τον αριθμό των υποστιβάδων με βάση τον αριθμό της στιβάδας (κύριο κβαντικό αριθμό).

Ο κύριος κβαντικός αριθμός, n , καθορίζει τον μέγιστο αριθμό υποστιβάδων, οι οποίες μπορεί να υπάρχουν.

Παραδείγματα

$n=1 \Rightarrow$ μέγιστος αριθμός υποστιβάδων 1 ($\ell = 0$)

$n=2 \Rightarrow$ μέγιστος αριθμός υποστιβάδων 2 ($\ell = 0$, $\ell = 1$)

$n=3 \Rightarrow$ μέγιστος αριθμός υποστιβάδων 3 ($\ell = 0$, $\ell = 1$ και $\ell = 2$)

ΔΕΕ 11.9: Να αναγνωρίζουν τα σύμβολα των υποστιβάδων με τους λατινικούς χαρακτήρες *s*, *p*, *d*, *f*.

Σύμβολο υποστιβάδας : *s*, *p*, *d*, *f*

ΔΕΕ 11.10: Να συσχετίζουν το σχήμα των τροχιακών της υποστιβάδας με τον δευτερεύων κβαντικό αριθμό έτσι που να αναγνωρίζουν από το σχήμα τον δευτερεύων κβαντικό αριθμό, ℓ και αντίστροφα.

Στο σχήμα 4 απεικονίζεται το τροχιακό της υποστιβάδας *s* και στο σχήμα 5 της *p*.

ΔΕΕ 11.11: Να συσχετίζουν τις τιμές του δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού ℓ , με τα σύμβολα των υποστιβάδων.

Οι διαφορετικές υποστιβάδες μπορούν να χαρακτηριστούν με τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό, ℓ .

Σύμβολο υποστιβάδας : s, p, d, f
Τιμή ℓ : 0, 1 2 3

Παράδειγμα:

Για την υποστιβάδα με κβαντικούς αριθμούς $n=1$ και $\ell = 0$ χρησιμοποιείται ο συμβολισμός $1s$, ο οποίος έχει σχήμα σφαιρικό.



Σχ. 4 Εικονική αναπαράσταση του τροχιακού της υποστιβάδας $1s$

ΔΕΕ 11.12: Να κατατάσσουν ενεργειακά τα ηλεκτρόνια όταν δίνονται οι τιμές των n και ℓ των ηλεκτρονίων.

Ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στην ίδια στιβάδα, έχουν δηλαδή ίδιο αριθμό n , άλλα σε διαφορετική υποστιβάδα, έχουν διαφορετική ενέργεια.

Μεταξύ δύο υποστιβάδων χαμηλότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα, η οποία έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ($n + \ell$).

Αν το άθροισμα είναι το ίδιο, τότε χαμηλότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με τον μικρότερο κύριο κβαντικό αριθμό n . Ισχύει $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$

ΔΕΕ 11.13: Να αναγνωρίζουν ότι ο τρίτος κβαντικός αριθμός, μαγνητικός αριθμός m_ℓ , καθορίζει τον προσανατολισμό των τροχιακών στον χώρο.

Το όνομα «μαγνητικός» προέρχεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο, ως κινούμενο φορτίο, δημιουργεί μαγνητικό πεδίο καθορισμένης φοράς.

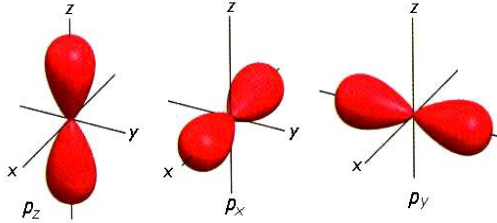
Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ καθορίζει τον προσανατολισμό των τροχιακών σε σχέση με τους άξονες x , y και z .

Ο m_ℓ παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές από $-\ell$ έως $+\ell$ $m_\ell = -\ell, -(\ell - 1), \dots, 0, \dots, +(\ell - 1), +\ell$

Δηλαδή για $\ell = 1$ (p υποστιβάδα) το m_ℓ έχει τιμές $+1, 0, -1$ άρα έχει τρία τροχιακά με το ίδιο σχήμα αλλά με διαφορετικό προσανατολισμό στον χώρο.

Παράδειγμα

Η υποστιβάδα $\ell = 1$ αποτελείται από τρία (3) τροχιακά, ένα (1) σε κάθε άξονα (τροχιακά p_x , p_y , p_z).



Σχ. 5 Εικονική αναπαράσταση των τροχιακών των υποστιβάδων p_x , p_y , p_z

ΔΕΕ 11.14: Να υπολογίζουν τις τιμές του τρίτου κβαντικού αριθμού, m_ℓ , για τροχιακά των s , p και d υποστιβάδων μόνο.

Υπολογισμός των τιμών του τρίτου κβαντικού αριθμού, m_ℓ , για τα τροχιακά των s , p και d υποστιβάδων μόνο.

Οι τιμές τις οποίες παίρνει το m_ℓ για δεδομένο ℓ είναι από $-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$

Παραδείγματα:

- $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ ή s σφαιρικό τροχιακό
- $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, +1$ ή p υποστιβάδα με τρία (3) τροχιακά p_x , p_y , p_z
- $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$ ή d υποστιβάδα με πέντε (5) τροχιακά τα οποία έχουν διαφορετική διάταξη στον χώρο.

Το ατομικό τροχιακό καθορίζεται από μια τριάδα κβαντικών αριθμών: n , ℓ , m_ℓ

- τα τροχιακά μιας δεδομένης υποστιβάδας έχουν την ίδια ενέργεια πχ: $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$.
- τα τροχιακά μιας δεδομένης υποστιβάδας έχουν διαφορετικό προσανατολισμό στον χώρο.

Υποστιβάδες και τροχιακά

Η στιβάδα $n=2$ έχει δυο υποστιβάδες ($\ell = 0, \ell = 1$) ή $2s, 2p$. Η κάθε στιβάδα περιέχει τροχιακά με διαφορετικό προσανατολισμό στον χώρο.

Υποστιβάδα	ℓ	m_ℓ	Πλήθος τροχιακών
s	0	0	1
p	1	-1, 0, +1	3
d	2	-2, -1, 0, +1, +2	5

Ο αριθμός των ατομικών τροχιακών που έχει μια στιβάδα κβαντικού αριθμού n είναι n^2 , όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός της στιβάδας.

Παράδειγμα:

$2^{\text{η}}$ στιβάδα έχει: $2^2 = 4$ τροχιακά: $2s (2, 0, 0)$, $2p_\psi (2, 1, -1)$, $2p_z (2, 1, 0)$, $2p_x (2, 1, 1)$

Δ 11.15: Να διακρίνουν τις έννοιες της στιβάδας, της υποστιβάδας και του τροχιακού.

Παράδειγμα:

Η δεύτερη στιβάδα $n=2$, μπορεί να έχει μέχρι δύο (2) υποστιβάδες ($\ell=0, \ell=1$) ή $2s, 2p$

- Η υποστιβάδα $\ell = 0$ (s) με σχήμα σφαιρικό αποτελεί και τροχιακό, το τροχιακό s.
- Η υποστιβάδα $\ell = 1$ (p) αποτελείται από τρία τροχιακά, ένα σε κάθε άξονα, τροχιακά p_x, p_ψ, p_z (Σχ.5).

ΔΕΕ 11.16: Να αναφέρουν ότι ο τέταρτος κβαντικός αριθμός m_s , δίνει πληροφορίες για τον προσανατολισμό του spin και μπορεί να πάρει τιμές $+1/2$ ή $-1/2$.

Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) αναφέρεται σε μια μαγνητική ιδιότητα των ηλεκτρονίων που ονομάζεται spin. Δεν δίνει πληροφορίες για την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου και τον χώρο στον οποίο μπορεί να εντοπιστεί το ηλεκτρόνιο.

Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) παίρνει τιμές $+1/2$ ή $-1/2$, είναι δηλαδή ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.

Για τιμή $m_s = +1/2$, λέμε ότι έχουμε παράλληλο spin ή spin προς τα πάνω (\uparrow), ενώ για τιμή $m_s = -1/2$, λέμε ότι έχουμε αντιπαράλληλο spin ή spin προς τα κάτω (\downarrow). Σε κάθε τροχιακό δεν μπορούμε να έχουμε περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια.

Ο κβαντικός αριθμός του spin δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου, ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.

Ένα τροχιακό δεν μπορεί να έχει δύο ηλεκτρόνια με τον ίδιο αριθμό m_s .

Συνοψίζοντας όλα τα πιο πάνω, οι τέσσερις (4) κβαντικοί αριθμοί (n , ℓ , m_ℓ , m_s) προσδιορίζουν αντίστοιχα:

n	τη στιβάδα - φλοιό
ℓ	Την υποστιβάδα - υποφλοιό
m_ℓ	το τροχιακό
m_s	το σπιν

ΔΕΕ 11.17: Να διατυπώνουν την Απαγορευτική Αρχή του Pauli.

Σύμφωνα με την Απαγορευτική Αρχή του Pauli είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n , ℓ , m_ℓ , m_s). Συνεπώς, δεν μπορεί ένα τροχιακό να χωρέσει πάνω από δύο ηλεκτρόνια.

ΔΕΕ 11.18: Να εξάγουν τον μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων τα οποία δέχεται ένα τροχιακό και μία υποστιβάδα.

Με βάση την Απαγορευτική Αρχή του Pauli προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια υποστιβάδα και μια στιβάδα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.

Ένα ατομικό τροχιακό μπορεί να μην περιέχει ηλεκτρόνιο ή να έχει ένα (1) ηλεκτρόνιο ή να έχει δύο (2) ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin.

Πίνακας 1: Πλήρωση στιβάδων, στιβάδων, τροχιακών με ηλεκτρόνια.

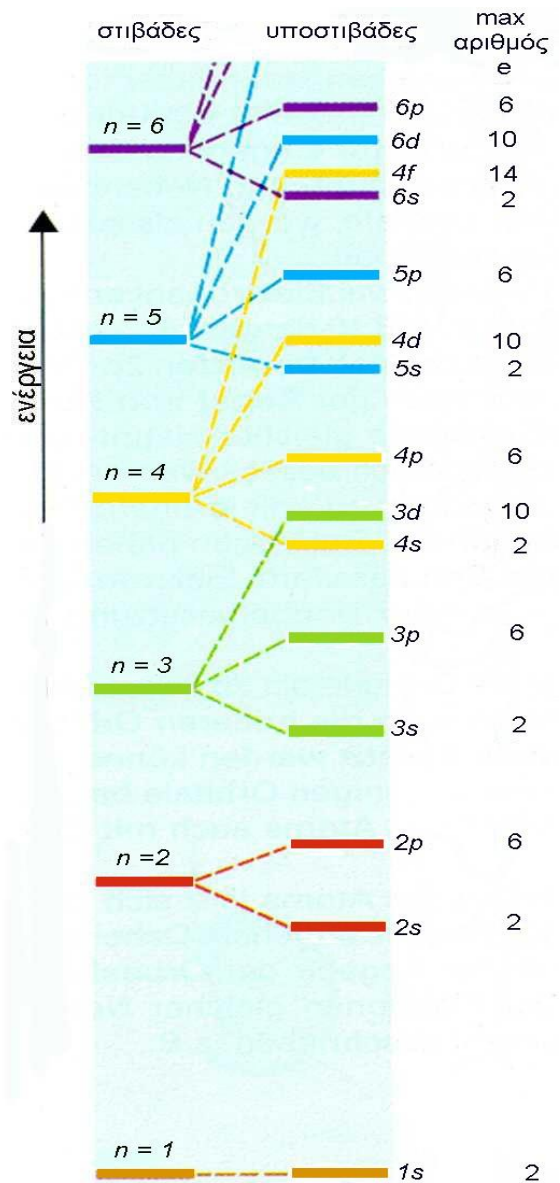
1	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα K ($n = 1$), έχει μία υποστιβάδα s ($\ell = 0$), στην οποία αντιστοιχεί ένα τροχιακό s, στο οποίο μπορούμε να έχουμε το πολύ δύο ηλεκτρόνια με κβαντικούς αριθμούς: (1, 0, 0, +1/2) (1, 0, 0, -1/2)
2	0	0	+1/2 -1/2	Η στιβάδα L ($n = 2$), έχει δύο υποστιβάδες ($\ell = 0, 1$) τις s και p αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, ενώ στην p τρία τροχιακά με $3 \times 2 = 6$ το πολύ ηλεκτρόνια.
	1	-1 0 +1	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	
3	0	0	+1/2 -1/2	
	1	-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
		+1	+1/2, -1/2	
	2	-2	+1/2, -1/2	
-1 0 +1 +2		+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2		

ΔΔΕ 11.19: Να διατυπώνουν την Αρχή της Ελάχιστης Ενέργειας.

Σύμφωνα με την Αρχή της Ελάχιστης Ενέργειας, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μέγιστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση.

Μεταξύ δύο υποστιβάδων χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνη η υποστοιβάδα που έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ($n + \ell$).

Αν το άθροισμα είναι το ίδιο, τότε χαμηλότερη ενέργεια έχει η υποστοιβάδα με τον μικρότερο κύριο κβαντικό αριθμό n : $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$.

**ΔΔΕ 11.20: Να εφαρμόζουν την Αρχή της Ελάχιστης Ενέργειας**

Εφαρμογή της Αρχής της Ελάχιστης Ενέργειας κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση

ΔΕΕ 11.21: Να διατυπώνουν τον Κανόνα του Hund.

Ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστοιβάδας), έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin, ώστε να αποκτήσουν το μέγιστο άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin.

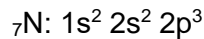
ΔΕΕ 11.22: Να εφαρμόζουν τον Κανόνα του Hund.

Όταν τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας), πριν από κάθε σύζευξη ηλεκτρονίων, τοποθετούνται σε διαφορετικά τροχιακά της υποστιβάδας με το ίδιο (παράλληλο) spin.

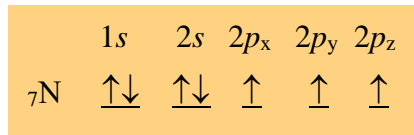
Ή διαφορετικά, δεν μπορούν να τοποθετηθούν στο ίδιο τροχιακό δυο ηλεκτρόνια, εφόσον στην ίδια υποστιβάδα υπάρχει άλλο ισοδύναμο τροχιακό άδειο.

Παράδειγμα:

Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του αζώτου; Δίνεται ${}^7\text{N}$.



Άρα, σύμφωνα και με την Αρχή του Hund, η κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά θα είναι:



(και όχι $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1$).

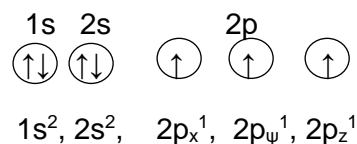
ΔΔΕ 11.23: Να γράφουν την ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση, εφαρμόζοντας την Αρχή Δόμησης AUFBAU (την Απαγορευτική Αρχή του Pauli, την Αρχή της Ελάχιστης Ενέργειας και τον Κανόνα του Hund).

Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων τα οποία μπορεί να πάρει ένα τροχιακό είναι δύο (2).

Άρα:

υποστιβάδα	αρ. τροχιακών	μεγ. αρ. e^-
s ($\ell = 0$)	1 ($m_\ell = 0$)	2
p ($\ell = 1$)	3 ($m_\ell = +1, 0, -1$)	6
d ($\ell = 2$)	5 ($m_\ell = +2, +1, 0, -1, -2$)	10

Βάση της Απαγορευτικής Αρχής του Pauli, του Κανόνα του Hund και της Αρχής της Ελάχιστης Ενέργειας για άτομο με $Z=7$ η δόμηση των ηλεκτρονιακών του στιβάδων στη θεμελιώδη κατάσταση είναι:



Εφαρμογή:

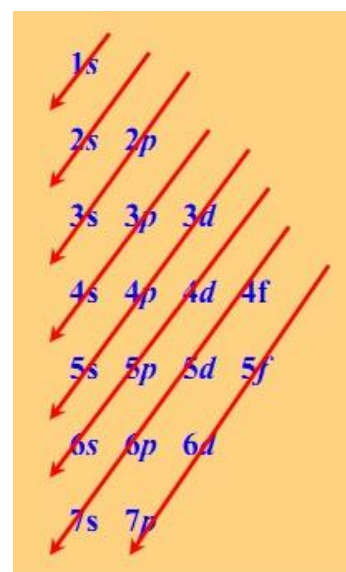
Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή των στοιχείων: ${}_2\text{He}$, ${}_6\text{C}$, ${}_8\text{O}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{20}\text{Ca}$

ΔΔΕ 11.24: Να χρησιμοποιούν τον μνημονικό κανόνα για τη διαδοχική συμπλήρωση των ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια στα πολυηλεκτρονιακά άτομα.

Επειδή δύσκολα μπορεί να θυμηθεί κανείς το διάγραμμα διαδοχής των ενεργειακών σταθμών, δίνεται ένα μνημονικό διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό, η συμπλήρωση των τροχιακών ακολουθεί μια - μια, με τη σειρά τις διαγώνιες, με τη φορά που δείχνουν τα βέλη.

Κατά αυτό τον τρόπο δομείται ηλεκτρονιακά το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση.

Σχ. 6: Μνημονικός κανόνας για τη διαδοχική συμπλήρωση των ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια στα πολυηλεκτρονιακά άτομα.



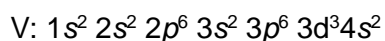
ΔΔΕ 11.25: Να εφαρμόζουν την Αρχή Δόμησης AUFBAU.

Παραδείγματα:

1. Πώς κατανέμονται, στη θεμελιώδη κατάσταση, τα εικοσιτρία (23) ηλεκτρόνια στο άτομο του βαναδίου, V;

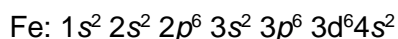
Σύμφωνα με τις τρεις (3) Αρχές οι οποίες μελετήθηκαν προηγουμένως:

- Πρώτα τοποθετούνται δύο (2) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 1s ($1s^2$).
- Μετά τοποθετούνται δύο (2) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2s ($1s^2 2s^2$).
- Ακολουθούν έξι (6) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p ($1s^2 2s^2 2p^6$).
- Στη συνέχεια δύο (2) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$).
- Έξι (6) στην υποστιβάδα 3p ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) και δύο (2) στην 4s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$).
- Τα τελευταία τρία (3) ηλεκτρόνια πάνε στην υποστιβάδα 3d, η οποία χωράει συνολικά δέκα (10) ηλεκτρόνια.
Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του βαναδίου είναι:



2. Πώς κατανέμονται, στη θεμελιώδη κατάσταση, τα εικοσιέξι (26) ηλεκτρόνια στο άτομο του σιδήρου, Fe;

- Πρώτα τοποθετούνται δύο (2) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 1s ($1s^2$).
- Μετά τοποθετούνται δύο (2) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2s ($1s^2 2s^2$).
- Ακολουθούν έξι (6) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p ($1s^2 2s^2 2p^6$).
- Στη συνέχεια δύο (2) ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$).
- Έξι (6) στην υποστιβάδα 3p ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) και δύο (2) στην 4s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$).
- Τα τελευταία έξι (6) ηλεκτρόνια πάνε στην υποστιβάδα 3d, η οποία χωράει συνολικά δέκα (10) ηλεκτρόνια.
Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του σιδήρου είναι:



Μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d αυτή έχει λιγότερη ενέργεια από την 4s. Ανάλογα ισχύει και για τις υποστιβάδες 4d και 5s.

ΔΕΕ 11.26: Να ορίζουν τι είναι ατομική διέγερση, δηλαδή διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση.

Διέγερση είναι η μετάβαση ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων από υποστιβάδα χαμηλότερης ενέργειας σε υποστιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας μέσα στην ίδια στιβάδα και με ταυτόχρονη δημιουργία μονήρων ηλεκτρονίων.

ΔΕΕ 11.27: Να εφαρμόζουν την θεωρία της διέγερσης στο άτομο του θείου και να προβλέπουν τον αριθμό των δεσμών του ατόμου του θείου όταν βρίσκεται σε θεμελιώδη και σε διεγερμένη κατάσταση.

Μελετώντας την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του θείου στη θεμελιώδη κατάσταση, η οποία είναι: $[\text{Ne}](1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p_x^2, 3p_y^1, 3p_z^1)$ το άτομο του θείου έχει στην εξωτερική στιβάδα δυο (2) μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως θα αναμενόταν να σχηματίζει μόνο την χημική ένωση H_2S . Το θείο σχηματίζει τις χημικές ενώσεις SO_2 , όπου το άτομο του θείου έχει τέσσερις (4) ομοιοπολικούς δεσμούς, SO_3 και H_2SO_4 όπου το άτομο του θείου έχει έξι (6) ομοιοπολικούς δεσμούς.

Επομένως τίθεται το ερώτημα:

Πώς το άτομο του θείου μπορεί να σχηματίσει περισσότερους ομοιοπολικούς δεσμούς από ότι είναι ο αριθμός των μονήρων ηλεκτρονίων του;

Η απόκτηση περισσότερων μονήρων ηλεκτρονίων, που παρατηρείται κατά τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών, εξηγείται με την διέγερση των ατόμων.

Άρα το θείο με ατομικό αριθμό 16 και ηλεκτρονιακή δομή $[\text{Ne}](1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p_x^2, 3p_y^1, 3p_z^1)$, έχει στην εξωτερική στιβάδα έξι (6) ηλεκτρόνια, τα οποία βάση της Απαγορευτικής Αρχής του Pauli και τον Κανόνα του Hund, είναι κατανεμημένα σε ατομικά τροχιακά όπως φαίνεται στο σχήμα 7.



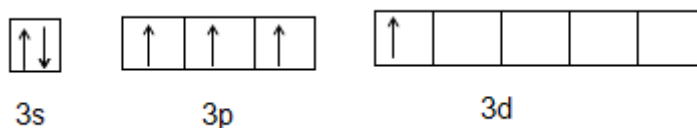
Σχ. 7: Κατανομή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας στο άτομο του θείου σε ατομικά τροχιακά, στην θεμελιώδη κατάσταση.

Με τα δυο μονήρη ηλεκτρόνια το άτομο του θείου μπορεί να σχηματίσει δυο ομοιοπολικούς δεσμούς π.χ στο μόριο του H_2S .

Πρώτη διέγερση:

Όταν ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας p απορροφήσει ενέργεια προωθείται από το συμπληρωμένο τροχιακό της υποστιβάδας $3p$ σε ένα από τα διαθέσιμα τροχιακά της υποστιβάδας $3d$. Αποτέλεσμα της διέγερσης του ατόμου είναι η δημιουργία τεσσάρων (4) μονήρων ηλεκτρονίων. Έτσι το άτομο του θείου μπορεί να δημιουργήσει τέσσερις (4) ομοιοπολικούς δεσμούς, π.χ. στο μόριο του SO_2 .

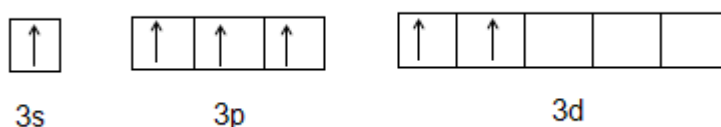
Η ενέργεια που καταναλώνεται για την διέγερση του ατόμου υπεραντισταθμίζεται κατά τον σχηματισμό χημικών δεσμών.



Σχ. 8: Κατανομή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας στο άτομο του θείου σε ατομικά τροχιακά, κατά την πρώτη διέγερση.

Δεύτερη διέγερση:

Κατά την δεύτερη διέγερση προωθείται και δεύτερο ηλεκτρόνιο από το τροχιακό $3s$ στο τροχιακό $3d$ με αποτέλεσμα το άτομο του θείου να αποκτά έξι (6) μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα και να μπορεί έτσι να σχηματίσει έξι (6) ομοιοπολικούς δεσμούς π.χ. στα μόρια του SO_3 και του H_2SO_4 .



Σχ. 9: Κατανομή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας στο άτομο του θείου σε ατομικά τροχιακά, κατά την δεύτερη διέγερση.

Μετά την διέγερση τα τροχιακά $3s$ και $3p$ υβριδίζονται (συνδιάζονται) και αποκτούν την ίδια ενέργεια και σχήμα.

Ασκήσεις

1. Να συμπληρώσετε τα κενά των πιο κάτω προτάσεων:

- α) Είναι αδύνατον να προσδιορίσουμε με ακρίβεια ταυτόχρονα τη και την ενός μικρού σωματιδίου, όπως είναι το
- β) Στην κβαντομηχανική δεν μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την να βρίσκεται σε ορισμένο χώρο.
- γ) Τα ατομικά τροχιακά περιγράφουν την του ηλεκτρονίου και μπορεί να υπάρχουν και
- δ) Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών καθορίζει ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου.
- ε) Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το του Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο πιο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το

2. Να γράψετε τα τροχιακά για τη στιβάδα M.

3. Να δηλώσετε ποιες από τις πιο κάτω τετράδες κβαντικών αριθμών είναι επιτρεπτές και ποιες όχι:

- I. (3, 1, -2, +1/2)
- II. (4, 3, +3, -1/2)
- III. (3, 0, +1, +1/2)
- IV. (1, 0, 0, +1/2)

4. Για την τετράδα (2, 0, 0, +1/2) κβαντικών αριθμών να ονομάσετε: τη στιβάδα, την υποστιβάδα, το τροχιακό και το σπιν.

5. Να συμπληρώσετε τον πιο κάτω πίνακα:

Στιβάδα	Πλήθος υποστιβάδων	Πλήθος τροχιακών
M		
	2	
		16

6. (α) Αν ο κύριος κβαντικός αριθμός ενός ατομικού τροχιακού είναι 3, ποιες είναι οι επιτρεπτές τιμές του ℓ ;
 (β) Αν ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός είναι 2, ποιες είναι οι επιτρεπτές τιμές του m_ℓ ;

7. Να γράψετε τα σύμβολα των υποστιβάδων με τους ακόλουθους κβαντικούς αριθμούς.

- α) $n=4, \ell=2$
 β) $n=2, \ell=1$
 γ) $n=2, \ell=2$
 δ) $n=4, \ell=0$

8. Να αναφέρεται ποιες από τις παρακάτω ομάδες κβαντικών αριθμών είναι επιτρεπτές για ένα ηλεκτρόνιο ατόμου και ποιες όχι.
 Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

- α) $n=0, \ell=0, m_\ell=0, m_s=+1/2$
 β) $n=1, \ell=1, m_\ell=0, m_s=+1/2$
 γ) $n=1, \ell=0, m_\ell=0, m_s=-1/2$
 δ) $n=2, \ell=1, m_\ell=-2, m_s=+1/2$
 ε) $n=2, \ell=1, m_\ell=-1, m_s=-1$

9. Ποιο από τα ακόλουθα διαγράμματα τροχιακών είναι αδύνατο σύμφωνα με την Απαγορευτική Αρχή του Pauli; Να γράψετε σύντομη εξήγηση.

- α) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \quad \uparrow \uparrow \downarrow$
 β) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \quad \uparrow \uparrow \circ$
 γ) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \quad \uparrow \uparrow \downarrow$
 δ) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \quad \uparrow \uparrow \uparrow$

10. Να γράψετε ένα διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του:

- α) ατόμου του φωσφόρου
 β) ατόμου του καλίου
 γ) ατόμου του χλωρίου
 δ) ιόντος του ασβεστίου
 ε) ιόντος του καλίου
 στ) ιόντος του χλωρίου

2. ΔΙΕΓΕΡΣΗ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Από την Α' Λυκείου γνωρίζουμε ότι: «η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού» δηλαδή παρουσιάζει περιοδικότητα, η οποία είναι σχετική με τον ατομικό τους αριθμό ή πιο συγκεκριμένα με τον αριθμό και την κατανομή των ηλεκτρονίων τους.

Κατά μήκος μιας περιόδου, υπάρχει βαθμιαία μεταβολή ιδιοτήτων. Τα στοιχεία που αντιστοιχούν στην ίδια ομάδα έχουν παρόμοιες ιδιότητες.

Πώς μπορεί να συσχετιστεί η περιοδική κατάταξη των στοιχείων με την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους όπως αυτή παρουσιάζεται πιο πάνω;

Μελετώντας την ηλεκτρονιακή δομή του φθορίου ${}_{9}\text{F}$: $1s^2 2s^2 2p^5$ συμπεραίνουμε ότι: Το φθόριο έχει δυο στιβάδες, την $K=1$ και την $L=2$, άρα ανήκει στη δεύτερη περίοδο. Επίσης έχει 7 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και επομένως ανήκει στην VIIA ομάδα.

Γενικό συμπέρασμα:

1. Ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατανομή των ηλεκτρονίων του ατόμου του στοιχείου, καθορίζει τον αριθμό της περιόδου που ανήκει το στοιχείο.
2. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας καθορίζει τον αριθμό της κύριας ομάδας που ανήκει το στοιχείο.

Τομείς του Περιοδικού Πίνακα:

Το σύνολο των στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια στον ίδιο τύπο υποστιβάδας αποτελούν ένα τομέα του περιοδικού πίνακα. Υπάρχουν τέσσερις τομείς στον περιοδικό πίνακα, οι τομείς s, p, d και f.

Τομέας s: Η υποστιβάδα s έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας s περιλαμβάνει δυο κύριες ομάδες. Την ομάδα των αλκαλίων, IA και την ομάδα των αλκαλικών γαιών, IIA. Έτσι το ${}_{12}\text{Mg}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ ανήκει στον τομέα s και στην ομάδα IIA.

Τομέας p: Ο τομέας p περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε τροχιακό της υποστιβάδας p. Έτσι το ${}_{7}\text{N}$: $1s^2, 2s^2, 2p^3$ ανήκει στον τομέα p και στην ομάδα VA.

Ο τομέας d: Ο τομέας d περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε τροχιακό της υποστιβάδας d. Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει και τα στοιχεία μετάπτωσης. Η υποστιβάδα d χωράει δέκα (10) ηλεκτρόνια γι' αυτό ο τομέας d έχει δέκα (10) δευτερεύουσες ομάδες.

Τομέας f: Ο τομέας f περιλαμβάνει στοιχεία, των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο τοποθετείται στην υποστιβάδα f. Ο τομέας f περιλαμβάνει δεκατέσσερις (14) ομάδες αφού η υποστιβάδα f χωράει δεκατέσσερα (14) ηλεκτρόνια. Στον τομέα f ανήκουν οι λανθανίδες και οι ακτινίδες.

Σχ. 1 Περιοδικός Πίνακας

	1		Τομέας p														18	
	IA																VIIIA	
1	H	2	Πλήρωση υποστιβάδας 1s														He	
	1	IIA															2	
2	Li	Be	Τομέας d										B	C	N	O	F	Ne
	Πλήρωση 2s												Πλήρωση υποστιβάδας 2p					
	3	4	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10
3	Na	Mg	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Πλήρωση 3s												Πλήρωση υποστιβάδας 3p					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Πλήρωση 4s		Πλήρωση υποστιβάδας 3d										Πλήρωση υποστιβάδας 4p					
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Πλήρωση 5s		Πλήρωση υποστιβάδας 4d										Πλήρωση υποστιβάδας 5p					
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Πλήρωση 6s		Πλήρης πλήρωση υποστιβάδας 5d										Πλήρωση υποστιβάδας 6p					
	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	Fr	Ra	**Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut					
	Πλήρωση 7s		Πλήρης 6d															
	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113					

Τομέας f

*Σειρά
Λανθανίου

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Πλήρωση υποστιβάδας 4f													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

**Σειρά
Ακτινίου

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Πλήρωση υποστιβάδας 5f													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

Διέγερση-Υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα.

Διέγερση

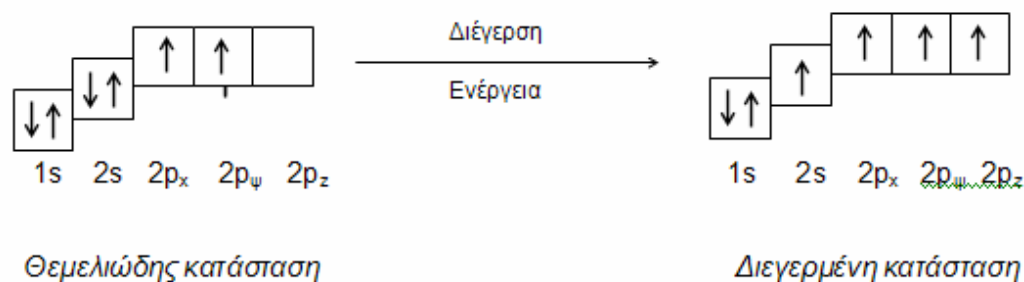
Στην Α' Λυκείου μάθαμε ότι ένα άτομο μπορεί να σχηματίσει αριθμό ομοιοπολικών δεσμών, ο οποίος είναι ίσος με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους στιβάδας.

Μελετώντας την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του άνθρακα, η οποία είναι: $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$, βλέπουμε πως το άτομο του άνθρακα περιέχει δυο μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως θα αναμέναμε ο άνθρακας να σχηματίζει την χημική ένωση CH_2 , η οποία όμως δεν είναι δυνατή. Η απλούστερη οργανική ένωση του άνθρακα είναι το μεθάνιο με μοριακό τύπο CH_4 . Επομένως θέτονται τα ερωτήματα:

1. Πώς το άτομο του άνθρακα μπορεί να σχηματίσει τέσσερις (4) ομοιοπολικούς δεσμούς;
2. Γιατί η ενέργεια που χρειάζεται για να σπάσει ο δεσμός, είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που θα αναμενόταν εάν οι χημικοί δεσμοί δημιουργούνταν με απλή επικάλυψη ομοαξονικών τροχιακών;
3. Γιατί η τρισδιάστατη δομή των μορίων δεν συνάδει με την τρισδιάστατη δομή των τροχιακών;

Το πρώτο ερώτημα, δηλαδή η δυνατότητα του ατόμου του άνθρακα να αποκτήσει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια κατά τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών εξηγείται με την **θεωρία της διέγερσης**. Κατά τη **διέγερση** του ατόμου, τα ηλεκτρόνια απορροφώντας ενέργεια, μπορεί να μεταπηδήσουν από χαμηλότερης ενέργειας υποστιβάδα σε ψηλότερης ενέργειας υποστιβάδα, στην ίδια στιβάδα. Αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής διέγερσης είναι η αύξηση των μονήρων ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα του διεγερμένου ατόμου σε σύγκριση με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων του ίδιου ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση.

Στην περίπτωση του ατόμου του άνθρακα, ${}_6C$, αποτέλεσμα της διέγερσης είναι η δημιουργία τεσσάρων (4) μονήρων ηλεκτρονίων με τα οποία το άτομο του άνθρακα μπορεί να σχηματίσει τέσσερις (4) ομοιοπολικούς δεσμούς. Η διέγερση του ατόμου του ${}_6C$ ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) παριστάνεται στο σχήμα 2.

Σχ. 2 Διέγερση του ατόμου του άνθρακα, ${}_6\text{C}$

Η ενέργεια που καταναλώνεται για την διέγερση του ατόμου υπεραντισταθμίζεται κατά τον σχηματισμό χημικών δεσμών.

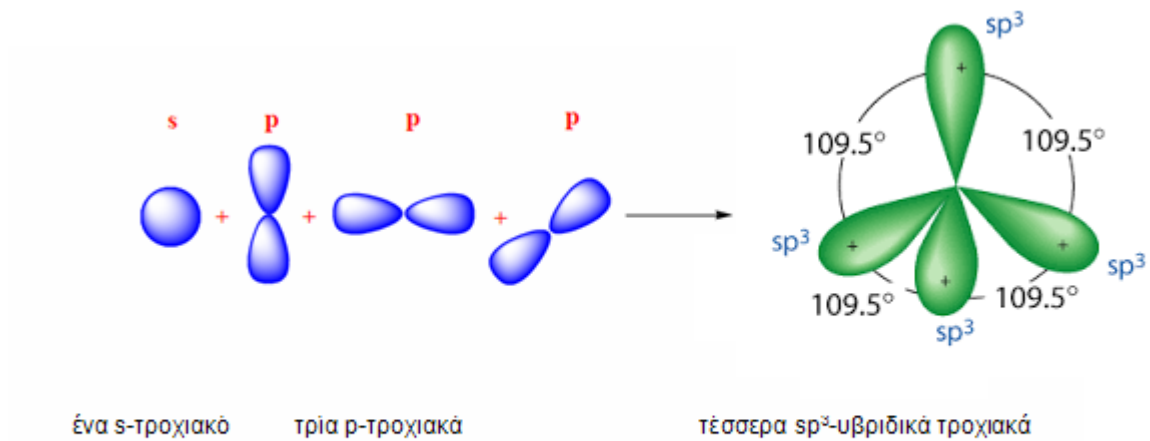
Ο υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα

Το δεύτερο και τρίτο ερώτημα εξηγούνται με την θεωρία του υβριδισμού. Σύμφωνα με αυτή την θεωρία ατομικά τροχιακά παραπλήσιας ενεργειακής στάθμης συνδυάζονται (αναμιγνύονται) και δημιουργούνται ισάριθμα **υβριδικά τροχιακά** που είναι ισοδύναμα μεταξύ τους ως προς την ενέργεια και τη μορφή.

Παραδείγματα υβριδισμού στο άτομο του άνθρακα

- α) Εάν το s-τροχιακό της στιβάδας σθένους υβριδιστεί με ένα (1) p-τροχιακό τότε δημιουργούνται δύο (2) υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως sp .
- β) Εάν το s-τροχιακό της στιβάδας σθένους υβριδιστεί με δυο (2) p-τροχιακά τότε δημιουργούνται τρία (3) υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως sp^2 .
- γ) Εάν το s-τροχιακό της στιβάδας σθένους υβριδιστεί με τρία (3) p-τροχιακά τότε δημιουργούνται τέσσερα (4) υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως sp^3 .

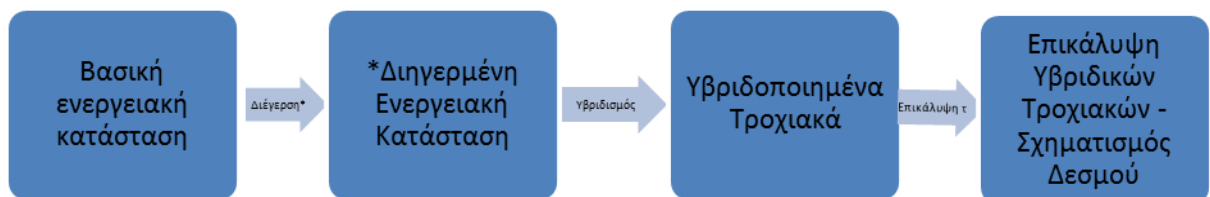
Το κάθε υβριδικό τροχιακό, sp^3 , sp^2 ή sp , ως αποτέλεσμα ανάμιξης s και p τροχιακών, έχει ενδιάμεσα χαρακτηριστικά των δύο (2) τροχιακών. Γεωμετρικά, το sp^3 -υβριδικό τροχιακό αποτελείται από δύο (2) λοβούς, ένα πολύ μικρό και ένα πολύ μεγάλο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.

Σχ. 3 sp^3 υβριδικό τροχιακό

Τα υβριδικά τροχιακά λόγω της δομής τους, έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και επομένως η επικάλυψη τους με τα τροχιακά άλλων ατόμων είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πιο ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί, σε σύγκριση με τους δεσμούς που θα σχηματίζονταν με επικάλυψη των τροχιακών που προϋπήρχαν στα άτομα πριν τον υβριδισμό. Η θεωρία του υβριδισμού επεξηγεί επίσης την τρισδιάστατη δομή των μορίων.

Επικάλυψη υβριδικών τροχιακών - Σχηματισμός δεσμών

Για την καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας του σχηματισμού χημικού δεσμού, δίνεται το πιο κάτω διάγραμμα στο οποίο φαίνονται ενδεικτικά οι φάσεις από τις οποίες περνά ένα άτομο (συγκεκριμένα του άνθρακα) κατά την δημιουργία δεσμού:



Σχ. 4 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού δεσμού

Τα άτομα μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς και στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, οπότε στο διάγραμμα, παραλείπεται το στάδιο της διέγερσης.

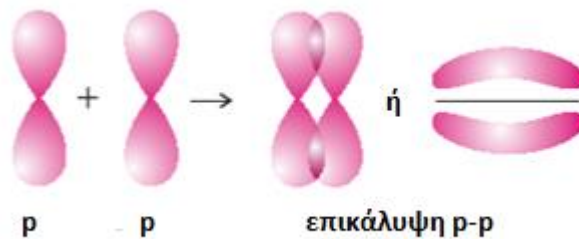
Ανάλογα με τον τρόπο επικάλυψης των ατομικών ή/και των υβριδικών τροχιακών προκύπτουν σ ή π δεσμοί.

Ο σ -δεσμός είναι ο δεσμός που προκύπτει με επικάλυψη των τροχιακών κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων (ομοαξονική ή μετωπική επικάλυψη). Παραδείγματα ομοαξονικής (μετωπικής) επικάλυψης δίνονται στο σχήμα 5.



Σχ. 5 Σχηματισμός σ -δεσμού με ομοαξονική επικάλυψη

Ο π -δεσμός προκύπτει με πλευρική επικάλυψη των ατομικών p τροχιακών, όταν δηλαδή οι άξονες συμμετρίας των p τροχιακών είναι παράλληλοι. Ο π -δεσμός σχηματίζεται μετά από τον σχηματισμό του σ -δεσμού και τα p ατομικά τροχιακά τα οποία επικαλύπτονται πλευρικά, είναι κάθετα στον άξονα του ήδη σχηματισμένου σ -δεσμού (σχήμα 6).

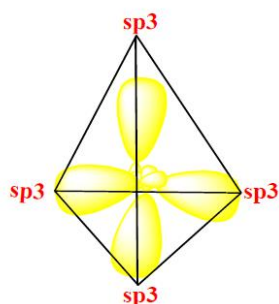


Σχ. 6 Σχηματισμός π -δεσμού με πλευρική επικάλυψη

1. Απλός δεσμός

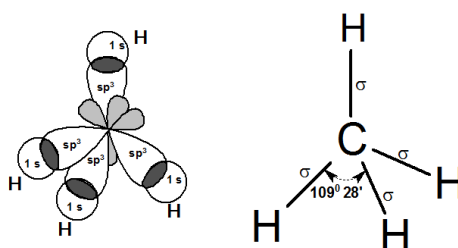
Σχηματισμός του μορίου του μεθανίου, CH₄ ή άλλων ενώσεων με δεσμούς ομοαξονικής επικάλυψης

Στην περίπτωση σχηματισμού του μορίου του μεθανίου, CH₄ ένα (1) s και τρία (3) p ατομικά τροχιακά υβριδίζονται και δημιουργούνται τέσσερα (4) ισοδύναμα sp³ υβριδικά τροχιακά. Τα τέσσερα (4) υβριδικά τροχιακά έχουν τέτοια κατεύθυνση στον χώρο έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώσεις μεταξύ τους και πιο συγκεκριμένα διευθετούνται σε τετραεδρική διάταξη.



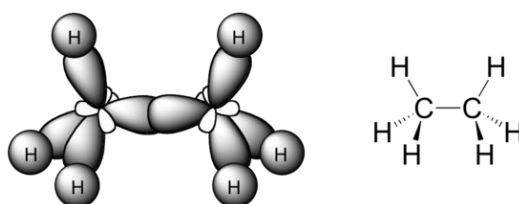
Σχ. 7 Τετραεδρική διάταξη των sp^3 -υβριδικών τροχιακών στο άτομο του άνθρακα.

Κάθε ένα από τα τέσσερα (4) sp^3 -υβριδικά τροχιακά του ατόμου του άνθρακα επικαλύπτεται με το s-τροχιακό του ατόμου του υδρογόνου και προκύπτουν τέσσερις (4) σ-δεσμοί. Η μοριακή γεωμετρία του μεθανίου είναι τετραεδρική (Σχ.8) και λόγω της συμμετρίας, το μόριο είναι άπολο.



Σχ. 8 Μοριακή Γεωμετρία του μορίου του μεθανίου, CH_4 .

Στο μόριο του αιθανίου, δύο (2) ομοαξονικά sp^3 - υβριδικά τροχιακά που προέρχονται ένα (1) από κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτονται μεταξύ τους και σχηματίζουν έτσι ένα (1) σ - δεσμό μεταξύ των δύο (2) ατόμων του άνθρακα. Τα υπόλοιπα τρία (3) sp^3 - υβριδικά τροχιακά σε κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτονται με το s - τροχιακό του υδρογόνου και προκύπτουν έτσι έξι (6) σ – δεσμοί (σχήμα 9).



Σχ. 9 Μοριακή γεωμετρία του μορίου του αιθανίου, C_2H_6

2. Διπλός δεσμός

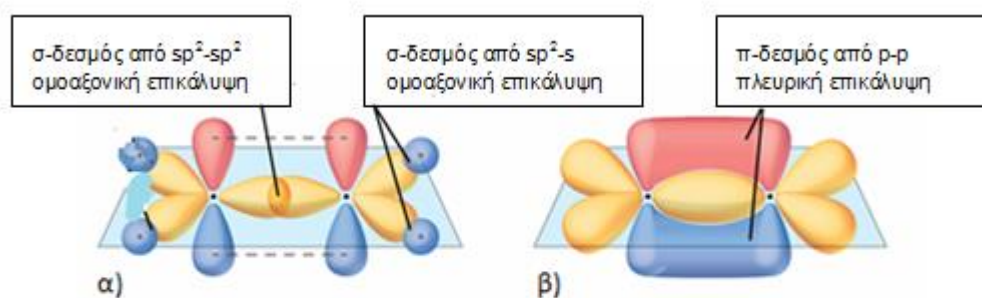
Σχηματισμός του μορίου του αιθενίου, C_2H_4

Κατά τον σχηματισμό του μορίου του αιθενίου, τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται σε κατάσταση υβριδισμού sp^2 . Κατά τον υβριδισμό προκύπτουν τρία ισοδύναμα sp^2 -υβριδικά τροχιακά με επίπεδη τριγωνική διάταξη στον χώρο. Το τροχιακό p που δεν παίρνει μέρος στον υβριδισμό είναι κάθετο στο επίπεδο των sp^2 -υβριδικών τροχιακών.

Στο μόριο του αιθενίου, δυο (2) ομοαξονικά sp^2 -υβριδικά τροχιακά, τα οποία προέρχονται από κάθε άτομο του άνθρακα, επικαλύπτονται μεταξύ τους και σχηματίζουν έτσι ένα (1) σ -δεσμό μεταξύ των δύο ατόμων του άνθρακα. Τα υπόλοιπα δυο (2) sp^2 -υβριδικά τροχιακά σε κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτονται με το s -τροχιακό του υδρογόνου και προκύπτουν έτσι τέσσερις (4) σ -δεσμοί.

Τα δυο p -τροχιακά (ένα σε κάθε άτομο του άνθρακα), που δεν συμμετέχουν στον υβριδισμό, είναι παράλληλα μεταξύ τους. Όταν τα δυο (2) άτομα του άνθρακα πλησιάσουν μεταξύ τους τότε τα παράλληλα αυτά τροχιακά επικαλύπτονται πλευρικά σχηματίζοντας ένα (1) π -δεσμό, με το ηλεκτρονικό νέφος να είναι συμμετρικά κατανεμημένο πάνω και κάτω από το επίπεδο των υβριδισμένων τροχιακών.

Επειδή η επικάλυψη των τροχιακών στον π -δεσμό είναι μικρότερη από την επικάλυψη των τροχιακών στον σ -δεσμό, ο π -δεσμός είναι ασθενέστερος από τον σ -δεσμό.



Σχ. 10 Διαγραμματική παρουσίαση της τρισδιάστατης διάταξης των σ - και π -δεσμών στο μόριο του αιθενίου, C_2H_4 .

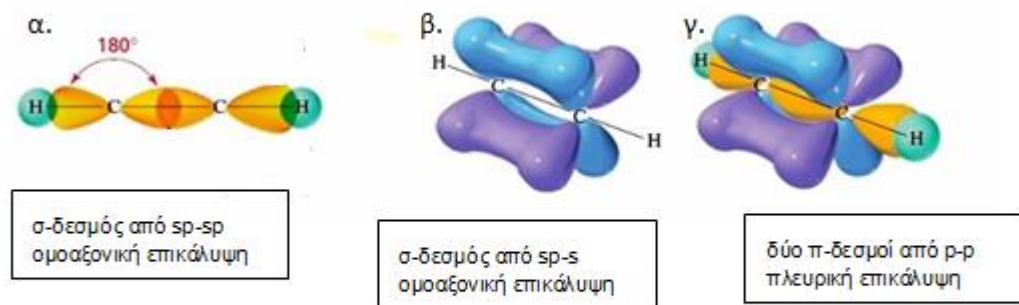
3. Τριπλός δεσμός

Σχηματισμός του μορίου του αιθινίου, C_2H_2

Κατά τον σχηματισμό του μορίου του αιθινίου τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται σε κατάσταση υβριδισμού sp . Κατά τον υβριδισμό προκύπτουν δύο ισοδύναμα sp -υβριδικά τροχιακά με γραμμική διάταξη στο χώρο. Τα τροχιακά p που δεν παίρνουν μέρος στον υβριδισμό είναι κάθετα στον άξονα των sp -υβριδικών τροχιακών και κάθετα μεταξύ τους.

Στο μόριο του αιθινίου, δυο (2) ομοαξονικά sp -υβριδικά τροχιακά που προέρχονται από κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτονται μεταξύ τους και σχηματίζουν έτσι ένα (1) σ -δεσμό μεταξύ των δύο (2) ατόμων του άνθρακα. Το άλλο sp -υβριδικό τροχιακό σε κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτεται με το s -τροχιακό του υδρογόνου και προκύπτουν έτσι δυο (2) σ -δεσμοί.

Τα p -τροχιακά του ενός ατόμου του άνθρακα, τα οποία δεν πήραν μέρος στον υβριδισμό, είναι παράλληλα προς τα αντίστοιχα p -τροχιακά του άλλου ατόμου του άνθρακα. Τα τροχιακά αυτά επικαλύπτονται πλευρικά σχηματίζοντας δυο (2) π -δεσμούς.



Σχ. 11 Οι σ - και π -δεσμοί στο μόριο του αιθινίου, C_2H_2 .

3. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

Στην Α΄ Λυκείου έχει αναφερθεί ότι τα άτομα στα μόρια των στοιχείων ή των χημικών ενώσεων, καθώς και τα ιόντα στις ιοντικές ενώσεις συγκρατούνται με ισχυρές δυνάμεις έλξης που ονομάζονται χημικοί δεσμοί. Έχουν μελετηθεί ο ιοντικός και ο ομοιοπολικός δεσμός.

Ομοιοπολικός δεσμός

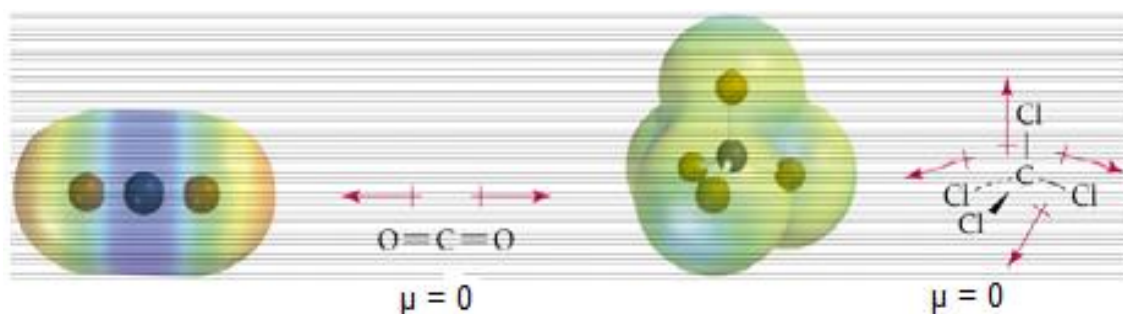
Όταν ο ομοιοπολικός χημικός δεσμός δημιουργηθεί μεταξύ ατόμων με ίδια ηλεκτροαρνητικότητα χαρακτηρίζεται μη πολικός ομοιοπολικός δεσμός, ενώ όταν δημιουργηθεί μεταξύ ατόμων με διαφορετική ηλεκτροαρνητικότητα χαρακτηρίζεται πολικός ομοιοπολικός δεσμός.

- Στον πολικό ομοιοπολικό δεσμό παρατηρείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου (μερικώς αρνητικό φορτίο) στο ηλεκτροαρνητικότερο άτομο, ενώ στο λιγότερο ηλεκτροαρνητικό άτομο παρατηρείται πλεόνασμα θετικού φορτίου (μερικώς θετικό φορτίο).
- Στα πολικά μόρια παρατηρούνται δύο (2) πόλοι και ονομάζονται δίπολα.
- Η διπολική ροπή αποτελεί το μέτρο της πολικότητας ενός μορίου και είναι διανυσματικό μέγεθος.
- Μόρια με πολικούς δεσμούς και με ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους, είναι μη πολικά (έχουν συνισταμένη διπολική ροπή ίση με μηδέν).

Παράδειγμα

Στα μόρια CO_2 και CCl_4 οι δεσμοί C-O και C-Cl είναι πολικοί δεσμοί

Τα μόρια εξαιτίας της συμμετρίας τους δεν είναι πολικά μόρια (Διπολική Ροπή $\mu=0$)



Ενδομοριακές Δυνάμεις ονομάζονται οι δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα στα μόρια των χημικών στοιχείων ή των χημικών ενώσεων και ονομάζονται ομοιοπολικοί δεσμοί.

Πώς εξηγείται η διαφορά στις φυσικές ιδιότητες των πιο κάτω χημικών ενώσεων;

1. Το πεντάνιο έχει ψηλότερο σημείο ζέσεως από το 2,2- διμεθυλοπροπάνιο.
2. Το βουτάνιο είναι δυσδιάλυτο στο νερό, ενώ η προπανάλη είναι ευδιάλυτη.
3. Η προπανάλη είναι πιο πτητική από την προπαν-1-όλη.

Τις παρατηρήσεις αυτές μπορούμε να τις εξηγήσουμε με βάση τη θεωρία των διαμοριακών δυνάμεων.

Οι διαμοριακές δυνάμεις δεν χαρακτηρίζονται ως δεσμοί αλλά ως ελκτικές δυνάμεις.

Διαμοριακές δυνάμεις: Ονομάζονται οι ελκτικές δυνάμεις (ηλεκτροστατικής φύσεως) μεταξύ των μορίων.

Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι γενικά ασθενέστερες από τις ενδομοριακές και καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες της ουσίας.

Οι διαμοριακές δυνάμεις διακρίνονται σε τρία είδη:

1. Δυνάμεις διασποράς ή Δυνάμεις London
2. Δυνάμεις διπόλου – διπόλου
3. Δεσμός υδρογόνου.

Συχνά, οι δυνάμεις διασποράς και οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου αποκαλούνται ενοποιημένα με τον όρο δυνάμεις Van der Waals.

Οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων, επηρεάζουν τη φυσική κατάσταση της ουσίας, σε κάθε δεδομένο σύνολο συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης. Έτσι, για να αλλάξει η φυσική κατάσταση μιας ουσίας πρέπει να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις.

διαμοριακές δυνάμεις : ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων

Ενδομοριακές δυνάμεις : δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα μέσα στο μόριο- ομοιοπολικός δεσμός

διαμοριακές - ενδομοριακές

- 41 kJ για την εξάτμιση ενός mole νερού (διαμοριακές)
- 930 kJ για την διάσπαση όλων των δεσμών O-H σ' ένα mole νερού (ενδομοριακές)



Γενικά οι διαμοριακές είναι πολύ ασθενέστερες από τις ενδομοριακές

11.2

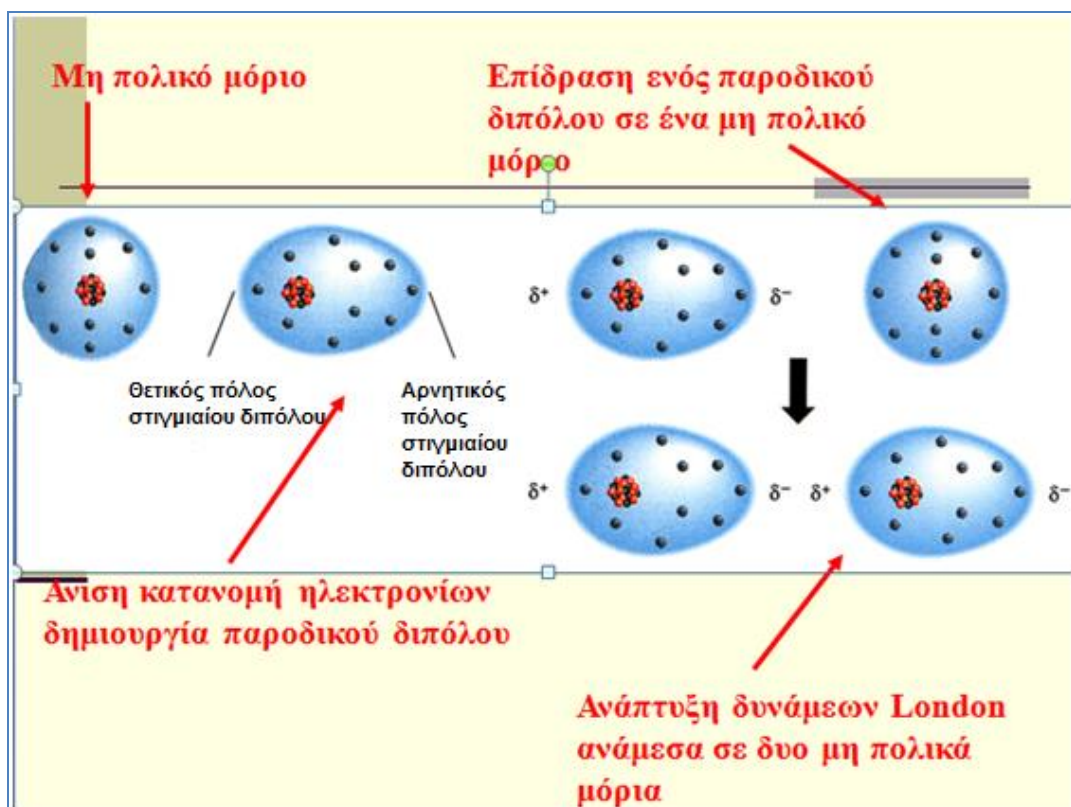
Διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London

Οι δυνάμεις διασποράς αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια των ουσιών ανεξάρτητα από το εάν αυτά είναι πολικά ή μη πολικά.

Πώς αναπτύσσονται οι δυνάμεις διασποράς;

- Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός μορίου μετατοπίζεται στιγμιαία.
- Η μετατόπιση αυτή προκαλεί στιγμιαία πόλωση στο μόριο, δηλαδή δημιουργούνται συσσωρεύσεις-πλεόνασμα θετικού και αρνητικού φορτίου σε αυτό.
- Καθώς αναπτύσσεται στιγμιαία θετικό φορτίο στο ένα άκρο του μορίου, αναπτύσσεται, εξ επαγωγής, αρνητικό φορτίο στο άκρο ενός γειτονικού μορίου, το οποίο ονομάζεται επαγόμενο δίπολο.
- Ως επακόλουθο, αναπτύσσεται μεταξύ των γειτονικών μορίων ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης για μια πολύ μικρή χρονική στιγμή.
- Η μετατόπιση των ηλεκτρονίων στα μόρια αλλάζει, αλλά αυτό γίνεται ταυτόχρονα και στα γειτονικά μόρια με αποτέλεσμα η ελκτική δύναμη ανάμεσα στα μόρια να διατηρείται.

Οι διαμοριακές δυνάμεις αυτές δεν έχουν καθορισμένη κατεύθυνση, για αυτό και ονομάζονται δυνάμεις διασποράς.

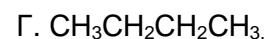
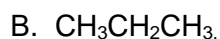
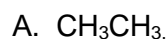


Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς εξαρτάται:

1. Από τη σχετική μοριακή μάζα (M_r):

Με την αύξηση της M_r (αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο μόριο), η κατανομή των ηλεκτρονίων διαταράσσεται ευκολότερα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισχυρότερα στιγμιαία δίπολα, επομένως ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

Παράδειγμα: Να εξηγήσετε ποια από τις παρακάτω οργανικές ενώσεις Α, Β και Γ έχει το μεγαλύτερο σημείο ζέσεως.



Απάντηση:

- Και οι τρεις (3) ενώσεις είναι μη πολικές ομοιοπολικές ενώσεις.
- Άρα, μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται μόνο διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- Η ένωση Γ έχει τη μεγαλύτερη ανθρακοαλυσίδα και επομένως τη μεγαλύτερη M_r .
- Όσο πιο μεγάλη είναι η M_r της ένωσης, τόσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων.

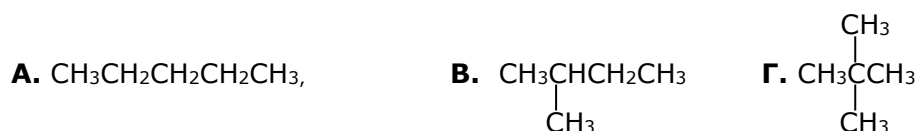
- Επομένως μεταξύ των μορίων της ένωσης Γ αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τις ενώσεις Α και Β.
- Ως αποτέλεσμα απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις διασποράς για να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση.
- Επομένως η ένωση Γ θα έχει το μεγαλύτερο σημείο ζέσεως.

2. Από τη μοριακή γεωμετρία.

- Όσο πιο ευθύγραμμο είναι ένα μόριο, τόσο πιο μεγάλο αριθμό σημείων επαφής έχει, επομένως αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- Στα ευθύγραμμα μόρια αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τα διακλαδισμένα (σφαιρικά) μόρια ίδιας μοριακής μάζας.

Παράδειγμα:

Στον μοριακό τύπο C_5H_{12} , αντιστοιχούν οι ενώσεις με τους πιο κάτω Σ.Τ.:



Να κατατάξετε τις πιο πάνω ενώσεις Α, Β και Γ κατά σειρά αύξησης του σημείου ζέσεώς τους. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

Απάντηση:

- Οι πιο πάνω ενώσεις έχουν την ίδια Μr.
- Είναι μη πολικές ομοιοπολικές ενώσεις.
- Επομένως μεταξύ των μορίων τους ασκούνται μόνο διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- Τα μόρια της ένωσης Α έχουν ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, τα μόρια της ένωσης Β έχουν μια διακλάδωση και της ένωσης Γ έχουν δύο (2) διακλαδώσεις.
(ή τα μόρια της ένωσης Γ είναι πιο σφαιρικά από τα μόρια της ένωσης Β που είναι πιο σφαιρικά από τα μόρια της ένωσης Α).
- Η ένωση Α έχει περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων της σε σύγκριση με την ένωση Β, η οποία έχει περισσότερα σημεία επαφής από την ένωση Γ.

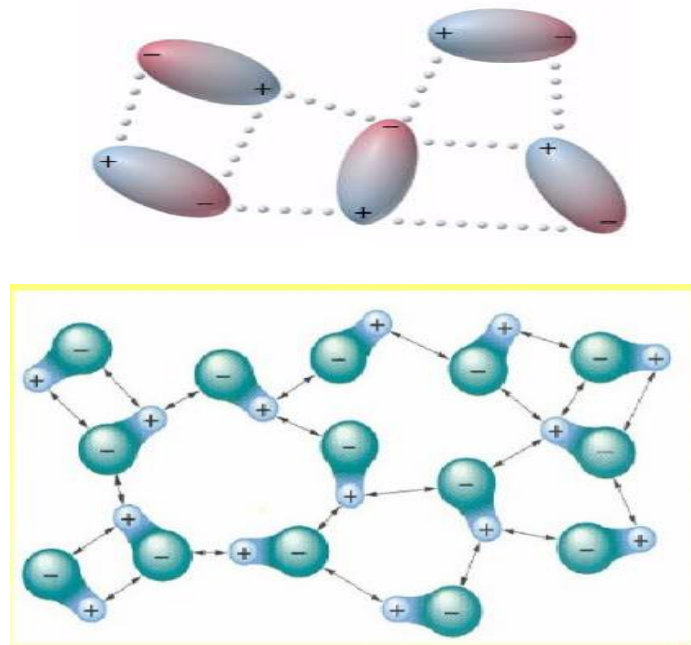
- Επομένως οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ισχυρότερες στην ένωση Α από την ένωση Β, η οποία έχει ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από την ένωση Γ.
- Όσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις τόσο πιο πολλή ενέργεια απαιτείται για να υπερνικηθούν.
- Η σειρά αύξησης του σημείου ζέσεως των τριών ενώσεων είναι $\Gamma < \mathbf{B} < \mathbf{A}$

Διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου

Οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου αναπτύσσονται μεταξύ πολικών μορίων.

Πολικά μόρια είναι τα μόρια, τα οποία αποτελούνται από άτομα με διαφορετική ηλεκτροαρνητικότητα, έχουν πολωμένους δεσμούς και στα οποία παρατηρείται ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρικού φορτίου.

Οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου είναι ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης, οι οποίες αναπτύσσονται ανάμεσα στο μερικώς θετικά φορτισμένο άκρο ενός μορίου και στο μερικώς αρνητικά φορτισμένο άκρο ενός γειονικού μορίου δημιουργώντας προσανατολισμό στα μόρια, όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα.



Λόγω της φύσεως τους, οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου είναι πιο ισχυρές από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου αυξάνεται όσο αυξάνεται η πόλωση των μορίων με την προϋπόθεση τα μόρια να έχουν περίπου την ίδια M_r .

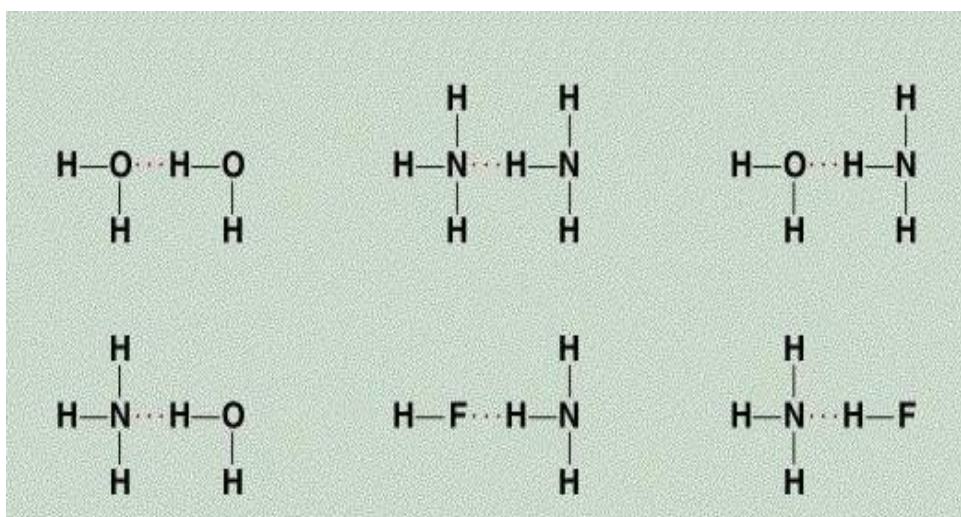
Όταν δύο πολικά μόρια βρεθούν με κατάλληλο προσανατολισμό, δηλαδή το θετικό άκρο του ενός μορίου κοντά στο αρνητικό άκρο του άλλου μορίου, έλκονται μεταξύ τους και πλησιάζουν το ένα στο άλλο.

Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου

Είναι μια ειδική περίπτωση διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου και αναπτύσσεται σε ενώσεις που περιέχουν ενδομοριακό (ομοιοπολικό) δεσμό μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου, H και ενός από τα πολύ ηλεκτροαρνητικά στοιχεία με σχετικά μικρό μέγεθος: F, N και O.

Όταν ένα άτομο υδρογόνου συνδέεται μέσω ομοιοπολικού δεσμού με ένα από τα ηλεκτροαρνητικότερα άτομα (F, N ή O), το άτομο αυτό έλκει ισχυρά το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα ο χημικός δεσμός, ο οποίος δημιουργείται, είναι ισχυρά πολωμένος. Το άτομο του υδρογόνου συγκεντρώνει πολύ λίγη ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω του, αποκτώντας μερικώς θετικό φορτίο (δ^+), ενώ το ηλεκτροαρνητικό άτομο μερικώς αρνητικό φορτίο (δ^-). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το άτομο του υδρογόνου μπορεί να δράσει ως γέφυρα προς το ηλεκτροαρνητικό άτομο μικρού μεγέθους (O, N και F), το οποίο έχει μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, ασκώντας σε αυτό ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης.

Ο δεσμός υδρογόνου είναι οι δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ του $H^{\delta+}$ ενός μορίου και του ισχυρά ηλεκτροαρνητικού ατόμου $O^{\delta-}$, $F^{\delta-}$ ή $N^{\delta-}$ γειτονικού μορίου.



Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων

Είδος Δεσμού	Ενέργεια διάσπασης KJ/mol
Ιοντικός ή ομοιοπολικός	100-1000
Διπόλων / διασποράς	0,1-10 (ενέργεια διάσπασης διπόλων > ενέργεια διάσπασης δεσμών διασπορά)
Δεσμοί υδρογόνου	40

Σύγκριση ισχύος ενδομοριακών και διαμοριακών διαμοριακών δυνάμεων

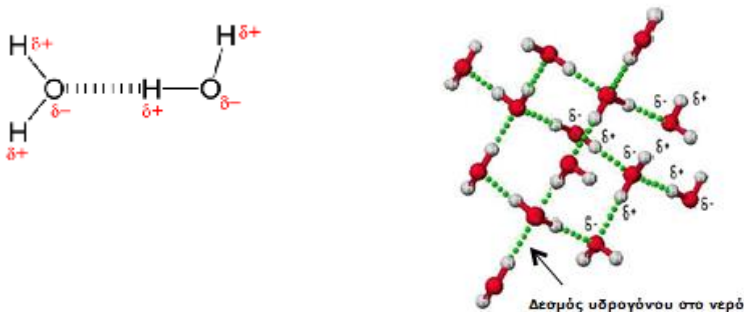
Αύξηση ισχύος

στιγμαϊό δίπολο με στιγμαϊό δίπολο	δίπολο με στιγμαϊό δίπολο	δίπολο με δίπολο	δεσμός υδρογόνου	Δεσμός ιόντος με δίπολο	Ιοντικός και ομοιοπολικός δεσμός
					

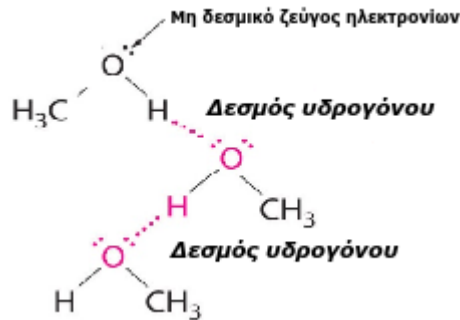
Ο δεσμός υδρογόνου δεν αναπτύσσεται μόνο ανάμεσα σε άτομα διαφορετικών μορίων, αλλά είναι δυνατόν να αναπτυχθεί και ανάμεσα σε άτομα του ίδιου μορίου. Οι μεγαλομοριακές ενώσεις σε όλα τα έμβια συστήματα (π.χ. το DNA, οι πρωτεΐνες) πολύ συχνά δημιουργούν τη γεωμετρική δομή που χρειάζονται, για τις διάφορες εξειδικευμένες βιοχημικές λειτουργίες τους, με δεσμούς υδρογόνου.

Ο δεσμός υδρογόνου αποτελεί το ισχυρότερο είδος διαμοριακών δυνάμεων.

Δεσμός υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού



Δεσμός υδρογόνου μεταξύ μορίων μεθανόλης



Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών

A. Επίδραση στο σημείο ζέσεως

Με την αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων σε μια ουσία, αυξάνεται το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις αυτές, οπότε αυξάνεται το σημείο ζέσεως της ουσίας.

Παράδειγμα:

Να κατατάξετε τις πιο κάτω ενώσεις Α, Β και Γ με βάση το αυξανόμενο σημείο ζέσεως. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

A. CH₃CH₂OH B. CH₃CH₂CH₃ Γ. CH₃CHO

Απάντηση:

- Και οι τρεις (3) ενώσεις έχουν παραπλήσια Μ_r και ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, άρα μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς παρόμοιας ισχύος.
- Επιπλέον, μεταξύ των μορίων της ένωσης Α αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, λόγω παρουσίας Ο-Η, ενώ μεταξύ των μορίων της ένωσης Γ αναπτύσσονται δυνάμεις διπόλου-διπόλου, λόγω παρουσίας C=O.
- Οι δεσμοί υδρογόνου στην ένωση Α είναι πιο ισχυροί από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου στην ένωση Γ, οι οποίες είναι πιο ισχυρές από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς στην ένωση Β.
- Επομένως, χρειάζονται περισσότερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις της ένωσης Α από ότι της ένωσης Γ και της ένωσης Β περισσότερη ενέργεια από ότι της ένωσης Β.
- Άρα αναμένεται: $B < \Gamma < A$
 $\xrightarrow{\text{Αύξηση σ.ζ.}}$

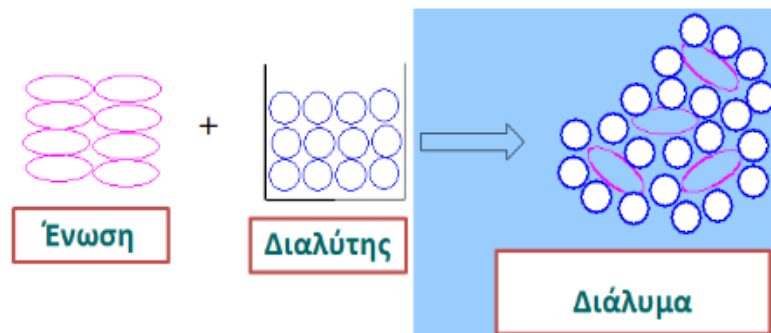
B. Επίδραση στη διαλυτότητα

Η διαλυτότητα μιας ουσίας καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του διαλύτη, η θερμοκρασία και η πίεση (μόνο για αέρια).

Το γενικό πλαίσιο, το οποίο καθορίζει τη διαλυτότητα μιας ουσίας σε ένα διαλύτη, είναι η σχετική ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διαλύτη-διαλύτη, διαλύτη-διαλυμένης ουσίας και διαλυμένης ουσίας-διαλυμένης ουσίας.

Η διαλυτότητα είναι το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ των δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη, ανάμεσα στα μόρια της ουσίας που θέλουμε να διαλυτοποιήσουμε και ανάμεσα στις δυνάμεις που θα αναπτυχθούν όταν αναμιχθεί ο διαλύτης με τη διαλυμένη ουσία.

Για παράδειγμα, για να διαλυτοποιηθεί μια ουσία σε ένα υγρό διαλύτη πρέπει πρώτα τα μόρια του διαλύτη να υπερνικήσουν τις δυνάμεις μεταξύ τους, έτσι ώστε να βρουν τον δρόμο τους γύρω από κάθε μόριο της ουσίας προς διάλυση. Αυτό επιτυγχάνεται καλύτερα όταν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και εκείνες μεταξύ της προς διάλυση ουσίας είναι παρόμοιες.



Οι πολικές ουσίες διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι μη πολικές ουσίες διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες.

A) Η διαλυμένη ουσία είναι μη πολική

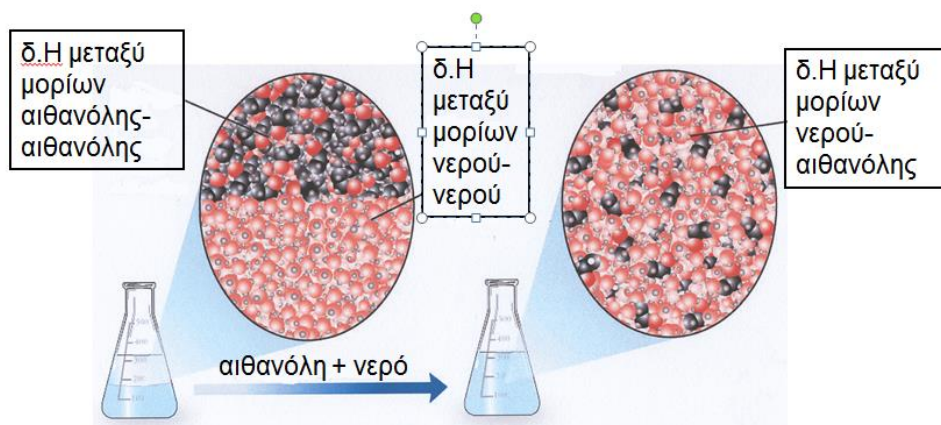
Αν η ουσία που προστίθεται στο νερό είναι μη πολική ομοιοπολική,

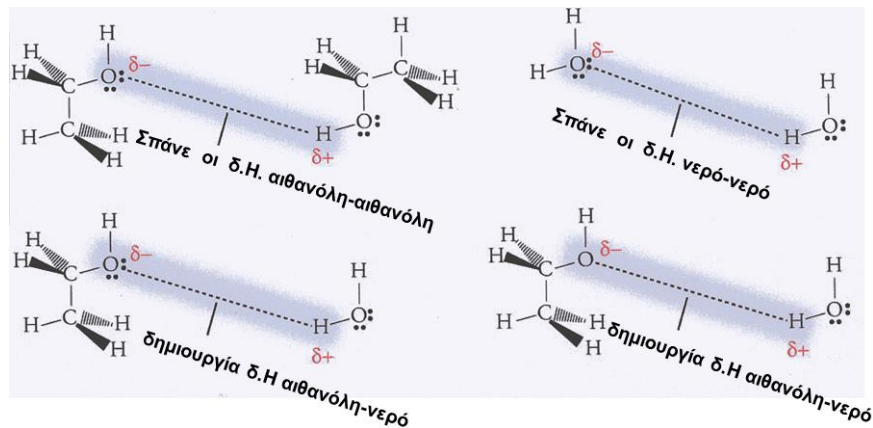
- τότε η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του διαλύτη (νερού) και των μορίων της ουσίας
- δεν μπορούν να υπερνικήσουν την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς που ασκούνται μεταξύ των μορίων της μη πολικής ουσίας και την ισχύ των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού.
- Ως αποτέλεσμα η μη πολική ουσία δεν μπορεί να αναμιχθεί ομοιόμορφα με το νερό και επομένως είναι δυσδιάλυτη σε αυτό.

B) Η διαλυμένη ουσία είναι πολική με δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου

Αν η διαλυμένη ουσία είναι πολική και μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου με το νερό (π.χ. αιθανόλη στο νερό)

- Μεταξύ των μορίων του διαλύτη (H_2O) και της διαλυμένης ουσίας αναπτύσσονται νέοι δεσμοί υδρογόνου
- Οι νέοι δεσμοί που αναπτύσσονται μπορούν να υπερνικήσουν αθροιστικά την ισχύ των δυνάμεων μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και μεταξύ των μορίων του νερού.
- Επομένως διαλύτης και διαλυμένη ουσία αναμιγνύονται ομοιόμορφα.





Γ. Η διαλυμένη ουσία είναι πολική

Αν η διαλυμένη ουσία είναι πολική,

- Ανάμεσα στα μόρια της διαλυμένης ουσίας αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου.
- Ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη (H_2O) αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου.
- Η ισχύς των δυνάμεων που αναπτύσσονται αθροιστικά μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας υπερβαίνει:
 - i) την ισχύ των δυνάμεων που αναπτύσσονται αθροιστικά μεταξύ των μορίων της υπό διάλυσης ουσίας και
 - ii) την ισχύ των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται αθροιστικά μεταξύ των μορίων του νερού.
- Ως αποτέλεσμα η πολική ουσία μπορεί να αναμιχθεί ομοιόμορφα με το νερό και επομένως είναι ευδιάλυτη σε αυτό.

4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι μελετούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης και είναι σήμερα οι κύριες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της δομής των μορίων. Στις περιπτώσεις που τα μόρια δεν είναι πολύ μεγάλα ή πολύπλοκα, η δομή μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια. Κάθε φασματοσκοπική τεχνική, δίνει διαφορετικό είδος πληροφοριών για το μόριο, η οποία στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το μόριο υπό ανάλυση. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται συνδυασμός φασματοσκοπικών τεχνικών για την καλύτερη κατανόηση της δομής ενός μορίου.

Η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία έχει αρκετή ενέργεια για να επηρεάσει τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Η υπέρυθη (IR) αλληλεπιδρά μεταβάλλοντας τις δονητικές ενεργειακές καταστάσεις των δεσμών. Τα μικροκύματα προκαλούν μεταπτώσεις μεταξύ των περιστροφικών ενεργειακών καταστάσεων. Τα ραδιοκύματα δεν περιέχουν αρκετή ενέργεια για να επηρεάσουν τα μόρια, αλλά επιδρούν στις ενεργειακές καταστάσεις του σπιν του πυρήνα, όταν αυτός βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο και χρησιμοποιείται στην Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Στη Γ' Λυκείου, θα μελετηθεί η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR), με την οποία προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικοί δεσμοί και κατ' επέκταση οι χαρακτηριστικές ομάδες, καθώς επίσης και η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού – Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) με την οποία προσδιορίζεται το είδος, ο αριθμός και η σχετική θέση/διευθέτηση των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο.

I) ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ:

ΚΥΜΑΤΙΚΗ, ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΑ

1. Τι είναι το κύμα;

Κύμα είναι μια διαταραχή που διαδίδεται από μία πηγή προς το μέσο που την περιβάλλει, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από σημείο σε σημείο.

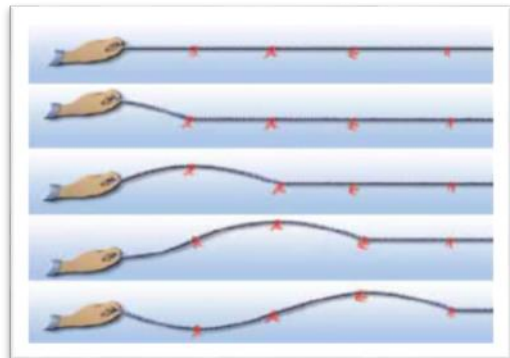
Η κυματική κίνηση εμφανίζεται σχεδόν παντού στη φύση: οι κυματισμοί του νερού, οι σεισμικές δονήσεις, τα ηχητικά κύματα, τα κύματα σε μια χορδή ή ένα ελατήριο, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα κυματικής κίνησης.



2. Σε ποιες κατηγορίες χωρίζονται τα κύματα;

Τα κύματα χωρίζονται σε δύο (2) κατηγορίες: (α) μηχανικά και (β) ηλεκτρομαγνητικά

I) Μηχανικά είναι τα κύματα που μεταφέρουν μηχανική ενέργεια και για τη διάδοσή τους χρειάζονται ελαστικό μέσο. Τέτοια κύματα για παράδειγμα είναι: τα ηχητικά, τα κύματα στην επιφάνεια νερού κ.α.



II) Ηλεκτρομαγνητικά είναι τα κύματα που μεταφέρουν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια και για τη διάδοσή τους δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη υλικού μέσου.

3. Τι είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία;

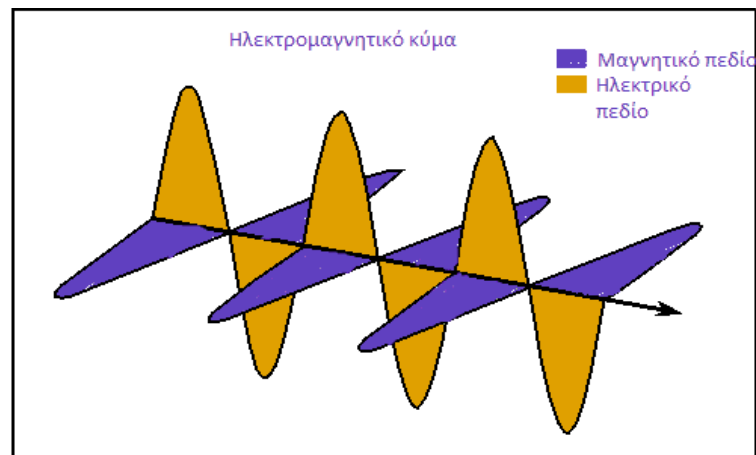
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι η εκπομπή ενέργειας στον χώρο που διαδίδεται με τη μορφή κυμάτων.

Αυτά τα κύματα διαχωρίζονται σε ηλεκτρικά και μαγνητικά και ταλαντώνονται σε κάθετα μεταξύ τους επίπεδα όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα.

Πρόκειται για μια εγκάρσια κύμανση με μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο.

Τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι και το φως.

Η κατανόηση της φύσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρά με την ύλη αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την ερμηνεία των φασμάτων.



4. Ποια είναι τα χαρακτηριστικά μεγέθη των κυμάτων;

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη των κυμάτων είναι:

- ✚ **Η συχνότητα, f** , του κύματος ορίζεται ως ο ρυθμός με τον οποίο η κυματική διαταραχή επαναλαμβάνεται στη μονάδα του χρόνου. Στο σύστημα SI μετριέται σε Hz (κύκλοι ανά δευτερόλεπτο) και πολλαπλάσια αυτού KHz, MHz, GHz. Εναλλακτικά μπορούμε να ορίσουμε τη συχνότητα ως τον αριθμό των κυμάτων ανά δευτερόλεπτο.

Το φως συμπεριφέρεται ως κύμα. Το φως αποτελείται από σωματίδια, τα φωτόνια.

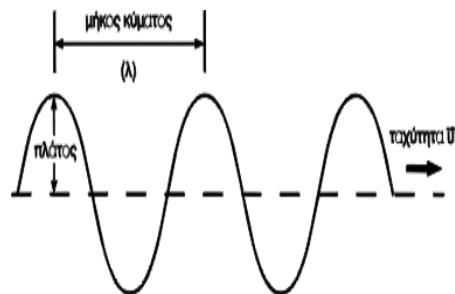
Το φως μπορεί να περιγραφεί και με τους δύο τρόπους, σαν κύμα και σαν σωματίδιο (κυματοσωματίδιο)

Επίσης, σύμφωνα με τον Maxwell, 19^{ος} αιώνας, το φως έχει ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες, και για το λόγο αυτό είναι πιο σωστό να ονομάζεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

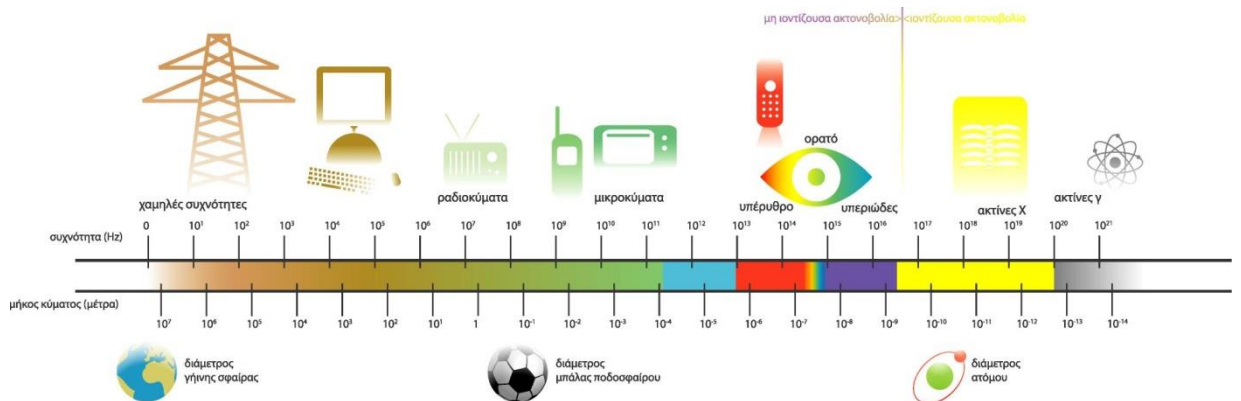
- ✚ Το **μήκος κύματος**, λ , είναι η απόσταση ανάμεσα σε δύο σημεία του κύματος που, όταν διαταράσσονται, συμπεριφέρονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Στο σύστημα SI μετριέται σε m.
- ✚ Το **πλάτος**, y_0 , του κύματος ονομάζουμε τη μέγιστη απομάκρυνση ενός σωματιδίου του μέσου από τη θέση ισορροπίας.
- ✚ Η **περίοδος**, T , $= 1 / f$, του κύματος είναι ο χρόνος στον οποίο η κυματική διαταραχή κάνει έναν πλήρη κύκλο. Στο σύστημα SI μετριέται σε sec.
- ✚ Η **ταχύτητα**, u , διάδοσης του κύματος, εύκολα αποδεικνύεται ότι:

$$u = \lambda / T \text{ ή}$$

$$u = \lambda * f$$



5. Ποια μεγέθη χαρακτηρίζουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία;



Τα κυριότερα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι:

✚ η συχνότητα (f)

✚ η ταχύτητα, c , διάδοσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ίση με την ταχύτητα του φωτός, $2,99 \cdot 10^8$ m/s.

Οπότε, θα ισχύει: $c = \lambda \cdot f$

✚ η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Όλα τα φωτόνια κινούνται με την ίδια ταχύτητα, την ταχύτητα του φωτός, αλλά έχουν διαφορετική ενέργεια, η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ενέργεια ενός φωτονίου ονομάζεται κβάντο και δίνεται από τη σχέση:

$$E = h\nu \quad (\text{όπου } h \text{ η σταθερά του Plank})$$

✚ ο κυματαριθμός, $\nu = 1 / \lambda$, είναι η χωρική συχνότητα, δηλαδή ο αριθμός των επαναλήψεων ανά μονάδα μήκους. Εκφράζεται συνήθως σε cm^{-1} . Χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης, ιδιαίτερα στη φασματοσκοπία υπερύθρου.

6. Τι είναι η φασματοσκοπία;

Φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα).

Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να προκαλέσει ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας ή/και μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων.

Η μετάβαση από ένα ενεργειακό επίπεδο προς ένα υψηλότερο με μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το άτομο ή το μόριο ονομάζεται **απορρόφηση**.

7. Πώς αξιοποιείται από τη χημεία η φασματοσκοπία;

Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της δομής των ατόμων, των μορίων και των ιόντων.

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τα φάσματα των μορίων εξαρτώνται από το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται.

Παράδειγμα:

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (infrared) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δόνησης των μορίων και δίνει πληροφορίες για την ακαμψία και την ισχύ των χημικών δεσμών.

8. Πώς προκύπτει ένα φάσμα;

Όταν πολυχρωματική ακτινοβολία προσπέσει σε μια ουσία (στερεά, υγρή ή αέρια), είναι δυνατόν να απομακρυνθούν εκλεκτικά με απορρόφηση μερικές συχνότητες ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ενέργειας στα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια, τα οποία συνθέτουν το δείγμα.

Η επεξεργασία της εναπομένουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης.

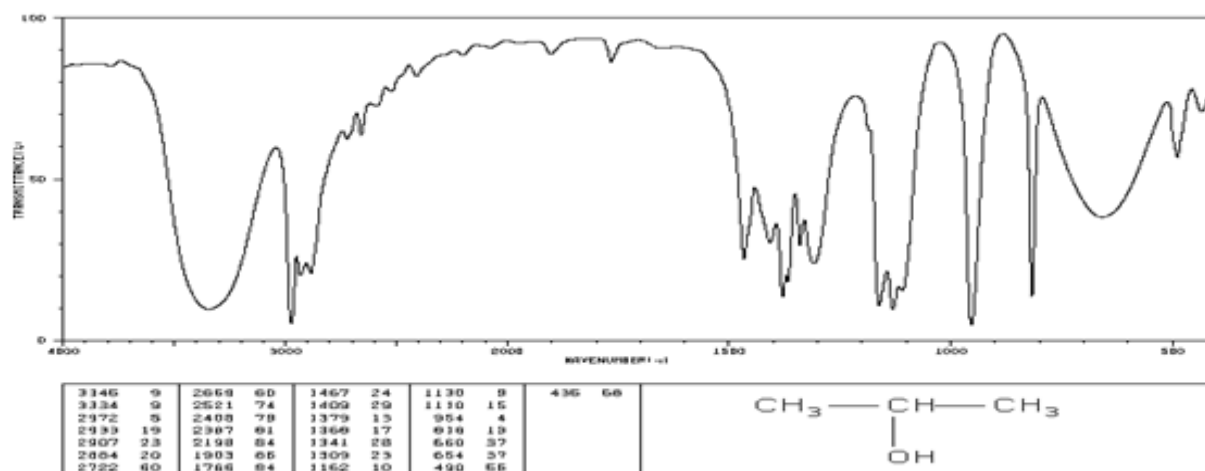
II) ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

Εισαγωγή

Όλα τα οργανικά μόρια περιέχουν ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι συνεχώς περιστρέφονται (rotate), κάμπτονται (bend) και εκτείνονται (stretch) με χαρακτηριστική συχνότητα. Όταν οι δεσμοί αυτοί υπόκεινται σε υπέρυθη ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα, κάμπτονται και εκτείνονται περισσότερο απορροφώντας την ακτινοβολία της συγκεκριμένης συχνότητας. Κάθε δεσμός απορροφά σε μια ή δύο διακριτές συχνότητες. Όταν υπέρυθη ακτινοβολία πλήρους εύρους συχνοτήτων περάσει μέσα από δείγμα οργανικής ένωσης, κάποιες συχνότητες απορροφούνται και κάποιες άλλες διαπερνούν ανεπηρέαστες. Η προκύπτουσα ακτινοβολία μπορεί να ανιχνευθεί και να μετατραπεί σε φάσμα, το οποίο είναι γνωστό ως φάσμα υπέρυθρου.

Τα μόρια τα οποία αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία, παρουσιάζουν μεταβολή στη διπολική ροπή τους, ανεξάρτητα από το εάν το μόριο έχει ή όχι διπολική ροπή. Για παράδειγμα, ομοατομικά μόρια (π.χ. H_2 , O_2 , N_2) δεν παρουσιάζουν μεταβολή της διπολικής ροπής, επομένως δεν είναι ενεργά στη φασματοσκοπία IR, ενώ διατομικά ετεροατομικά μόρια (π.χ. CO) παρουσιάζουν μεταβολή της διπολικής ροπής και εμφανίζουν σήμα.

Ένα τυπικό φάσμα (προπαν-2-όλης) δίνεται πιο κάτω



Σχ. 1. Φάσμα IR προπαν-2-όλης

Ο οριζόντιος άξονας αντιπροσωπεύει τον **κυματαριθμό** (κυματαριθμός=1/λ) και εκφράζεται σε cm^{-1} , ενώ ο κάθετος άξονας αντιπροσωπεύει τη **διαπερατότητα** (Transmittance) και

εκφράζεται σε **ποσοστό %**. Εάν η διαπερατότητα είναι μικρότερη από 50%, τότε σημαντική ποσότητα της ακτινοβολίας στη συγκεκριμένη συχνότητα (κυματαριθμό) απορροφάται και χαρακτηρίζεται ως **κορυφή**. Κάποιες απορροφήσεις εμφανίζονται σε καθορισμένη συχνότητα ή σε μικρό εύρος συχνοτήτων και οι κορυφές χαρακτηρίζονται ως οξείες (**sharp**), ενώ άλλες κορυφές εκτείνονται σε μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων και χαρακτηρίζονται ως ευρείες (**broad**).

Ενδεικτικά, στο πιο πάνω φάσμα υπερύθρου φαίνονται οξείες κορυφές στα 830 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} και 2970 cm^{-1} και μερικές άλλες. Φαίνονται επίσης και ευρείες κορυφές σε εύρος συχνοτήτων $500 - 800\text{ cm}^{-1}$ και $3100 - 3500\text{ cm}^{-1}$.

Εφόσον διαφορετικοί δεσμοί απορροφούν σε διαφορετικούς κυματαριθμούς (συχνότητα), οι κορυφές σε ένα φάσμα υπερύθρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των διαφορετικών δεσμών και κατά προέκταση των χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο.

Αφού όλες σχεδόν οι οργανικές ενώσεις περιέχουν C-H και C-C δεσμούς, αναμένεται ότι οι αντίστοιχες κορυφές θα βρίσκονται πάντοτε σε ένα φάσμα υπερύθρου και δίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφησης/ cm^{-1}
C-H*	3000 – 2850
C-C	1175 – 720

**Για κορεσμένες οργανικές ενώσεις*

Δίνονται ενδεικτικά, μερικές απορροφήσεις δεσμών οι οποίες θα είναι χρήσιμες για την αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων:

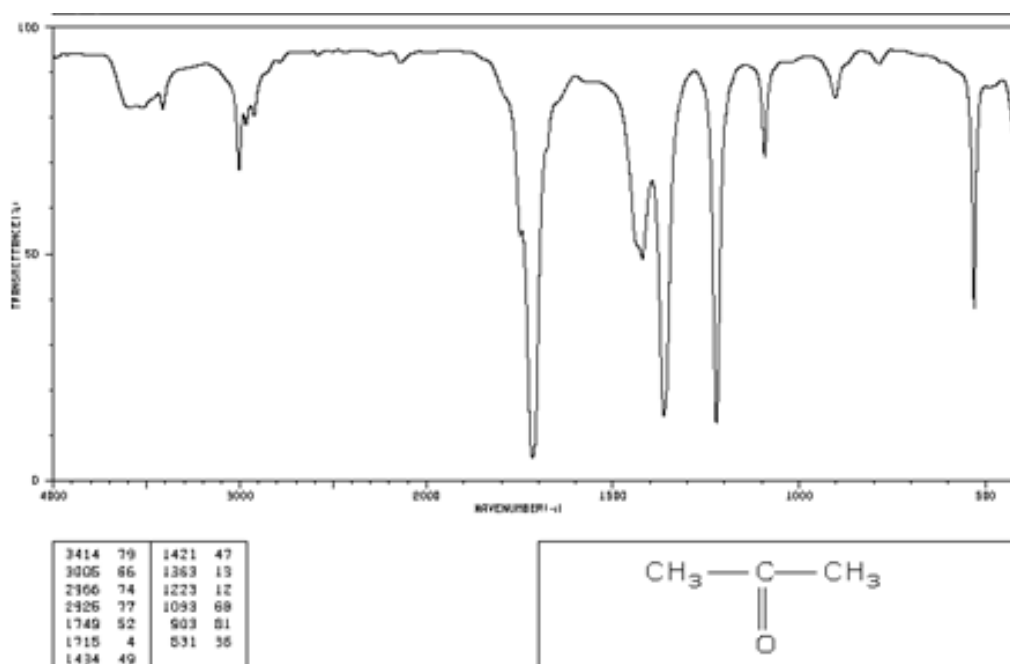
Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφηση/ cm^{-1}
C-O (οξέα)	1320 - 1210
C-O (αλκοόλες)	1150 - 1050
C=O (καρβονυλίου)	1820 - 1670
O-H (αλκοολών)	3600 – 3200 (ευρεία)
O-H (καρβοξυλ. οξέων)	3300 - 2500 (ευρεία)

Ο πίνακας με τις απορροφήσεις IR δίνεται στο Παράρτημα 2.

Αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων

Οι χαρακτηριστικές ομάδες που πιθανόν να εμπεριέχονται σε ένα μόριο, μπορούν να ταυτοποιηθούν από την παρουσία των κορυφών που αντιστοιχούν στις συχνότητες απορρόφησης των δεσμών στο φάσμα IR. Για τον σκοπό αυτό, παρατίθενται πιο κάτω, παραδείγματα φασμάτων IR, ενώσεων με τις χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες εξετάζονται στους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας της Γ' Λυκείου.

1. Καρβονυλικές ενώσεις (Αλδεΐδες-Κετόνες)-Καρβονυλομάδα (C=O):

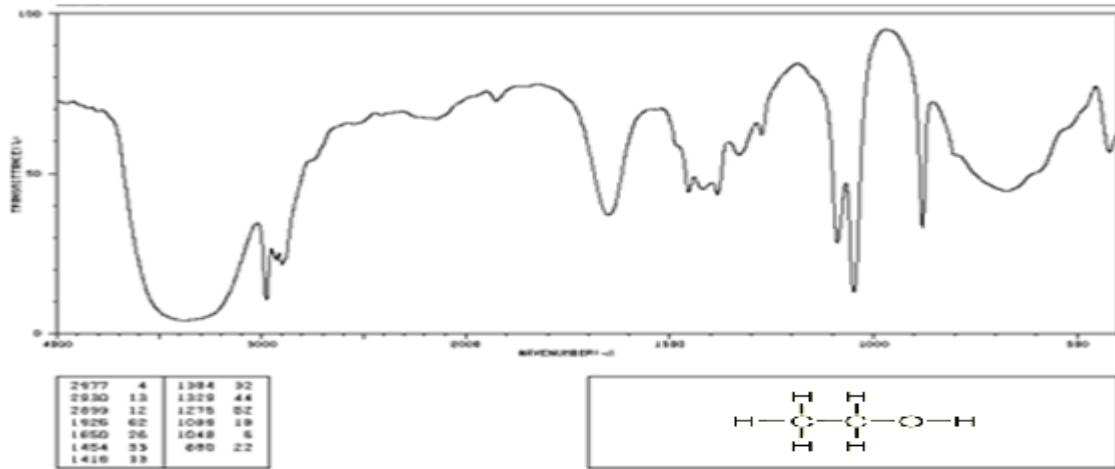


Σχ. 2. Φάσμα IR προπανόνης

Η ισχυρή και οξεία απορρόφηση περίπου στα 1715 cm^{-1} οφείλεται στον δεσμό C=O του καρβονυλίου.

Η απορρόφηση του δεσμού C=O εμφανίζεται και στα φάσματα των καρβοξυλικών οξέων και των εστέρων.

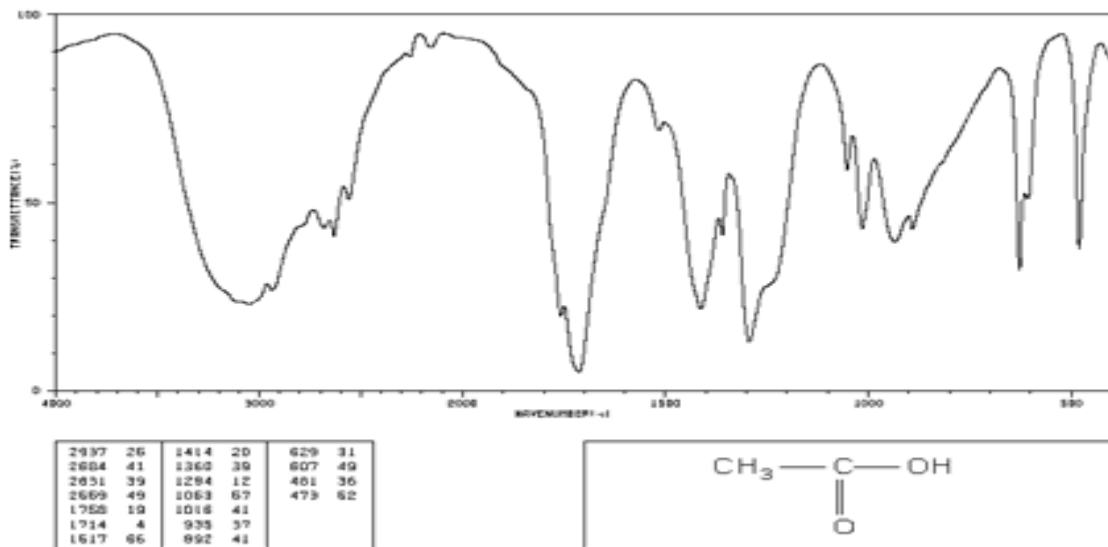
2. Αλκοόλες - (C-O και O-H):



Σχ. 3. Φάσμα IR αιθανόλης

Η ισχυρή και ευρεία απορρόφηση στα $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, είναι χαρακτηριστική του δεσμού O-H στις αλκοόλες. Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα $1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O.

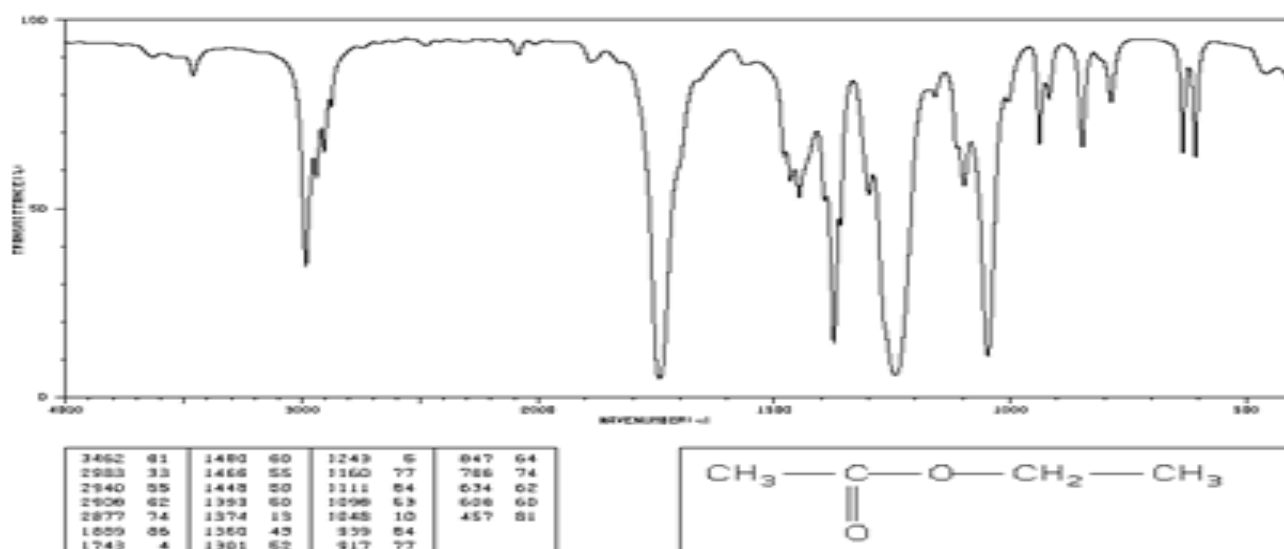
3. Καρβοξυλικά οξέα (C=O, C-O και O-H):



Σχ. 4. Φάσμα IR αιθανικού οξέος

Οι σημαντικές απορροφήσεις, οι οποίες παρατηρούνται στα καρβοξυλικά οξέα, περιλαμβάνουν μια πολύ ευρεία κορυφή από $2500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, χαρακτηριστική του δεσμού O-H των καρβοξυλικών οξέων. Επίσης υπάρχουν οξείες κορυφές στα 1710 cm^{-1} (C=O) και στα 1300 cm^{-1} (C-O).

4. Εστέρες (C=O και C-O)



Σχ. 5. Φάσμα IR αιθανικού αιθυλεστέρα

Τα φάσματα των εστέρων περιλαμβάνουν οξείες κορυφές στα 1250 cm^{-1} (C-O) και 1750 cm^{-1} (C=O) με χαρακτηριστικό, την απουσία της ευρείας απορρόφησης μεταξύ 2500 και 3300 cm^{-1} που υπάρχει στα φάσματα καρβοξυλικών οξέων λόγω της απουσίας της υδροξυλομάδας και της καρβοξυλομάδας.

III) ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ $^1\text{H-NMR}$

Εισαγωγή

Κάποιοι πυρήνες έχουν μαγνητικές ιδιότητες. Όταν οι πυρήνες υπόκεινται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε οι πυρήνες μπορούν να ευθυγραμμιστούν (*κατάσταση χαμηλής ενέργειας*) ή να αντιπαχθούν (*κατάσταση υψηλής ενέργειας*) σε σχέση με το πεδίο αυτό. Όταν οι πυρήνες βρεθούν επιπλέον υπό την επήρεια ραδιοκυμάτων εύρους συχνοτήτων, τότε κάθε πυρήνας μπορεί να απορροφήσει την συχνότητα που αντιστοιχεί ακριβώς στην διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων (συντονισμός) και να μεταβεί από τη μια κατάσταση στην άλλη. Η απορρόφηση μπορεί να ανιχνευθεί και να μετατραπεί σε φάσμα.

Η συχνότητα στην οποία απορροφά ένας πυρήνας εξαρτάται από το είδος του πυρήνα και την κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από αυτόν. Έτσι το φάσμα μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για το μόριο. Η τεχνική αυτή, για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου είναι γνωστή ως «**Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**».

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματοσκοπίας NMR, με βάση το είδος του πυρήνα ο οποίος εξετάζεται. Για την ύλη της Γ' λυκείου όπως καθορίζεται από τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, θα γίνει ανάπτυξη μόνο της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ που μελετά τον πυρήνα του υδρογόνου/πρωτίου (^1H). Η τεχνική $^1\text{H-NMR}$ δίνει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό, το είδος και τη διευθέτηση των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου

Χαρακτηριστικά

- Ως διαλύτης του δείγματος και του προτύπου αναφοράς, χρησιμοποιείται ένωση που να μην περιέχει ^1H , έτσι ώστε να μην δρα παρεμποδιστικά, όπως CCl_4 , CDCl_3 (D: δευτέριο, ^2H).
- Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$, ο αριθμός των κορυφών που εμφανίζονται, είναι ενδεικτικός του αριθμού των διαφορετικών πρωτονίων, σε σχέση με το περιβάλλον τους σε ένα μόριο, ενώ η **χημική μετατόπιση δ** κάθε κορυφής δίνει πληροφορίες για το είδος του περιβάλλοντος.
- Πρότυπο αναφοράς. Για την βαθμονόμηση του φάσματος, δηλαδή για τον καθορισμό της μηδενικής τιμής, χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα τετραμεθυλοπυριπίου (τετραμεθυλοσιλάνιο, TMS). Η καταλληλότητα του TMS οφείλεται:
 - α) δίνει συνήθως μόνο ένα σήμα (κορυφή) μακριά από τα σήματα των δειγμάτων προς ανάλυση
 - β) δεν είναι τοξικό
 - γ) είναι χημικά αδρανές
 - δ) έχει χαμηλό σημείο ζέσεως και απομακρύνεται εύκολα από το δείγμα

- Χημική μετατόπιση δ . Η συχνότητα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται, εξαρτάται από το περιβάλλον του πρωτονίου και δίνει πληροφορίες για τη θέση ενός πρωτονίου μέσα στο μόριο, σε σχέση με άλλα άτομα υδρογόνου και χαρακτηριστικές ομάδες. Η μέτρηση της πραγματικής συχνότητας είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί και γι' αυτό μετράται η συχνότητα σε σχέση με καθορισμένο πρότυπο αναφοράς. Κατά επέκταση, αυτό που μετράται στην πραγματικότητα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας απορρόφησης των πρωτονίων του μορίου του δείγματος και αυτής του προτύπου, η οποία διαφορά εκφράζεται ως κλάσμα της συχνότητας απορρόφησης του προτύπου και συμβολίζεται με δ :

$$\delta = \frac{f(\text{δείγματος}) - f(\text{προτύπου})}{f(\text{προτύπου})}$$

Όπου f η συχνότητα απορρόφησης.

Η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και η μετατόπιση ακολουθούν αντίθετη αυξητική τάση.

Η τιμή του δ είναι γενικά πολύ μικρή, της τάξης του $0-200 \times 10^{-6}$. Για τον λόγο αυτό η μετατόπιση εκφράζεται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) και δεν πρέπει να συγχύζεται με την γνωστή έκφραση συγκέντρωσης. Για παράδειγμα, αν η δ ισούται με 12×10^{-6} τότε εκφράζεται ως **12 ppm**. Στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ οι τιμές δ είναι μεταξύ $0-15$ ppm.





- Το εμβαδό της κάθε κορυφής του φάσματος, σχετίζεται με την ένταση της απορρόφησης και δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των πρωτονίων του ίδιου τύπου (περιβάλλοντος) στο μόριο. **Η σχετική ένταση των κορυφών υπολογίζεται ηλεκτρονικά**. Είναι γνωστή ως **παράγοντας ολοκλήρωσης** και δίνεται συνήθως, ως ελάχιστη ακέραιη αναλογία.
- Με επιλογή των ρυθμίσεων του οργάνου, γειτονικοί πυρήνες υδρογόνου μπορούν να αλληλεπιδρούν (σύζευξη σπιν) μεταξύ τους, δημιουργώντας το φάσμα υψηλής ανάλυσης, όπου παρατηρείται διαχωρισμός των απλών κορυφών σε πολλαπλές. Το σήμα NMR ενός πρωτονίου που γειτονεύει με n υδρογόνα (πρωτόνια) αναλύεται (διαχωρίζεται) σε **$n+1$** κορυφές και καλείται ως ο **κανόνας ($n+1$)**, όπου n = αριθμός (μη ισοδυνάμων) ατόμων υδρογόνου σε διπλανά άτομα άνθρακα από τον άνθρακα που φέρει το υπό εξέταση πρωτόνιο (Παράρτημα 4).

- Αν το γειτονικό/ά άτομο/α άνθρακα δεν φέρει/ουν υδρογόνο, τότε με βάση τον κανόνα $(n+1)=(0+1)=1$, θα εμφανίζεται μια κορυφή και χαρακτηρίζεται ως «απλή». Αν το γειτονικό άτομο άνθρακα φέρει 1 υδρογόνο τότε $(n+1)=(1+1)=2$ και θα εμφανίζει «διπλή» κορυφή στο φάσμα υψηλής ανάλυσης. Ενδεικτικά, δίνονται οι χαρακτηρισμοί στον πιο κάτω πίνακα.

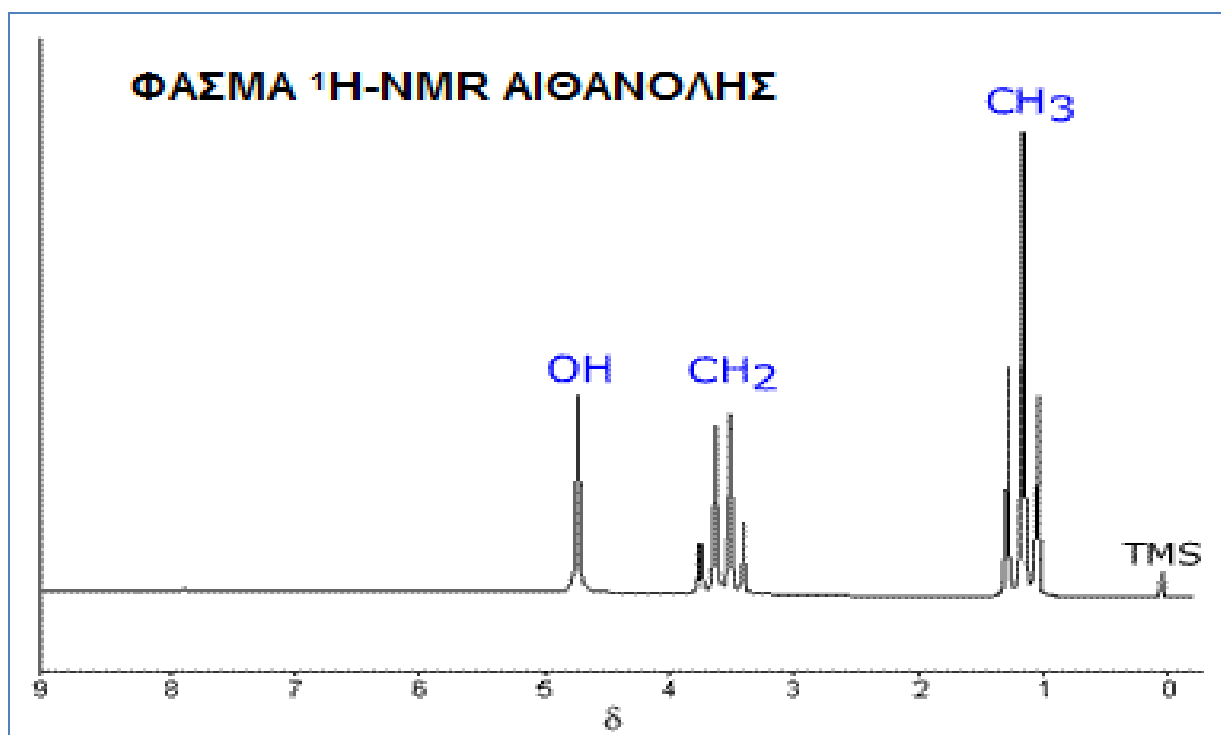
Τιμή n	Τύπος κορυφής
0	Απλή
1	Διπλή
2	Τριπλή
3	Τετραπλή
4	Πενταπλή
5	Εξαπλή

- Ο διαχωρισμός κορυφών από γειτονικά άτομα υδρογόνου χαρακτηρίζεται ως **σύζευξη σπιν**.
- Αν ένα άτομο υδρογόνου συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου, τότε η κορυφή του δεν διαχωρίζεται (παραμένει ως απλή), αλλά και ούτε συνεισφέρει στον διαχωρισμό κορυφών γειτονικών ατόμων υδρογόνου.

Στον πίνακα που ακολουθεί, περιέχονται τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ καθώς επίσης και η πιθανή σχέση μεταξύ τους.

Σήμα (κορυφή)	Απλή	Διπλή	Τριπλή	Τετραπλή
Μορφή				
Διαχωρισμός κορυφών	1	2	3	4
Αριθμός υδρογόνων σε γειτονικούς άνθρακες	0	1	2	3
Σχετική ένταση		1:1	1:2:1	1:3:3:1

Χαρακτηριστικό $^1\text{H-NMR}$ φάσμα υψηλής ανάλυσης για το μόριο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



Σχ. 6. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης της αιθανόλης

Παρατηρήσεις

- Οι κορυφές διαχωρίζονται σε πολλαπλές (πολλαπλότητα κορυφής), ακολουθώντας τον κανόνα $n+1$, με εξαίρεση το $-\text{OH}$.
- Τρία (3) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον τους (CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - και $-\text{OH}$) των οποίων οι κορυφές εμφανίζονται σε διαφορετικές μετατοπίσεις.
- Ο παράγοντας ολοκλήρωσης (ή λόγος εντάσεων ή λόγος εμβαδών) των κορυφών αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων του κάθε είδους, δηλαδή 1:2:3.
- Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο OH εμφανίζεται απλή, διότι δεν διαχωρίζεται λόγω του ότι συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου.
- Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο $-\text{CH}_2$ - εμφανίζεται τετραπλή λόγω του ότι έχει συνολικά τρία (3) άτομα υδρογόνου σε γειτονικό άνθρακα αφού το $-\text{OH}$ δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό (συμμετοχή σε δεσμό υδρογόνου).
- Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο CH_3 - εμφανίζεται τριπλή λόγω του ότι έχει συνολικά δύο (2) άτομα υδρογόνου σε γειτονικό άνθρακα.

Η χημική μετατόπιση δ καθορίζεται από παράγοντες, οι οποίοι ελαττώνουν την «προστασία» του πυρήνα από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (και δίνουν κορυφές σε ψηλότερες τιμές δ).

Οι παράγοντες αυτοί είναι:

- Αυξανόμενη ηλεκτροαρνητικότητα κοντινών ομάδων
- Αυξανόμενο αριθμό ηλεκτροαρνητικών ομάδων που βρίσκονται κοντά
- Φθίνουσα απόσταση μεταξύ του πρωτονίου και της ηλεκτροαρνητικής ομάδας

Χρήση του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου

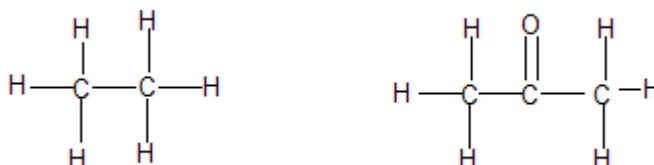
Είναι αναγκαίο να αναφερθεί, ότι από τις πληροφορίες που μπορεί να εξαχθούν από φασματοσκοπική τεχνική και μόνο, είναι δύσκολη έως και αδύνατη η πλήρης κατανόηση ενός μορίου. Γι' αυτό, απαιτείται συνδυασμός αναλυτικών δεδομένων για την πλήρη ταυτοποίηση ενός συντακτικού τύπου.

Η χρήση του $^1\text{H-NMR}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή των πιο κάτω πληροφοριών ως προς τη δομή:

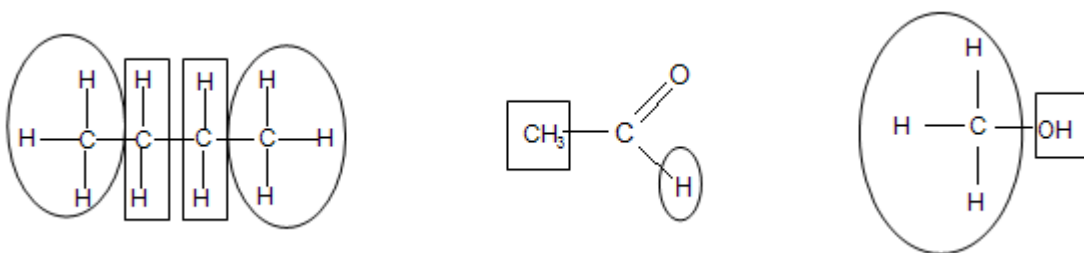
ι) Ο αριθμός των κορυφών

Κάθε κορυφή (σήμα), αντιστοιχεί σε ένα είδος ατόμων υδρογόνου ως προς το περιβάλλον και άρα ο αριθμός των κορυφών, αντιπροσωπεύει τον αριθμό διαφορετικών ειδών ατόμων υδρογόνου.

Σε κάποια μόρια, όλα τα άτομα υδρογόνου είναι όμοια/ισοδύναμα και για αυτό δίνουν μόνο μια κορυφή, όπως για παράδειγμα στο αιθάνιο και στην προπανόνη.

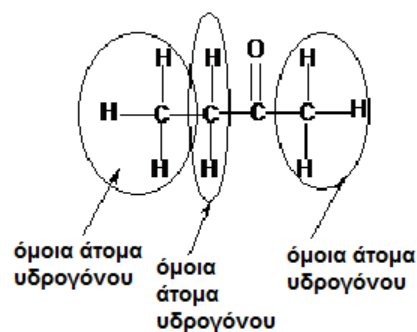


Άλλα μόρια, περιέχουν δύο είδη ατόμων υδρογόνου και θα εμφανίζουν δύο κορυφές όπως το βουτάνιο, η αιθανάλη και η μεθανόλη.

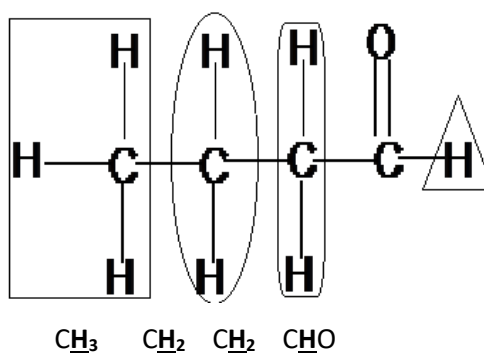


Τα περισσότερα μόρια όμως, μπορούν να δώσουν περισσότερες από δύο κορυφές, όπως:

- η βουτανόνη με τρεις (3) κορυφές



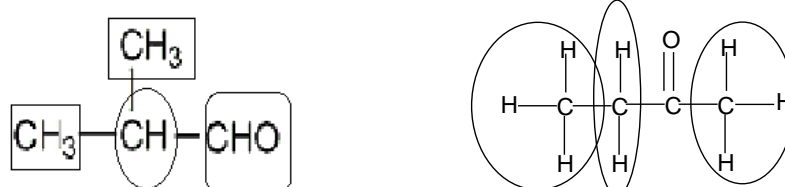
- Η βουτανάλη με τέσσερις (4) κορυφές



ii) Παράγοντας ολοκλήρωσης

Ο παράγοντας ολοκλήρωσης δείχνει τον αριθμό ατόμων υδρογόνου σε κάθε ομάδα που είναι μεταξύ τους όμοια (ισοδύναμα), ως προς το περιβάλλον.

Για παράδειγμα στον **M.T C₄H₈O** ανταποκρίνονται τόσο η μεθυλοπροπανάλη, όσο και η βουτανόνη. Και οι δύο ενώσεις δίνουν από τρεις (3) κορυφές στο φάσμα ¹H-NMR. Επειδή οι χημικές μετατοπίσεις και οι πολλαπλότητες των κορυφών τους είναι διαφορετικές, το φάσμα ¹H-NMR μπορεί να χρησιμεύσει για τη μεταξύ τους διάκριση.



Παράγ. Ολοκλήρωσης: 6 : 1 : 1

3 : 2 : 3

iii) Χημική μετατόπιση

Η χημική μετατόπιση δ εξαρτάται από το περιβάλλον του ατόμου του υδρογόνου και πιο συγκεκριμένα σχετίζεται με την εγγύτητα των ηλεκτροαρνητικών ομάδων. Όσο πιο κοντά είναι σε ηλεκτροαρνητική ομάδα, τόσο μεγαλύτερη η μετατόπιση.

Ο πιο κάτω πίνακας, περιλαμβάνει μερικές από τις χημικές μετατοπίσεις που περιέχονται στους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας της Γ΄ Λυκείου.

Περιβάλλον	Είδος μορίου	δ /ppm
$\text{CH}_3\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
$\text{R-CH}_2\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
R_3CH	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6
RCH_2Cl ή Br	Αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)	2,0 – 4,2
H-C-C=O	καρβονυλομάδα, καρβοξυλ. οξύ ή εστέρας	2,1 – 3,0
H-C-O	Αλκοόλη ή εστέρας	3,3 – 4,3
O-H	Αλκοόλη	0,5 – 5,0
H-C=O	Αλδεΐδη	9,0 – 10,0
-COO-H	Καρβοξυλικό οξύ	10,0 – 12,0
Ar-H	Αρωματική ένωση	6,5 – 8,3

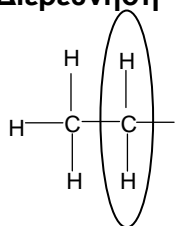
Ο πίνακας με τις χημικές μετατοπίσεις δίνεται στο Παράρτημα 3.

iv) Σύζευξη spin

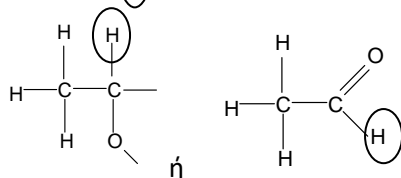
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απορρόφηση ακτινοβολίας από άτομα υδρογόνου, επηρεάζεται από άλλα άτομα υδρογόνου γειτονικών ατόμων, εφόσον δεν απομονώνεται από το άτομο του οξυγόνου. Τα γειτονικά άτομα υδρογόνου προκαλούν διαχωρισμό σε κορυφές ακολουθώντας τον κανόνα $\mathbf{v+1}$.

Ο κανόνας $\mathbf{v+1}$, προκύπτει από τον τρόπο αλληλεπίδρασης των spin ενός ατόμου πρωτονίου με τα γειτονικά του πρωτόνια. *Λόγω του ότι η θεωρία από την οποία προκύπτει ο κανόνας δεν περιλαμβάνεται στους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, δίνεται μια απλή επεξήγηση στο Παράρτημα 4, έτσι ώστε να αποφεύγεται αχρείαση και χρονοβόρα εμβάθυνση.*

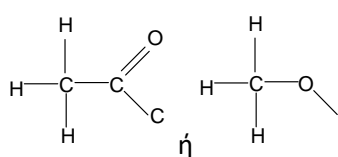
Ενδεικτικά, μελετώντας την μεθυλομάδα $\text{CH}_3\text{-}$, αναμένεται να έχει κορυφή με παράγοντα ολοκλήρωσης 3. Ο διαχωρισμός της κορυφής αυτή θα εξαρτηθεί από τον συνολικό αριθμό των ατόμων υδρογόνου του γειτονικού/ών ατόμου/ων άνθρακα.

Διερεύνηση – Παραδείγματα:

$n = 2$, άρα θα παρατηρηθεί τριπλή κορυφή



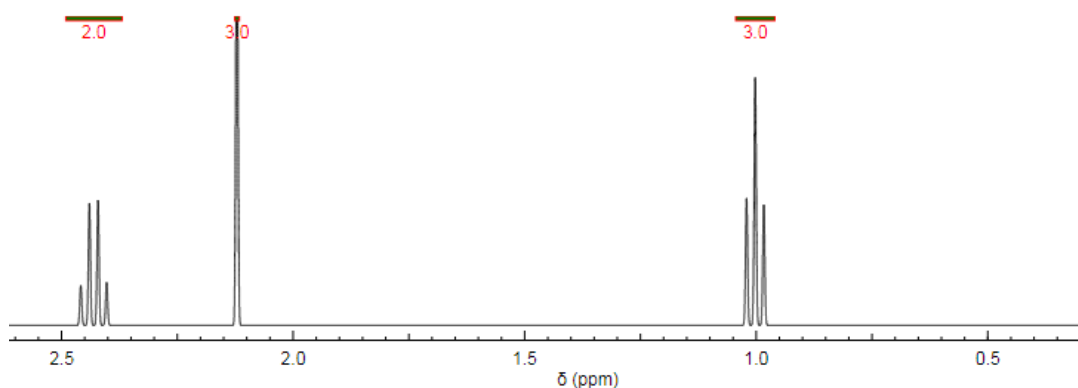
$n = 1 \Rightarrow$ διπλή κορυφή



$n = 0 \Rightarrow$ απλή κορυφή

Παράδειγμα εφαρμογής-1

Δίνεται το πιο κάτω φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης, της ένωσης X με Μ.Τ. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, με χημικές μετατοπίσεις $\delta_1 = 1,0$, $\delta_2 = 2,2$, $\delta_3 = 2,4$ και παράγοντα ολοκλήρωσης 3:3:2 αντίστοιχα.

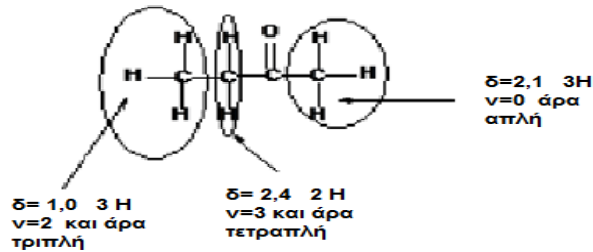


Να προτείνετε πιθανό Σ.Τ. για την ένωση X, αξιολογώντας όλα τα δεδομένα.

Απάντηση:

- Η κορυφή στα $\delta_1 = 1,0$ είναι τριπλή άρα υπάρχουν 2 άτομα H σε γειτονικούς άνθρακες με παράγοντα ολοκλήρωσης 3.
- Αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε ομάδα CH_3 - γειτονική προς $-\text{CH}_2-$ ομάδα.
- Η κορυφή στα $\delta_3 = 2,2$ είναι απλή \Rightarrow 0 άτομα H σε γειτονικούς άνθρακες, με παράγοντα ολοκλήρωσης 3.
- Υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε CH_3 - ομάδα συνδεδεμένη με $-\text{O}-$ ή $-\text{C}=\text{O}$, αλλά η πρώτη απορρίπτεται διότι το δ θα έπρεπε να είναι 3,3 – 4,0.
- Άρα είναι πιο πιθανό να αντιστοιχεί σε CH_3 συνδεδεμένο με $-\text{C}=\text{O}$

- Η κορυφή στα $\delta_2 = 2,4$ είναι τετραπλή, άρα υπάρχουν 3 άτομα H σε γειτονικούς άνθρακες με παράγοντα ολοκλήρωσης 2
- αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε -CH₂- συνδεδεμένο ως CH₃-CH₂-C=O ή CH₃-CH₂-O- αλλά η δεύτερη απορρίπτεται (όπως πιο πάνω), επομένως το μόριο πρέπει να είναι η βουτανόνη (CH₃CH₂COCH₃)



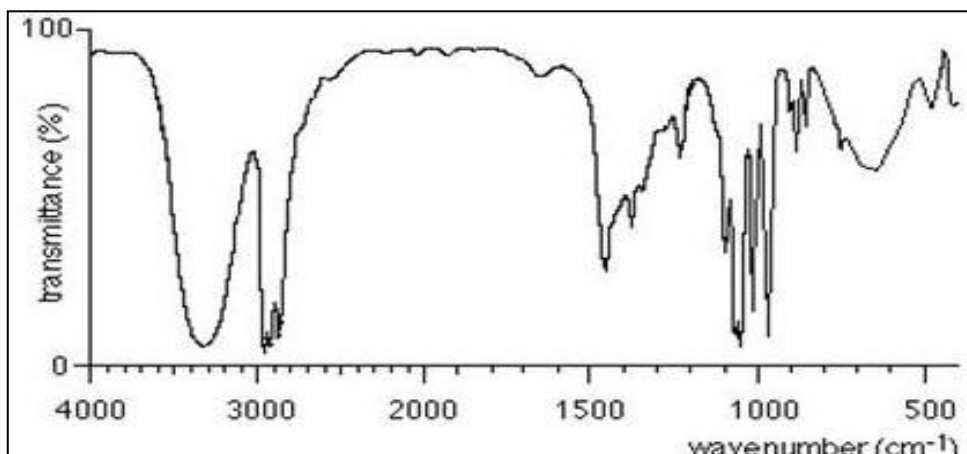
Παράδειγμα εφαρμογής-2

Για την ένωση Ψ, δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες

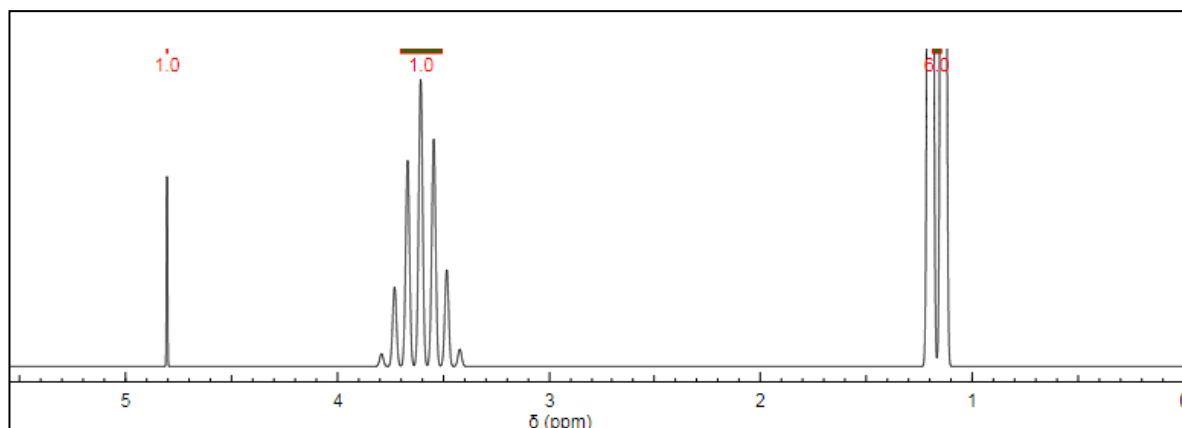
- Έχει Ε.Τ.: C₃H₈O
- Είναι άκυκλη
- Με επίδραση PCl₅ ελευθερώνει ατμούς άχρωμου αερίου

Δίνονται επίσης το φάσμα υπερύθρου και το φάσμα ¹H-NMR της ένωσης Ψ.

Φάσμα υπερύθρου της ένωσης Ψ



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης Ψ



Αξιολογώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας να προτείνετε τον Σ.Τ. της ένωσης Ψ.

Απάντηση

- Με επίδραση PCl_5 ελευθερώνει ατμούς άχρωμου αερίου
- άρα περιέχει $-\text{OH}$ (αλκοολών ή καρβοξυλικών οξέων)

Φάσμα IR

- **Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$**
 - χαρακτηριστική του δεσμού O-H στις αλκοόλες.
- **Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα $1050-1150 \text{ cm}^{-1}$**
 - που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O .
- **Απουσία κορυφής στα $2500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$**
 - η οποία είναι χαρακτηριστική του δεσμού O-H των καρβοξυλικών οξέων αποκλείει την ύπαρξη καρβοξυλομάδας

Άρα η ένωση Ψ είναι αλκοόλη

Φάσμα $^1\text{H-NMR}$

- **Εμφάνιση τριών (3) απορροφήσεων**
 ⇒ υπάρχουν τρία είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον
- **Η κορυφή με $\delta = 3,6 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης 1**, η οποία εμφανίζεται **επταπλή**
 ⇒ υποδηλώνει ότι οφείλεται σε ένα άτομο υδρογόνου με έξι (6) γειτονικά πρωτόνια το οποίο γειτονεύει με $-\text{OH}$
- **Η κορυφή με $\delta = 1,2 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης 6**, η οποία εμφανίζεται **διπλή**
 ⇒ υποδηλώνει ότι οφείλεται σε έξι (6) όμοια άτομα υδρογόνου με ένα γειτονικό πρωτόνιο το οποίο είναι $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$
- **Η κορυφή με $\delta = 4,8 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης 1**, η οποία εμφανίζεται **απλή**

⇒ υποδηλώνει ότι οφείλεται σε ένα (1) άτομο υδρογόνου υδροξυλομάδας δηλαδή – OH, η οποία κορυφή δεν διαχωρίζεται, εφόσον το πρωτόνιο συνδέεται με άτομο οξυγόνου (δεσμός υδρογόνου).

Με τις πιο πάνω πληροφορίες καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ένωση Ψ είναι η **προπαν-2-όλη**

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ⇒ Είναι άκυκλη με E.T.=M.T.

Παράδειγμα εφαρμογής-3

Η μεθανόλη με κατάλληλη προετοιμασία υπόκειται σε φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου και $^1\text{H-NMR}$.

Να προτείνετε τις κορυφές, που αναμένετε να παρατηρήσετε σε κάθε φάσμα, με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά, αιτιολογώντας πλήρως την απάντησή σας.

Απάντηση

i) Φάσμα IR

- **Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα 3200 – 3600 cm^{-1}**
 - χαρακτηριστική του δεσμού **O-H** στις αλκοόλες.
- **Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα 1050-1150 cm^{-1}**
 - που αντιστοιχεί στον δεσμό **C-O**.
- **Οξεία κορυφή στα 2850 – 3000 cm^{-1}**
 - που αντιστοιχεί στον δεσμό **C-H**

ii) Φάσμα $^1\text{H-NMR}$

- **Εμφάνιση δύο (2) απορροφήσεων**
 - Υπάρχουν δύο (2) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον
Το **O-H** και τα τρία (3) **CH₃-**
- **Η κορυφή με $\delta_1 = 0,5-5,0$ ppm με παράγοντα ολοκλήρωσης 1, η οποία εμφανίζεται απλή**

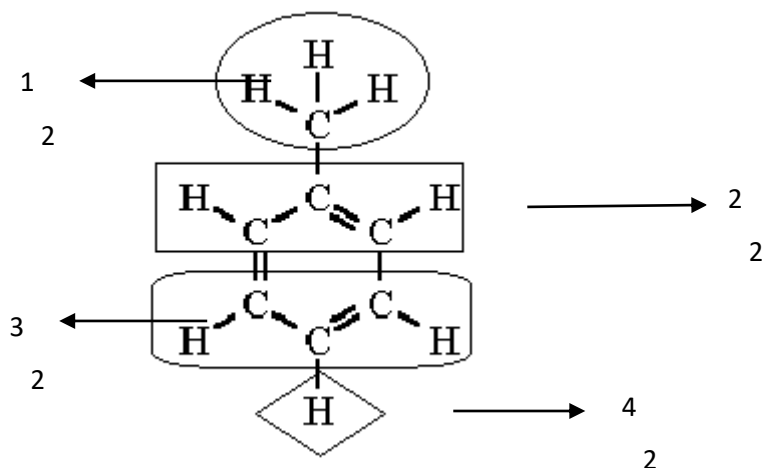
⇒ υποδηλώνει ότι οφείλεται σε ένα (1) άτομο υδρογόνου υδροξυλομάδας δηλαδή – OH, το οποίο δεν διαχωρίζεται εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου.
- **Απλή κορυφή με $\delta_2 = 3,3 - 4,0$ ppm με παράγοντα ολοκλήρωσης 3, η οποία εμφανίζεται απλή**
 - Υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε CH₃- ομάδα συνδεδεμένη με -O-
 - Απλή διότι το μόνο γειτονικό H είναι αυτό της O-H το οποίο δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό, εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου (δεσμός υδρογόνου).

Παράδειγμα εφαρμογής-4

Για το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μεθυλοβενζολίου (τολουολίου), να δικαιολογήσετε το κάθε σήμα που αναμένετε να παρατηρήσετε ως προς την μετατόπιση, σύζευξη και παράγοντα ολοκλήρωσης.

Απάντηση

Το μόριο του τολουολίου είναι



Υπάρχουν τέσσερα (4) διαφορετικά πρωτόνια ως προς το περιβάλλον και αναμένονται τέσσερις (4) κορυφές. Τα χαρακτηριστικά δίνονται σε μορφή πίνακα:

Κορυφή	1	2	3	4
Μορφή/διαχωρισμός.	Απλή	Διπλή	Τριπλή	Τριπλή
Αρ. γειτ. υδρογόνων	0	1	2	2
Χημική Μετατόπιση, δ (ppm)	1,5 – 2,8	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3
Παράγοντας ολοκλήρωσης	3	2	2	1

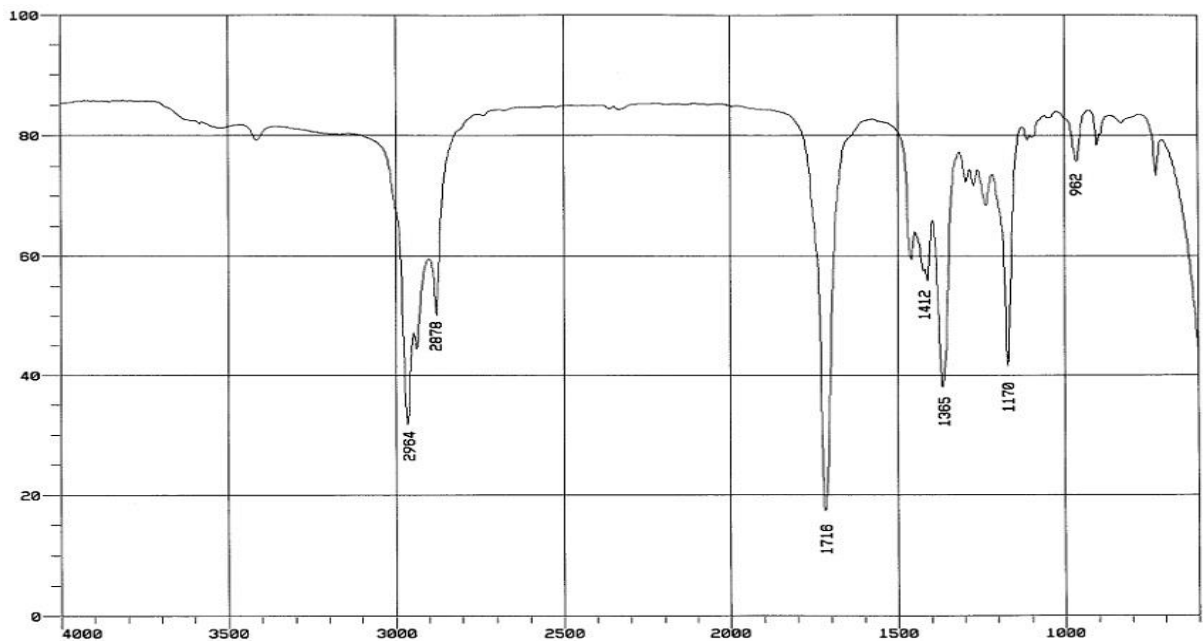
Υποσημείωση:

Για την κορυφή 3, το πρωτόνιο 3 «βλέπει» ως όμοια τα γειτονικά του 2 και 4 (χωρίς πραγματικά να είναι) λόγω παρόμοιας σύζευξης, με αποτέλεσμα να δίνει τριπλή κορυφή. Σε άλλες περιπτώσεις όμως από τη στιγμή που τα γειτονικά του πρωτόνια δεν είναι χημικά ισοδύναμα, αναμένεται να δούμε πιο πολύπλοκες συζεύξεις. Οι περιπτώσεις αυτές, όπως και άλλες, οι οποίες δεν ακολουθούν τις βασικές αρχές της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$, αλλά ούτε περιλαμβάνονται στους ΔΕΕ, δεν θα εξετάζονται.

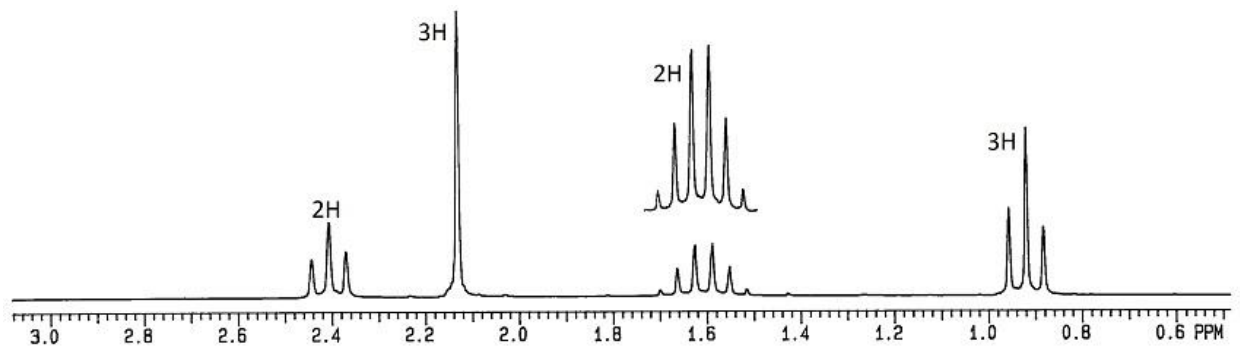
Ερωτήσεις

1. Ποιο είδος φασματοσκοπίας προσδιορίζει τις χαρακτηριστικές ομάδες ενός μορίου;
2. Ποια είδη δόνησης γνωρίζετε; Να αναφέρετε τα είδη δόνησης τα οποία επηρεάζονται από την υπέρυθη ακτινοβολία.
3. Να γράψετε τον Σ.Τ. του ισομερούς με Μ.Τ. C_4H_9Br , το οποίο εμφανίζει μόνο ένα σήμα στο φάσμα ^1H-NMR , με χημική μετατόπιση δ 1,8 ppm.
4. Δίνονται τα φάσματα IR και ^1H-NMR για την ένωση X με Μ.Τ. $C_5H_{10}O$. Να προτείνετε ένα πιθανό συντακτικό τύπο για την X, δίνοντας και πλήρη αιτιολόγηση.

I) Φάσμα IR της X



II) Φάσμα ^1H-NMR της X



5. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ



Εισαγωγή

Στην οργανική χημεία υπάρχει πληθώρα μηχανισμών, οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για το κινητικό και ενεργειακό προφίλ των αντίστοιχων αντιδράσεων. Επίσης, κάποιοι μηχανισμοί μπορεί να ευνοούνται έναντι άλλων, από διάφορους παράγοντες όπως οι συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. πίεση, θερμοκρασία), ο διαλύτης, το υπόστρωμα, τη σταθερότητα των ενδιάμεσων κ.ά. Η μελέτη όλων των μηχανισμών είναι αδύνατη, κυρίως, λόγω διδακτικού χρόνου. Η επιλογή των μηχανισμών, έγινε με γνώμονα την διδακτέα ύλη και δίνει την δυνατότητα στους μαθητές να κατανοούν καλύτερα κάποιες αντιδράσεις.

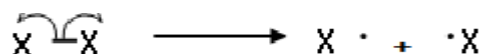
Οι μηχανισμοί, οι οποίοι εμπεριέχονται στην ύλη της Γ' λυκείου και καθορίζονται από τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας είναι:

- A. Μηχανισμός υποκατάστασης στα αλκάνια, μέσω ελευθέρων ριζών
- B. Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια
- Γ. Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων (αλκυλαλογονιδίων), S_N1 και S_N2

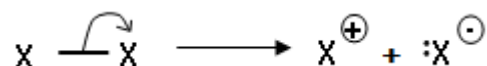
Ορισμοί-Έννοιες-Συμβολισμοί

- Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. :NH_3)
- Μονήρες ηλεκτρόνιο σε ελεύθερη ρίζα (π.χ. $\text{C}\dot{\text{L}}$)
- Καμπύλα βέλη:
 - ❖ Βέλος με πλήρη κεφαλή  αντιπροσωπεύει μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων
 - ❖ Βέλος με μισή κεφαλή (αγκίστρι)  αντιπροσωπεύει μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου.
 - ❖ Το βέλος αρχίζει πάντοτε από τον δότη ηλεκτρονίων και καταλήγει στον δέκτη.
 - ❖ Το κοίλο του βέλους προσανατολίζεται προς το άτομο του άνθρακα, με το οποίο θα συνδεθεί ο εισερχόμενος υποκαταστάτης.
- Ηλεκτρονιόφιλο (E^+): κατιόν ή ουδέτερο σωματίδιο το οποίο σε αντιδράσεις ελκύει ηλεκτρόνια και λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. (πχ H^+)
- Πυρηνόφιλο (Nu^-): ανιόν (π.χ. Cl^-) ή μόριο με μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. :NH_3) το οποίο λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων.
- Καρβοκατιόν: ιόν το οποίο περιέχει θετικά φορτισμένο άτομο άνθρακα, το οποίο έχει έξι (6) ηλεκτρόνια σθένους.
- Ελεύθερες ρίζες: Είναι άτομα ή ομάδες που περιέχουν ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το οποίο διαθέτουν για δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού.

- Ομολυτική σχάση: πραγματοποιείται όταν κάθε άτομο που συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό, κατά την διάσπαση του δεσμού, λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο, σχηματίζοντας ελεύθερη ρίζα, δηλαδή άτομο ή ομάδα με μονήρες ηλεκτρόνιο.



- Ετερολυτική σχάση: πραγματοποιείται όταν το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο που συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό, κατά την διάσπαση του δεσμού, λαμβάνει το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζοντας ανιόν, ενώ το άλλο άτομο παραμένει με έλλειμμα ηλεκτρονίων σχηματίζοντας κατιόν.



- Μηχανισμός αντίδρασης: ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται στοιχειώδεις αντιδράσεις ή ενδιάμεσα στάδια και το σύνολό τους αποτελεί τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Μηχανισμός αντίδρασης

Η εμπειριστατωμένη περιγραφή του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται μια αντίδραση ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης.

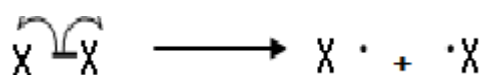
Ο μηχανισμός αντίδρασης περιγράφει:

1. ποιοι δεσμοί διασπώνται και με ποια σειρά
2. ποιοι δεσμοί δημιουργούνται και με ποια σειρά
3. ποια αντιδρώντα συμμετέχουν, ποια προϊόντα σχηματίζονται και μέσω ποιων ενδιάμεσων.

Κατά την διάρκεια της χημικής αντίδρασης, συγκεκριμένοι δεσμοί στα αντιδρώντα διασπώνται και συγκεκριμένοι δεσμοί σχηματίζονται, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο τα προϊόντα.

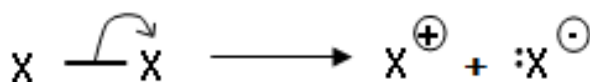
Ένας δεσμός μπορεί να διασπαστεί:

1. **Ομολυτικά** / συμμετρικά, δηλ. το κάθε θραύσμα του μορίου περιλαμβάνει/αποκτά από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο (το οποίο προέρχεται από το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού).



Σχ.1: Σχηματική περιγραφή της ομολυτικής διάσπασης δεσμού.

2. **Ετερολυτικά/** μη συμμετρικά, δηλαδή το ένα θραύσμα του μορίου περιλαμβάνει/αποκτά και τα δυο δεσμικά ηλεκτρόνια (του ομοιοπολικού δεσμού) και φορτίζεται αρνητικά ενώ το άλλο θραύσμα του μορίου φορτίζεται θετικά.



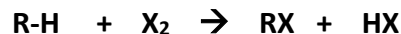
Σχ.2: Σχηματική περιγραφή της ετερολυτικής διάσπασης δεσμού.

Παραδείγματα μηχανισμών αντιδράσεων στην Οργανική Χημεία

A. Μηχανισμός ελευθέρων ριζών στις αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκανίων

Οι ελεύθερες ρίζες αν και από άποψης ηλεκτρικού φορτίου είναι ουδέτερες, εντούτοις είναι πολύ δραστικές επειδή διαθέτουν άτομο το οποίο φέρει μονήρες ηλεκτρόνιο στη στιβάδα σθένους. Μια ρίζα μπορεί να συμπληρώσει τη στιβάδα σθένους του ατόμου με το μονήρες ηλεκτρόνιο, όταν αποσπά και συνδέεται με άλλο άτομο, το οποίο προέρχεται από διαφορετικό μόριο, μετατρέποντας το μόριο αυτό σε μια νέα ρίζα.

Τα αλκάνια αντιδρούν με χλώριο ή βρώμιο (η αντίδραση με ιώδιο είναι πολύ αργή και με φθόριο εκρηκτική) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV, αντικαθιστώντας άτομα υδρογόνου με άτομα αλογόνου σύμφωνα με την γενική αντίδραση:

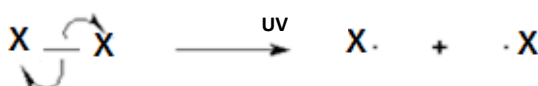


Όπου R: αλκυλομάδα και X: Cl ή Br

Στάδια μηχανισμού: ο μηχανισμός, διακρίνεται σε τρία στάδια:

(i) Εναρξη, (ii) Διάδοση και (iii) Τερματισμό

(i) **Έναρξη.** Γίνεται ομολυτική διάσπαση του μορίου του αλογόνου (X_2) με την επίδραση UV ακτινοβολίας (διάχυτο φως) σχηματίζοντας ρίζες αλογόνου ($\text{X}\cdot$).



(ii) **Διάδοση.** Το στάδιο αυτό αρχίζει αμέσως μετά τη δημιουργία μικρού αριθμού ριζών αλογόνου.

- Η ρίζα αλογόνου αφού προσκρούσει στο μόριο του αλκανίου αποσπά ένα άτομο υδρογόνου.
- Σχηματίζεται υδραλογόνο και ελεύθερη ρίζα του αλκυλίου (Αντίδραση Α).
- Η ρίζα του αλκυλίου στην συνέχεια αντιδρά με νέο μόριο του αλογόνου σχηματίζοντας έτσι αλκυλαλογονίδιο και νέα ρίζα αλογόνου (Αντίδραση Β).

- Ο μηχανισμός αυτός είναι αυτοσυντηρούμενος και τα στάδια Α και Β επαναλαμβάνονται, καθιστώντας το στάδιο διάδοσης μια **αλυσιδωτή αντίδραση**, η οποία συνεχίζεται όσο υπάρχουν διαθέσιμα αντιδρώντα .

Στάδιο Α:

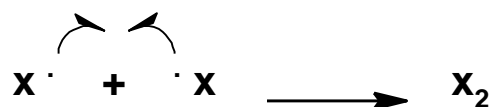


Στάδιο Β:

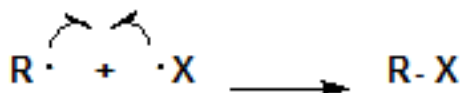


(iii) **Τερματισμός.** Στο στάδιο αυτό τερματίζεται η αλυσιδωτή αντίδραση. Η αντίδραση τερματίζεται όταν δύο ρίζες ενωθούν μεταξύ τους.

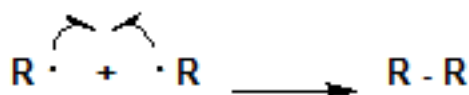
α. οι ρίζες του αλογόνου αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μόριο αλογόνου



β. μια ρίζα αλογόνου αντιδρά με μια ρίζα αλκυλίου και σχηματίζεται αλογοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)



γ. δύο ρίζες αλκυλίου αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας αλκάνιο με διπλάσιο αριθμό ανθράκων σε σχέση με τη ρίζα αλκυλίου.



Σημ. Ο μηχανισμός να εφαρμόζεται σε αντιδράσεις μονοαλογόνωσης μεθανίου και αιθανίου και να αποφεύγονται αλκάνια που μπορεί να δίνουν μίγματα μονοαλογονοαλκανίων.

B. Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια

Τα αλκένια, εμφανίζουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή του διπλού δεσμού και ελκύουν ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια.

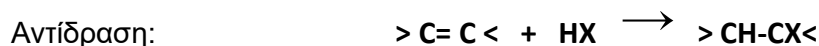
Η ενέργεια σχάσης του π-δεσμού είναι μικρή επειδή:

1. το ηλεκτρονιακό νέφος του π-δεσμού εντοπίζεται μακριά από τον άξονα που ενώνει τους πυρήνες των ατόμων του άνθρακα του διπλού δεσμού, επομένως έλκεται πιο εύκολα από ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια
2. η επικάλυψη των p-τροχιακών είναι μερική.

Επομένως, ο π-δεσμός σπάζει εύκολα.

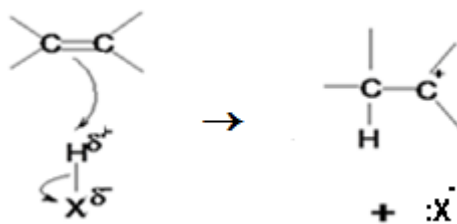
Αυτό καθιστά τα αλκένια δραστικά ως μόρια και πιο συγκεκριμένα, δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με ετερολυτική σχάση του π-δεσμού.

Τα αλκένια αντιδρούν προσθετικά με κάποια μόρια. Οι Δείκτες Επιτυχίας της Γ' Λυκείου περιορίζονται στη μελέτη του μηχανισμού προσθήκης των υδραλογόνων HX (όπου HX: HCl, HBr και HI). Η προσθήκη υδραλογόνου, ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov.

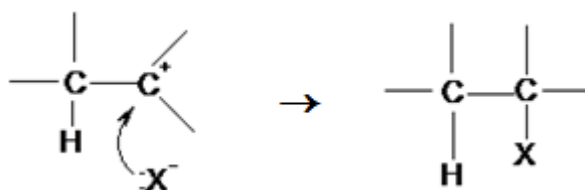


Στάδια μηχανισμού:

(i) Το H του δεσμού H-X είναι θετικά πολωμένο και προσβάλλεται από το π-δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C=C, ο οποίος δεσμός υπόκειται σε ετερολυτική διάσπαση.

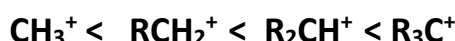


(ii) Στη συνέχεια, το ανιόν αλογονιδίου (:X⁻) προσβάλλει το καρβοκατιόν, προς σχηματισμό αλογονοαλκανίου.



Σημ. Το καμπύλο βέλος, αντιπροσωπεύει μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων.

Ο μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης εξηγεί τον κανόνα του Markovnikov, ο οποίος απορρέει από την σχετική σταθερότητα του καρβοκατιόντος και ακολουθεί την σειρά σταθερότητας:



Η σταθερότητα του καρβοκατιόντος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των αλκυλίων (δοτών ηλεκτρονίων) με τους οποίους είναι ενωμένο το άτομο του άνθρακα του καρβοκατιόντος.

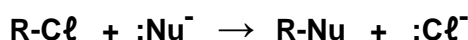
Γ. Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων (αλκυλαλογονιδίων), $\text{S}_{\text{N}}1$ και $\text{S}_{\text{N}}2$

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης, με βάση τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, μπορεί να εφαρμοστεί στις αντιδράσεις αλογονοαλκανίων με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως:

(α) OH^- (π.χ. διάλυμα NaOH ή KOH)

(β) CN^- (π.χ. KCN ή NaCN)

Γενική αντίδραση:

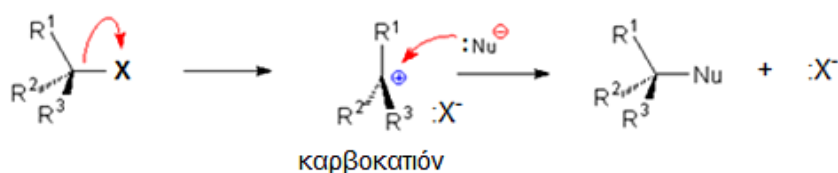


όπου :Nu^- , είναι το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης διακρίνεται σε μονομοριακό ($\text{S}_{\text{N}}1$) και διμοριακό ($\text{S}_{\text{N}}2$). Η διάκριση αυτή, αφορά στο στάδιο του μηχανισμού το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (πιο αργό στάδιο του μηχανισμού).

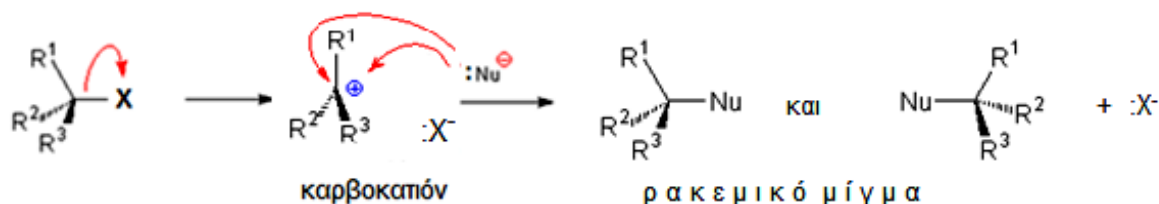
Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης $\text{S}_{\text{N}}1$

Καλείται και «μονομοριακός», επειδή για τον σχηματισμό του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος λαμβάνει μέρος μόνο ένα είδος μορίου, το αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο) και αυτό επειδή το αλογόνο αποχωρεί σχετικά εύκολα στις συνθήκες της αντίδρασης και το καρβοκατιόν που προκύπτει σταθεροποιείται, λόγω των αλκυλομάδων οι οποίες λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων (λόγω του θετικού επαγωγικού φαινομένου).



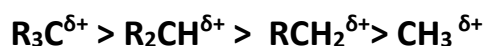
Όπου: R^1, R^2 και R^3 όμοιες ή ανόμοιες αλκυλομάδες, X αποχωρούσα ομάδα (Cl , Br ή I) και :Nu^- πυρηνόφιλο αντιδραστήριο

Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν έχει επίπεδη διάταξη (sp^2). Η εισερχόμενη ομάδα ($:Nu^-$), μπορεί να προσβάλει το καρβοκατιόν από δύο αντίθετες κατευθύνσεις και μάλιστα με την ίδια πιθανότητα. Αν ο άνθρακας που φέρει την αποχωρούσα ομάδα είναι ασύμμετρος, τότε σε αρκετές περιπτώσεις προκύπτει ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών μορφών του προϊόντος (ρακεμικό μίγμα), όπως φαίνεται και στο πιο κάτω διάγραμμα. Αν ο ηλεκτρονιόφιλος άνθρακας δεν είναι ασύμμετρος, τότε οι δύο κατευθύνσεις προσβολής οδηγούν στο ίδιο προϊόν.



Η σταθερότητα του καρβοκατιόντος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των αλκυλίων (δοτών ηλεκτρονίων) με τους οποίους είναι ενωμένο το άτομο του άνθρακα του καρβοκατιόντος.

Επομένως τα 3^0 αλογονοαλκάνια (και κάποια 2^0) ευνοούν τον S_N1 μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης.



Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N2

Κατά την διάρκεια πειραμάτων οργανικής σύνθεσης είχε παρατηρηθεί, ότι κάποιες αντιδράσεις προκαλούν αναστροφή της στερεοχημείας γύρω από τον ασύμμετρο άνθρακα. Τα πειράματα αυτά οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης στα πρωτοταγή και σε κάποια δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια συντελούνται με αναστροφή της στερεοχημικής απεικόνισης.

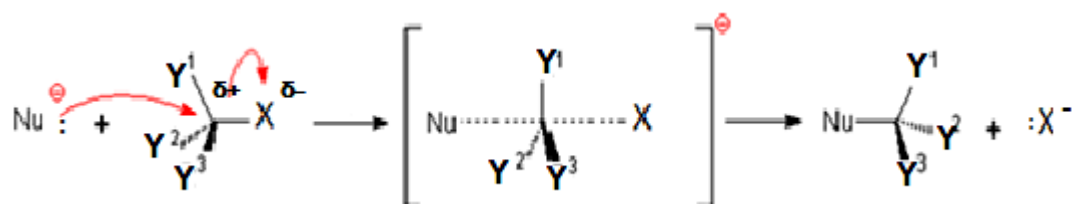
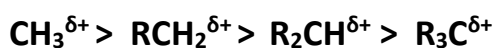
Ο μηχανισμός που ερμηνεύει την αλλαγή της στερεοχημείας, καθιερώθηκε με την ορολογία **μηχανισμός S_N2** , που σημαίνει «bimolecular nucleophilic substitution», δηλαδή διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση.

Καλείται «διμοριακός», επειδή για τον σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης, λαμβάνουν μέρος δύο είδη μορίων, το αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο) και το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο. (Ο μηχανισμός S_N2 ευνοείται σε μόρια τα οποία εμφανίζουν μικρή στερεοχημική παρεμπόδιση).

Όσο πιο λίγες και λιγότερο διακλαδισμένες είναι οι αλκυλομάδες που βρίσκονται στον άνθρακα που φέρει την αποχωρούσα ομάδα, τόσο πιο μικρή είναι η στερεοχημική

παρεμπόδιση του πυρηνόφιλου προς το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο και επομένως τόσο πιο μεγάλη η ταχύτητα αντίδρασης.

Επομένως τα 1° (και κάποια 2°) αλογονοαλκάνια ευνοούν τον S_N2 μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης.



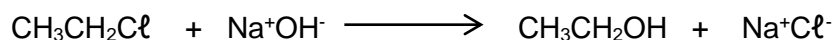
Όπου: Y¹, Y² και R³ υποκαταστάτες (άτομα, ομάδες ή αλκυλομάδες),
X αποχωρούσα ομάδα (Cl, Br ή I) και :Nu⁻ πυρηνόφιλο αντιδραστήριο

Κατά τη μεταβατική κατάσταση στο ενδιάμεσο προϊόν, δημιουργείται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της εισερχόμενης ομάδας (πυρηνόφιλο), ενώ ταυτόχρονα διασπάται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της αποχωρούσας ομάδας (X).

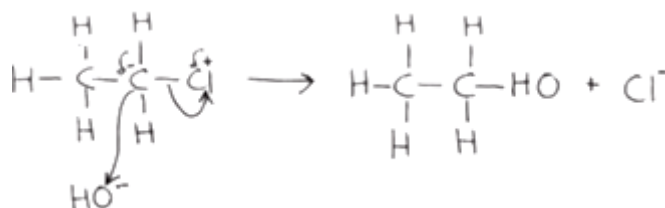
Χαρακτηριστικό του μηχανισμού S_N2, είναι ότι, αν ο άνθρακας που φέρει την αποχωρούσα ομάδα είναι ασύμμετρος (C*), τότε το προϊόν θα έχει την εναντιομερή διαμόρφωση (όχι εναντιομερές), σε σχέση με την αρχική ένωση. Αυτό συμβαίνει, διότι η εισερχόμενη ομάδα (Nu:) έχει πρόσβαση στο μόριο από την αντίθετη κατεύθυνση σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα (X).

Ασκήσεις

1. Το χλωροαιθάνιο αντιδρά με υδροξείδιο του νατρίου σε υδατικό περιβάλλον όπως παρουσιάζεται στην πιο κάτω χημική εξίσωση:



- α) Να αναφέρετε τον μηχανισμό πραγματοποίησης της πιο πάνω αντίδρασης.
 β) Ένας μαθητής παρουσίασε τον μηχανισμό της πιο πάνω αντίδρασης, όπως φαίνεται πιο κάτω.



Δεδομένου ότι ο μηχανισμός που προτάθηκε από τον μαθητή δεν είναι σωστός, να γράψετε ξανά τον μηχανισμό, γράφοντας και τις απαραίτητες διορθώσεις.

2. Κορεσμένος αλειφατικός υδρογονάνθρακας Α, αντιδρά με χλώριο στην παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας και η σχετική μοριακή μάζα του προϊόντος Β αυξάνεται κατά 34,5 σε σύγκριση με την αρχική οργανική ένωση Α. Δίνεται ότι το χλώριο αντιπροσωπεύει 55,04% της μάζας του προϊόντος Β.

Να γράψετε:

- (i) τον Σ.Τ. της οργανικής ένωσης Β
 (ii) τον μηχανισμό της αντίδρασης μετατροπής της Α προς Β, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συμβολισμούς.
3. Η προπενάλη αντιδρά με το υδροβρώμιο σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:



- α) Να ονομάσετε το προϊόν της αντίδρασης
 β) Να γράψετε τον μηχανισμό που ακολουθείται στην πιο πάνω αντίδραση, χρησιμοποιώντας στερεοχημικούς τύπους και τους κατάλληλους συμβολισμούς.
4. Όταν το 2-χλωροπροπάνιο αναμιχθεί με βενζόλιο στην παρουσία καταλύτη FeCl_3 σχηματίζεται η αρωματική ένωση Α.
 α) Να ονομάσετε το προϊόν Α.
 β) Να γράψετε τον πλήρη μηχανισμό της αντίδρασης σχηματισμού της ένωσης Α.
 γ) Τι θα παρατηρήσετε κατά την καύση της Α σε ύαλο ωρολογίου; Να εξηγήσετε.


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Περιοδικός Πίνακας

I _A		II _A										III _A										IV _A										V _A										VI _A										VII _A										VIII _A																																																																																																																																																				
												5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20		21																																																																																																																																																																						
1	H	3	Li	7	Na	11	Mg	19	K	37	Rb	85,5	55	Cs	133	87	Fr	21	Sc	20	Ca	39	40	38	Sr	88	56	Ba	137	88	Ra	22	Ti	39	40	41	Zr	89	91	72	Hf	178,5	104	Rf	23	V	51	41	Nb	93	73	Ta	181	105	Db	24	Cr	52	42	Mo	96	74	W	184	106	Sg	25	Mn	55	43	Tc	[98]	75	Re	186	107	Bh	26	Fe	56	44	Ru	101	76	Os	190	108	Hs	27	Co	59	45	Rh	103	77	Ir	192	109	Mt	28	Ni	59	46	Pd	105,4	78	Pt	195	110	Ds	29	Cu	63,5	47	Ag	108	79	Au	197	111	Rg	30	Zn	65	48	Cd	112	80	Hg	201	112	Cn	31	Ga	70	49	In	119	81	Tl	204	113	Nh	286	32	Ge	72,6	50	Sn	122	82	Pb	207	114	Fl	289	33	As	75	51	Sb	122	83	Bi	209	115	Mc	289	34	Se	79	52	Te	128	84	Po	[209]	35	Br	80	53	I	127	85	At	[210]	36	Kr	84	54	Xe	131	86	Rn	[222]	9	F	19	17	Cl	35,5	40	Ar	36	18	Ne	20	10	He	4
* 57 La 139		# 89-103 Ακτινίδες [227]										58 Ce 140		59 Pr 141		60 Nd 144		61 Pm [145]		62 Sm 150		63 Eu 152		64 Gd 157		65 Tb 159		66 Dy 162,5		67 Ho 165		68 Er 167		69 Tm 169		70 Yb 173		71 Lu 175		* 57 La [227]		58 Ce [227]		59 Pr [227]		60 Nd [237]		61 Pm [237]		62 Sm [244]		63 Eu [243]		64 Gd [247]		65 Tb [247]		66 Dy [251]		67 Ho [252]		68 Er [257]		69 Tm [258]		70 Yb [259]		71 Lu [260]																																																																																																																																														
																																								# 89 Ac [227]		90 Th [232]		91 Pa [231]		92 U [238]		93 Np [237]		94 Pu [244]		95 Am [243]		96 Cm [247]		97 Bk [247]		98 Cf [251]		99 Es [252]		100 Fm [257]		101 Md [258]		102 No [259]		103 Lr [260]																																																																																																																																														
																																								[223]		[226]		[261]		[262]		[262]		[263]		[262]		[265]		[266]		[281]		[272]		[285]		[286]		[289]		[293]		[294]		[294]		[299]		[222]		[222]																																																																																																																																				

Λαθθανίδες:

Ακτινίδες:

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 : Πίνακας Απορροφήσεων IR

Χαρακτηριστική Ομάδα	Είδος Δόνησης	Απορρόφηση / (cm ⁻¹)	Μορφή
ΑΛΚΑΝΙΑ			
-C-H	έκτασης	3000 - 2850	Ισχυρή
-C-H	κάμψης	1480 - 1350	Μη συγκεκριμένη
-C-C-	έκτασης	1175 - 720	Μεσαία
ΑΛΚΕΝΙΑ			
=C-H	έκτασης	3100 - 3010	Μεσαία
=C-H	κάμψης	1000 - 675	Ισχυρή
C=C	έκτασης	1680 - 1620	Μη συγκεκριμένη
ΑΛΚΙΝΙΑ			
≡C-H	έκτασης	3300 - 3290	Ισχυρή, οξεία
	έκτασης	2260 - 2100	Συνήθως ασθενής μεταβαλλόμενη, απουσιάζει σε συμμετρικά αλκίνια
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)			
C-Cℓ	έκτασης	800 - 600	Ισχυρή
C-Br	έκτασης	600 - 500	Ισχυρή
C- I	έκτασης	500 - 490	Ισχυρή
ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ			
C-H	έκτασης	3100 - 3000	Μεσαία
C=C	έκτασης	1600 - 1400	Μεσαία-ασθενής, πολλαπλό σήμα
ΑΛΚΟΟΛΕΣ			
O-H	έκτασης	3600 - 3200	Ισχυρή, ευρεία
C-O	έκτασης	1150 - 1050	Ισχυρή
ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ			
C=O	έκτασης	1820 - 1670	Ισχυρή
ΑΛΔΕΥΔΕΣ			
O=C-H	έκτασης	2850 - 2820 & 2750 - 2720	Μεσαία, δύο κορυφές
ΝΙΤΡΙΛΙΑ			
CN	έκτασης	2260 - 2210	Μεσαία
ΝΙΤΡΟ-			
N=O	έκτασης	1560 - 1515 & 1385 - 1345	Ισχυρή, δύο κορυφές
ΚΑΡΒΟΞΥΛΟΜΑΔΑ			
C=O	έκτασης	1725 - 1700	Ισχυρή
O-H	έκτασης	3300 - 2500	Ισχυρή, πολύ ευρεία
C-O	έκτασης	1320 - 1210	Ισχυρή
ΕΣΤΕΡΕΣ			
C=O	έκτασης	1750 - 1735	Ισχυρή
C-O	έκτασης	1300 - 1000	Δύο κορυφές ή περισσότερες

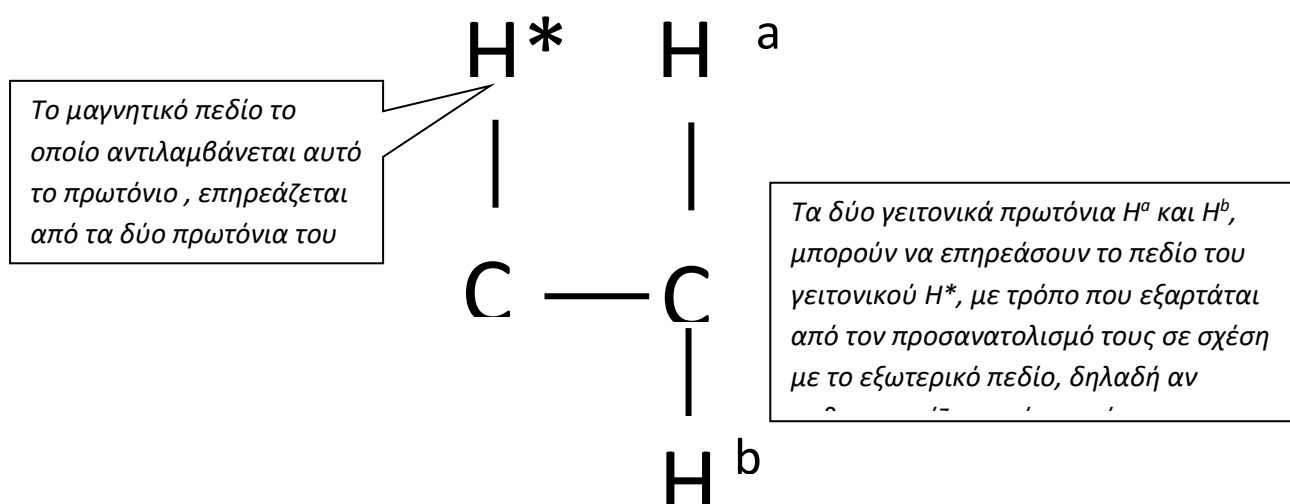
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: Πίνακας Χημικών Μετατοπίσεων (δ) $^1\text{H-NMR}$

Περιβάλλον	Είδος μορίου	δ / ppm
$\text{CH}_3\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
$\text{R-CH}_2\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
R_3CH	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6
RCH_2Cl ή Br	Αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)	2,0 – 4,2
H-C-C=O	Καρβονυλομάδα, καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας	2,1 – 3,0
H-C-O	Αλκοόλη ή εστέρας	3,3 – 4,3
O-H	Αλκοόλη	0,5 – 5,0
H-C=C	Αλκένιο	4,6 – 5,9
$\text{H-C}\equiv\text{C}$	Αλκίνιο	2,3 – 2,7
H-C=O	Αλδεΐδη	9,0 – 10,0
-COO-H	Καρβοξυλικό οξύ	10,0 – 12,0
Ar-H	Αρωματική ένωση	6,5 – 8,3
Ar-CH_3	Αρωματική ένωση	2,5 – 2,8

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4*: Πως προκύπτει ο κανόνας $n+1$.

(* Δεν συμπεριλαμβάνεται στους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας)

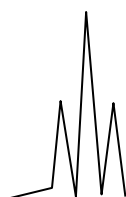
Χρησιμοποιώντας το πιο κάτω τμήμα μορίου, το H^* συγκεκριμένα, είναι το πρωτόνιο υπό μελέτη, ενώ τα H^a και H^b είναι τα μοναδικά γειτονικά πρωτόνια. Το μόριο βρίσκεται κάτω από την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



Η επίδραση δίνεται στον πιο κάτω πίνακα;

a	b	Προσανατολισμός ως προς το εξωτερικό πεδίο	Αριθμός με τον ίδιο προσανατολισμό
↑	↑	2 με αντίθετη φορά	1
↑	↓	1 ίδια φορά- 1 αντίθετη φορά	2
↓	↑	1 ίδια φορά- 1 αντίθετη φορά	
↓	↓	2 με ίδια φορά	1

Το H^* εμφανίζει απλή κορυφή στο φάσμα χαμηλής ανάλυσης λόγω απουσίας σύζευξης των spin. Στο φάσμα υψηλής ανάλυσης η απλή κορυφή θα διαχωριστεί προς πολλαπλή (τριπλή) με σχετική αναλογία 1:2:1 και θα έχει την πιο κάτω μορφή:

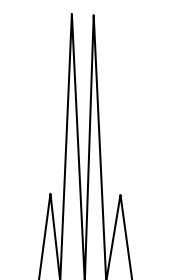


Η τριπλή κορυφή σε αναλογία 1:2:1 δηλώνει την ύπαρξη 2 πρωτονίων στον γειτονικό άνθρακα

Αν υπάρχουν τρία (3) γειτονικά πρωτόνια, H^a , H^b και H^c , τότε η επίδραση τους στον διαχωρισμό των κορυφών φαίνεται στον πιο κάτω πίνακα:

a	b	c	Προσανατολισμός ως προς το εξωτερικό πεδίο	Αριθμός με τον ίδιο προσανατολισμό
↑	↑	↑	3 με αντίθετη φορά	1
↑	↑	↓	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	3
↓	↑	↑	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	
↑	↓	↑	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	
↓	↓	↑	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	3
↓	↑	↓	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	
↑	↓	↓	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	
↓	↓	↓	3 με ίδια φορά	1

Όπως πιο πάνω το H^* εμφανίζει απλή κορυφή στο φάσμα χαμηλής ανάλυσης λόγω απουσίας σύζευξης των spin. Στο φάσμα υψηλής ανάλυσης η απλή κορυφή θα διαχωριστεί προς πολλαπλή (τετραπλή) με σχετική αναλογία 1:3:3:1 και θα έχει την πιο κάτω μορφή



Τετραπλή κορυφή σε αναλογία 1:3:3:1 υποδηλώνει την ύπαρξη 3 πρωτονίων σε γειτονικό άνθρακα

Βιβλιογραφία – Αναφορές

1. Γενική Χημεία, Ebbing & Gammon- 6^η ΕΚΔΟΣΗ
2. Οργανική Χημεία , John McMurry – 4^η ΕΚΔΟΣΗ (Τόμος 1 & 2)
3. Οργανική Χημεία, Morrison & Boyd – 4^η ΕΚΔΟΣΗ (Τόμος Α', Β' & Γ')
4. Οργανική Χημεία, Schaum's Outline Series
5. Οργανική Χημεία, Γ' Λυκείου-ΥΑΠ
6. Χημεία Γ' Γενικού Λυκείου - Διόφαντος
7. Χημεία Β' Γενικού Λυκείου – Διόφαντος
8. Χημεία Κατεύθυνσης Β' Ενιαίου Λυκείου - ΥΑΠ

Πηγές: Πανεπιστήμιο Πατρών (Ανοικτά ακαδημαϊκά μαθήματα)

