CAPITOLO

7

La chimica del carbonio: idrocarburi e gruppi funzionali

Un solo elemento, quattro legami, molti milioni di composti: la varietà della chimica organica nasce da poche regole.

OBIETTIVI

1. Descrivere l'atomo di carbonio: tetravalenza, ibridazione sp^3, sp^2, sp e legami σ e π.
2. Rappresentare una molecola organica con le formule molecolare, di struttura, condensata e topologica.
3. Riconoscere isomeri di struttura, isomeri cis/trans ed enantiomeri.
4. Dare il nome IUPAC agli idrocarburi semplici e prevedere i prodotti delle addizioni agli alcheni.
5. Riconoscere i principali gruppi funzionali e spiegarne alcune proprietà con le forze intermolecolari.
6. Distinguere i polimeri di addizione da quelli di condensazione e discutere il riciclo delle plastiche.

INDICE DEL CAPITOLO

7.1 L'atomo di carbonio e i composti organici 2
7.2 L'isomeria 6
7.3 Gli idrocarburi 10
7.4 I gruppi funzionali 16
7.5 I polimeri 18

Scienze naturali 4 · Parte III · Acidi e basi, ossidoriduzioni, chimica del carbonio · versione 1.0
Capitolo 7: La chimica del carbonio: idrocarburi e gruppi funzionali · pagine 173–198 del volume completo · estratto per lo studio

Il gas del fornello, la benzina, la plastica di una bottiglia, l'aspirina, il profumo di una banana matura, il DNA dei tuoi cromosomi: sono tutti composti del carbonio. Se ne conoscono molti milioni, assai più di tutti i composti degli altri elementi messi insieme, e ogni anno se ne aggiungono di nuovi. Eppure questa varietà nasce da poche regole: il carbonio forma quattro legami, si lega a sé stesso in catene e anelli, e porta su queste catene piccoli gruppi di atomi che ne decidono il comportamento. Questo capitolo presenta quelle regole: la geometria dell'atomo di carbonio, l'isomeria, gli idrocarburi, i gruppi funzionali e i polimeri. Sono la base su cui il prossimo anno si costruirà la biochimica.

7.1 L'atomo di carbonio e i composti organici

7.1.1 Dalla «forza vitale» alla chimica del carbonio

All'inizio dell'Ottocento i chimici distinguevano le sostanze *minerali* da quelle *organiche*, ricavate dagli organismi: lo zucchero, l'alcol, l'urea dell'urina, gli oli. Si pensava che le seconde potessero nascere solo dentro un essere vivente, grazie a una «forza vitale» che il laboratorio non poteva riprodurre. Nel 1828 Friedrich Wöhler, scaldando un sale inorganico, il cianato di ammonio, ottenne l'urea:

$$NH_4OCN\ (s) \rightarrow (NH_2)_2CO\ (s)$$

Oggi la **chimica organica** è definita senza alcun riferimento alla vita: è la chimica dei composti del carbonio. Per tradizione restano nella chimica inorganica alcuni composti semplici del carbonio: il monossido e il diossido di carbonio, i carbonati e i cianuri. Quasi tutti i composti organici contengono anche idrogeno, e molti ossigeno, azoto, zolfo, fosforo o alogeni.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Wöhler, l'urea e il vitalismo

Wöhler cercava di preparare il cianato di ammonio facendo reagire un cianato con un sale di ammonio, e trovò nel recipiente cristalli che riconobbe come urea. Scrisse al suo maestro, lo svedese Jöns Jacob Berzelius, di saper ormai fare l'urea senza aver bisogno di reni né di un animale. L'esperimento non bastò a chiudere la questione: il cianato di ammonio si preparava allora da sostanze di origine animale, e l'urea era un prodotto di rifiuto, non una sostanza «viva». Il vitalismo arretrò lentamente, man mano che negli anni Quaranta e Cinquanta dell'Ottocento altri chimici sintetizzarono a partire dagli elementi l'acido acetico, i grassi e molti altri composti. La vicenda è un buon esempio di come una teoria scientifica non cada per un solo esperimento, ma per l'accumularsi delle prove.

Collegamento con la Filosofia. L'idea che i viventi obbediscano a principi diversi da quelli della materia inanimata attraversa la storia del pensiero; nel Seicento Descartes aveva sostenuto, all'opposto, che il corpo degli animali funziona come una macchina. Il dibattito fra meccanicismo e vitalismo, che studi in Filosofia, ha avuto nella chimica uno dei suoi banchi di prova.

7.1.2 Quattro legami: l'ibridazione del carbonio

Il carbonio (Z = 6) ha configurazione elettronica $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ e quattro elettroni di valenza; nei suoi composti forma quasi sempre quattro legami covalenti: è **tetravalente**. In *Scienze naturali 3* (cap. 7) hai previsto con la teoria VSEPR la forma che questi legami assumono; qui la descriviamo con gli orbitali. Lo stato fondamentale, però, ha due soli elettroni spaiati, e farebbe prevedere due legami. Il modello dell'ibridazione risolve la difficoltà: un elettrone 2s passa in un orbitale 2p vuoto, e gli orbitali di valenza si combinano in nuovi orbitali equivalenti, detti *ibridi*, ciascuno con un elettrone. Il numero degli orbitali ibridi è uguale al numero degli orbitali combinati (Figura 7.1).

- **Ibridazione sp^3**: l'orbitale 2s e i tre 2p formano quattro orbitali sp^3, diretti verso i vertici di un tetraedro, a 109,5° l'uno dall'altro. È il carbonio con quattro legami semplici, come nel metano, CH_4.
- **Ibridazione sp^2**: il 2s e due 2p formano tre orbitali sp^2, in un piano, a 120°; un orbitale p resta non ibridato, perpendicolare al piano. È il carbonio impegnato in un doppio legame, come nell'etene, C_2H_4.
- **Ibridazione sp**: il 2s e un 2p formano due orbitali sp, opposti sulla stessa retta, a 180°; due orbitali p restano non ibridati, perpendicolari fra loro. È il carbonio di un triplo legame, come nell'etino, C_2H_2.

Due orbitali che si sovrappongono «di testa», lungo l'asse che unisce i nuclei, formano un legame σ (sigma); due orbitali p paralleli che si sovrappongono di fianco formano un legame π (pi greco), con la densità elettronica sopra e sotto l'asse. Ogni legame semplice è un legame σ; un

doppio legame è formato da un σ e da un π; un triplo legame da un σ e da due π, in piani perpendicolari. Il legame π è più debole del σ: l'energia di legame C=C, 611 kJ/mol, è minore del doppio di quella C–C, 345 kJ/mol. Il π, inoltre, blocca la rotazione attorno al doppio legame, e questo, come vedrai, ha conseguenze importanti. La Tabella 7.1 riassume i tre casi.

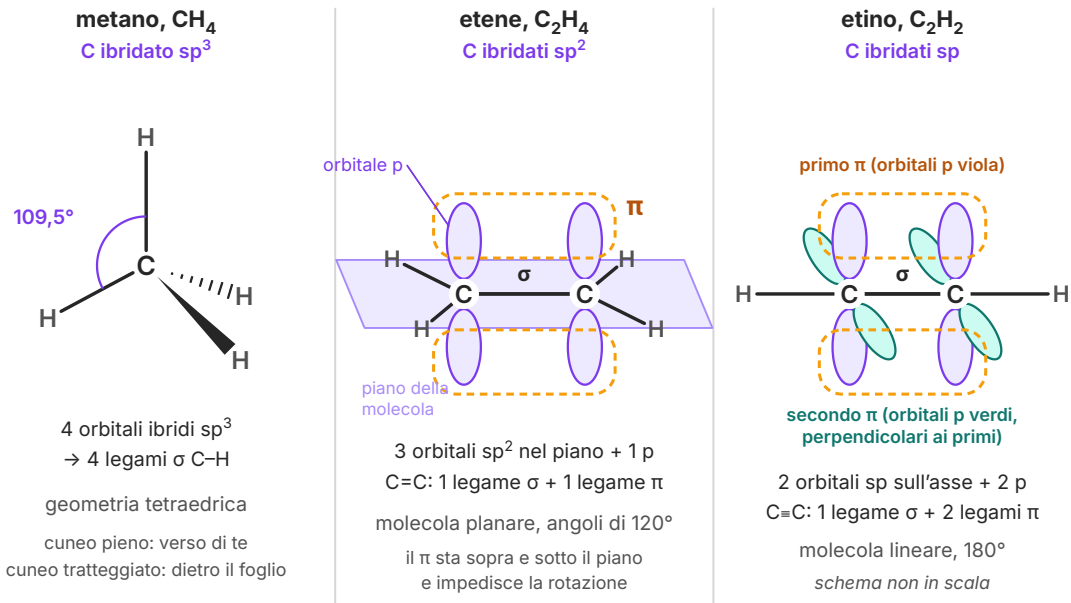


Figura 7.1 L'ibridazione del carbonio e i legami σ e π. Nel metano i quattro orbitali sp^3 formano quattro legami σ diretti verso i vertici di un tetraedro. Nell'etene (il piano della molecola è disegnato in prospettiva) i due orbitali p non ibridati, perpendicolari al piano, si sovrappongono di fianco e formano il legame π, sopra e sotto il legame σ C–C. Nell'etino ogni carbonio ha due orbitali p, che formano due legami π in piani perpendicolari. Gli orbitali sono disegnati in modo schematico.

Tabella 7.1 L'ibridazione del carbonio, in sintesi. Le lunghezze e le energie di legame sono valori medi.

Legami del carbonio	Ibridazione	Geometria	Angoli	Legame C–C	Lunghezza C–C	Energia C–C
4 semplici	sp^3	tetraedrica	109,5°	1 σ	154 pm	345 kJ/mol
1 doppio + 2 semplici	sp^2	trigonale planare	120°	1 σ + 1 π	134 pm	611 kJ/mol
1 triplo + 1 semplice	sp	lineare	180°	1 σ + 2 π	120 pm	837 kJ/mol

ERRORE FREQUENTE

L'ibridazione non è la causa della geometria: la descrive. Il metano non è tetraedrico «perché il carbonio è ibridato sp^3». La forma si misura (angoli di 109,5°) e si spiega con la repulsione delle coppie di elettroni, come nella teoria VSEPR; l'ibridazione è il modello che descrive quella forma in termini di orbitali. Il ragionamento corretto va quindi dalla struttura all'ibridazione: conta i domini attorno al carbonio (4 → sp^3, 3 → sp^2, 2 → sp).

7.1.3 Catene, anelli e tipi di carbonio

Il legame C–C è forte (345 kJ/mol, quasi quanto il legame C–O) e apolare: per questo il carbonio forma catene di due, dieci, mille e più atomi. Le catene possono essere *lineari* (non ramificate), *ramificate* o chiuse ad *anello*, e contenere legami semplici, doppi o tripli. In una catena ogni atomo di carbonio si classifica in base al numero di altri atomi di carbonio a cui è legato: un carbonio **primario** è legato a un solo altro carbonio, uno *secondario* a due, uno *terziario* a tre, uno *quaternario* a quattro. Nel 2-metilbutano, la molecola della Figura 7.2, ci sono tre carboni primari, uno secondario e uno terziario.

7.1.4 Come si scrive una molecola organica

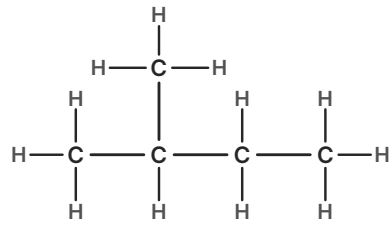
Una molecola organica si può scrivere in quattro modi (Figura 7.2). La *formula molecolare* dice soltanto quali atomi ci sono e quanti. La **formula di struttura** mostra tutti gli atomi e tutti i legami, ma diventa presto ingombrante. La *formula condensata* scrive di seguito ogni carbonio con i suoi idrogeni, e mette fra parentesi i gruppi laterali. La **formula topologica** (o *a linee*), la più usata dai chimici, disegna solo lo scheletro di carbonio come una linea spezzata a zig-zag: ogni vertice e ogni estremità è un atomo di carbonio, gli idrogeni legati al carbonio si sottintendono (ogni carbonio ne ha tanti quanti servono ad arrivare a quattro legami) e tutti gli altri atomi si scrivono.

a) formula molecolare

C_5H_{12}

quali atomi e quanti
(non dice come sono legati)

b) formula di struttura



tutti gli
atomi e
tutti i legami

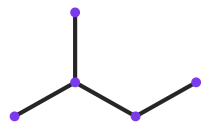
c) formula condensata

$CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_3$

oppure $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$

ogni C con i suoi H; i gruppi laterali
fra parentesi, dopo il C a cui sono legati

d) formula topologica (a linee)



ogni vertice e ogni
estremità è un C;
gli H legati al C
non si scrivono

angoli di circa 120° (catena a zig-zag)

Figura 7.2 La stessa molecola, il 2-metilbutano, scritta in quattro modi. Nella formula topologica i cinque atomi di carbonio (segnati in viola) sono i vertici e le estremità della linea; ognuno porta gli idrogeni che completano i suoi quattro legami.

7.2 L'isomeria

Le formule della Figura 7.2 non sono un esercizio di stile. La formula molecolare C_5H_{12} corrisponde infatti a tre sostanze diverse, con proprietà diverse. Composti con la stessa formula molecolare e struttura diversa si chiamano **isomeri** (dal greco ἴσος, «uguale», e μέρος, «parte»: fatti delle stesse parti). L'isomeria spiega perché le sostanze organiche sono così numerose: il numero di isomeri cresce rapidamente con il numero di atomi di carbonio.

7.2.1 Isomeri di struttura

Gli **isomeri di struttura** differiscono per l'ordine in cui gli atomi sono legati. Possono avere:

- una **catena** diversa: pentano, 2-metilbutano e 2,2-dimetilpropano (Figura 7.3, in alto) sono i tre isomeri di catena di C_5H_{12};
- una diversa **posizione** di un gruppo o di un doppio legame sulla stessa catena: propan-1-olo, $CH_3CH_2CH_2OH$, e propan-2-olo, $CH_3CH(OH)CH_3$; but-1-ene e but-2-ene;
- un diverso **gruppo funzionale**: l'etanolo, CH_3CH_2OH, è un liquido che bolle a 78 °C e si mescola con l'acqua; il metossimetano (etere dimetilico), CH_3OCH_3, con la stessa formula

C_2H_6O, è un gas che bolle a −25 °C. Nel primo le molecole formano legami a idrogeno, nel secondo no.

7.2.2 Isomeria geometrica: cis e trans

Gli **stereoisomeri** hanno gli stessi atomi legati nello stesso ordine, ma disposti diversamente nello spazio. Un primo caso nasce dal doppio legame. Poiché il legame π impedisce la rotazione attorno a C=C, nel but-2-ene, $CH_3CH{=}CHCH_3$, i due gruppi CH_3 possono stare dalla stessa parte del doppio legame (isomero *cis*) o da parti opposte (isomero *trans*): sono due sostanze distinte, con temperature di ebollizione diverse (Figura 7.3, in basso). È l'**isomeria geometrica**, o cis/trans; si presenta anche nei composti ad anello, dove la rotazione è impedita dall'anello stesso.

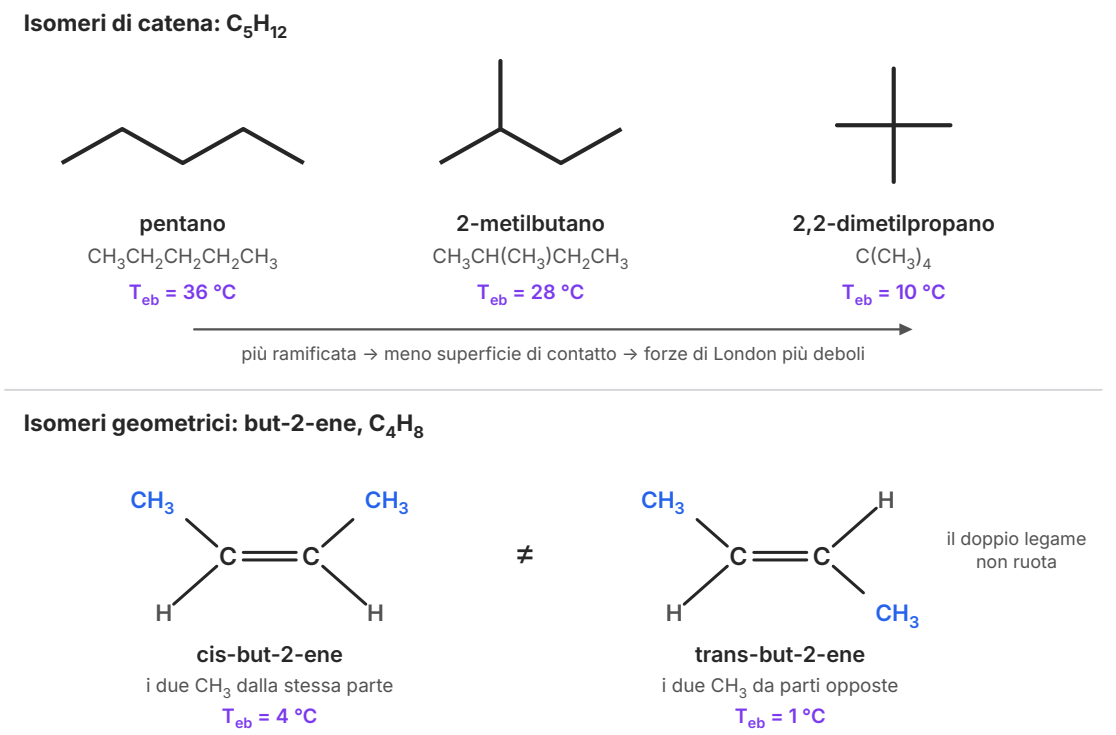


Figura 7.3 In alto, i tre isomeri di catena di C_5H_{12} in formula topologica e condensata, con le temperature di ebollizione a 1 atm (dati CRC, arrotondati). In basso, i due isomeri geometrici del but-2-ene: il doppio legame non ruota, quindi le due disposizioni non si trasformano l'una nell'altra.

ERRORE FREQUENTE

Non ogni doppio legame dà isomeri cis/trans. Servono due gruppi *diversi* su ciascuno dei due carboni del doppio legame. Il but-1-ene, $CH_2{=}CHCH_2CH_3$, e il 2-metilpropene, $(CH_3)_2C{=}CH_2$, hanno un carbonio con due gruppi uguali (due H o due CH_3): scambiarli non cambia nulla, e non esistono forme cis e trans.

7.2.3 Isomeria ottica e chiralità

Le tue mani sono una l'immagine speculare dell'altra, ma non si possono sovrapporre: un guanto destro non entra nella mano sinistra. Un oggetto che non si può sovrapporre alla propria immagine speculare si dice **chirale**. Anche una molecola può esserlo, e il caso più comune è quello di un atomo di carbonio legato a quattro gruppi tutti diversi: un **stereocentro**, segnato spesso con un asterisco, C*. Le due forme speculari si chiamano **enantiomeri** (Figura 7.4).

Due enantiomeri hanno le stesse temperature di fusione e di ebollizione, la stessa solubilità e reagiscono allo stesso modo con le sostanze non chirali. Si distinguono però per l'effetto sulla luce polarizzata, che ruotano dello stesso angolo in versi opposti (per questo si parla di *isomeria ottica*), e per il comportamento verso altre molecole chirali. Nel 1848 Louis Pasteur separò con una pinzetta, sotto la lente, i cristalli «destri» e «sinistri» di un sale dell'acido tartarico e mostrò che le loro soluzioni ruotavano la luce in versi opposti. Gli enzimi e i recettori dei viventi sono chirali, e distinguono i due enantiomeri come una mano distingue i guanti: le proteine sono costruite quasi solo con amminoacidi della forma L (*Scienze naturali 3*, cap. 12), e due enantiomeri di un farmaco o di un aroma possono avere effetti o odori diversi.

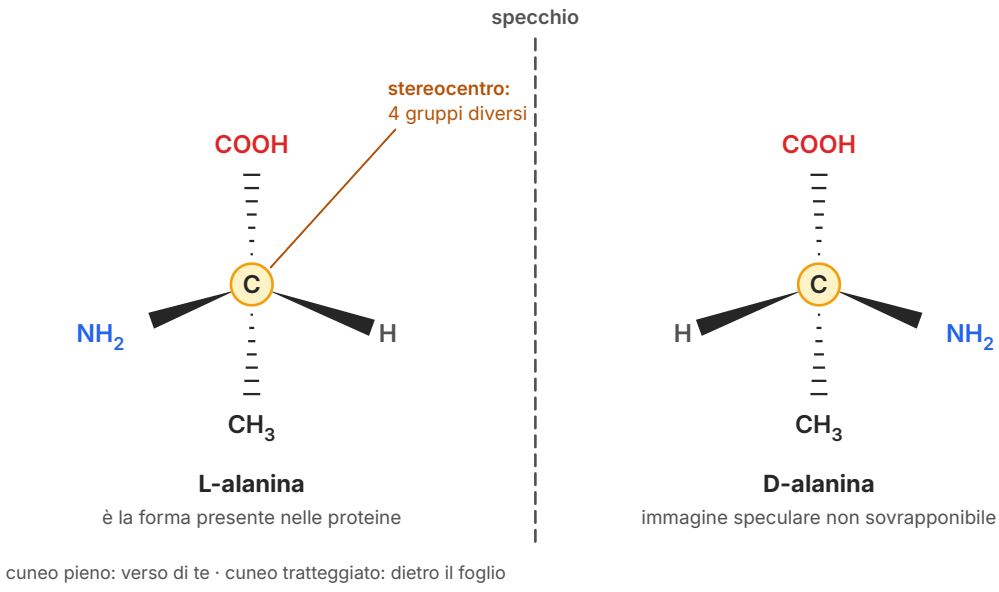


Figura 7.4 I due enantiomeri dell'alanina, $NH_2CH(CH_3)COOH$. Il carbonio centrale è uno stereocentro, legato a quattro gruppi diversi. In entrambi i disegni COOH e CH_3 sono dietro il piano del foglio e NH_2 e H davanti; scambiando NH_2 e H si ottiene l'immagine speculare, che nessuna rotazione riporta sulla prima.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Isomeri da costruire con le mani

Scopo. Costruire con i modelli molecolari isomeri di struttura, isomeri cis/trans e una coppia di enantiomeri, e verificare quali si trasformano l'uno nell'altro con una semplice rotazione.

Materiali. Un kit di modelli molecolari (sfere per C, H, O; legami rigidi e legami flessibili per i doppi legami), oppure plastilina di quattro colori e stuzzicadenti.

Procedimento. 1) Costruisci tutti gli isomeri di C_4H_{10} e di C_5H_{12} e scrivi per ciascuno nome e formula topologica. 2) Costruisci il but-2-ene con un doppio legame fatto di due legami flessibili: prova a ruotare un carbonio rispetto all'altro, poi costruisci l'altro isomero. 3) Costruisci un carbonio con quattro sfere di colori diversi e la sua immagine allo specchio; prova a sovrapporle.

Sicurezza. Nessun reagente chimico. Con gli stuzzicadenti attenzione alle punte. In alternativa, il docente può mostrare in una dimostrazione il saggio di Baeyer: una soluzione diluita di permanganato di potassio, viola, perde il colore e forma un precipitato bruno se agitata con un alchene, non con un alcano (occhiali e guanti; i residui contenenti manganese si raccolgono nel contenitore dei rifiuti, mai nel lavandino).

Risultati attesi. C_4H_{10} ha due isomeri, C_5H_{12} tre; nessuna rotazione trasforma il cis-but-2-ene nel trans senza «rompere» il doppio legame; i due modelli speculari non si sovrappongono.

Domande. Perché con un legame singolo la rotazione è possibile? Che cosa succede se due delle quattro sfere del carbonio hanno lo stesso colore?

7.3 Gli idrocarburi

Gli **idrocarburi** sono composti formati soltanto da carbonio e idrogeno. Si dividono in *alifatici* (alcani, alcheni, alchini, a catena aperta o ad anello) e *aromatici*, che contengono l'anello del benzene. Sono apolari: insolubili in acqua, solubili gli uni negli altri, tenuti insieme allo stato liquido o solido dalle sole forze di London.

7.3.1 Gli alcani

Gli **alcani** contengono solo legami semplici: ogni carbonio è sp^3 e porta il massimo numero di idrogeni (per questo si dicono *saturi*). La loro formula generale è C_nH_{2n+2}. Messi in ordine di lunghezza della catena, formano una **serie omologa**: una successione di composti in cui ciascuno differisce dal precedente per un gruppo CH_2, con proprietà che cambiano con regolarità. I nomi dei primi quattro sono tradizionali; dal quinto in poi derivano dai numerali greci (pent-, es-, ept-, ott-, dec-), tranne il nonano, che viene dal latino *nonus*, con la desinenza *-ano* (Tabella 7.2).

Tabella 7.2 I primi dieci alcani lineari. Temperature di ebollizione a 1 atm (dati CRC, arrotondati).

n	Nome	Formula molecolare	Formula condensata	T_{eb} (°C)	Stato a 25 °C
1	metano	CH_4	CH_4	−161	gas
2	etano	C_2H_6	CH_3CH_3	−89	gas
3	propano	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	−42	gas
4	butano	C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	−0,5	gas
5	pentano	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	36	liquido
6	esano	C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	69	liquido
7	eptano	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	98	liquido
8	ottano	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	126	liquido
9	nonano	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	151	liquido
10	decano	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	174	liquido

La temperatura di ebollizione cresce con la lunghezza della catena: molecole più grandi hanno più elettroni, sono più polarizzabili e si attraggono con forze di London più intense (*Scienze naturali 3*, cap. 7). A parità di atomi di carbonio, invece, gli isomeri ramificati bollono più in basso, perché sono più compatti e si toccano su una superficie minore (Figura 7.3). Togliendo un idrogeno a un alcano si ottiene un *gruppo alchilico*, che prende la desinenza *-ile*: metile, $-CH_3$; etile, $-CH_2CH_3$. Gli alcani sono poco reattivi, ma bruciano liberando molta energia: per questo il metano, il propano e il butano sono combustibili.

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)$$

Quando la catena si chiude ad anello si ottengono i *cicloalcani*, di formula C_nH_{2n}, con il prefisso *ciclo-*: il cicloesano, C_6H_{12}, è un solvente comune.

IN SINTESI

Il nome IUPAC di un alcano ramificato, in quattro regole.

1. Trova la **catena più lunga** di atomi di carbonio (non sempre è quella scritta in orizzontale): dà il nome base (pentano, esano…).
2. Numera la catena dall'estremità che dà ai sostituenti i **numeri più bassi** (i *locanti*).
3. Indica ogni sostituente con il suo locante e il suo nome (metil-, etil-), in **ordine alfabetico**.
4. Se un sostituente compare più volte, usa i prefissi **di-, tri-, tetra-** e ripeti il locante per ciascuno; i prefissi non contano per l'ordine alfabetico. I numeri si separano con virgole, numeri e lettere con trattini.

ESEMPIO SVOLTO

Dare il nome a un alcano ramificato

Problema. Dai il nome IUPAC a $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_2CH_3)CH_3$.

Catena più lunga. Partendo da un CH_3 di sinistra e proseguendo nel gruppo etile si contano 6 atomi di carbonio: CH_3–$CH(CH_3)$–CH_2–$CH(CH_3)$–CH_2–CH_3. Il CH_3 che nella formula scritta chiudeva la catena diventa un sostituente metile. Nome base: *esano*.

Numerazione. I due gruppi metile cadono sui carboni 2 e 4 contando da sinistra, sui carboni 3 e 5 contando da destra: si numera da sinistra.

Nome. Due metili, sui carboni 2 e 4: **2,4-dimetilesano**, C_8H_{18}. Il nome «2-etil-4-metilpentano», che si otterrebbe senza cercare la catena più lunga, è sbagliato.

7.3.2 Alcheni e alchini

Gli **alcheni** contengono un doppio legame C=C e hanno formula generale C_nH_{2n}; gli **alchini** contengono un triplo legame C≡C e hanno formula C_nH_{2n-2}. Entrambi si dicono *insaturi*. Il nome si forma dall'alcano corrispondente cambiando la desinenza in *-ene* o *-ino*, e indicando con il locante più basso possibile la posizione del legame multiplo: etene (etilene), propene, but-1-ene e but-2-ene; etino (acetilene), propino. L'etino brucia nell'ossigeno con una fiamma caldissima, usata per saldare e tagliare i metalli.

Il legame π è la parte reattiva della molecola: gli alcheni danno reazioni di **addizione**, in cui il legame π si apre e due atomi o gruppi si legano ai due carboni, che diventano sp^3. Con l'etene:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3 \text{ (con un catalizzatore metallico: Ni, Pt o Pd)}$$

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br \text{ (1,2-dibromoetano)}$$

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CH_2Cl \text{ (cloroetano)}$$

$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2OH$ (etanolo; con un acido come catalizzatore)

L'addizione del bromo è anche un saggio di riconoscimento: l'acqua di bromo, bruno-arancio, si decolora a contatto con un alchene, mentre con un alcano resta colorata. Gli alchini danno le stesse addizioni, anche due volte di seguito. Qui scriviamo solo le equazioni complessive; il modo in cui la reazione avviene, cioè il suo *meccanismo*, lo studierai in corsi successivi.

ESEMPIO SVOLTO

Prevedere il prodotto di un'addizione

Problema. Scrivi il prodotto della reazione del but-2-ene con a) l'idrogeno, b) il bromo, c) l'acqua.

Ragionamento. Si apre il legame π fra C2 e C3, e i due frammenti del reagente si legano uno a C2 e uno a C3; il resto della catena non cambia. Il but-2-ene è simmetrico, quindi non importa quale frammento va su quale carbonio.

Prodotti. a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$, butano; b) $CH_3CHBrCHBrCH_3$, 2,3-dibromobutano; c) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$, butan-2-olo. In tutti e tre i casi i due carboni del doppio legame passano da sp^2 a sp^3.

7.3.3 Il benzene e gli idrocarburi aromatici

Il benzene, C_6H_6, è un liquido incolore isolato nel 1825 da Michael Faraday. La sua formula suggerisce molti legami multipli, ma il benzene non dà le addizioni tipiche degli alcheni e non decolora l'acqua di bromo. Nel 1865 August Kekulé propose che i sei atomi di carbonio formassero un anello, con legami semplici e doppi alternati. Le misure hanno poi mostrato che i sei legami C–C sono tutti uguali, lunghi 139 pm, a metà fra un legame semplice e uno doppio (Figura 7.5). Ogni carbonio è sp^2; i sei orbitali p, perpendicolari all'anello, si sovrappongono tutti insieme, e i sei elettroni π sono *delocalizzati* sull'intero anello. Le due formule di Kekulé sono due formule limite di risonanza (*Scienze naturali 3*, cap. 6): la molecola reale è il loro ibrido, e si disegna come un esagono con un cerchio inscritto.

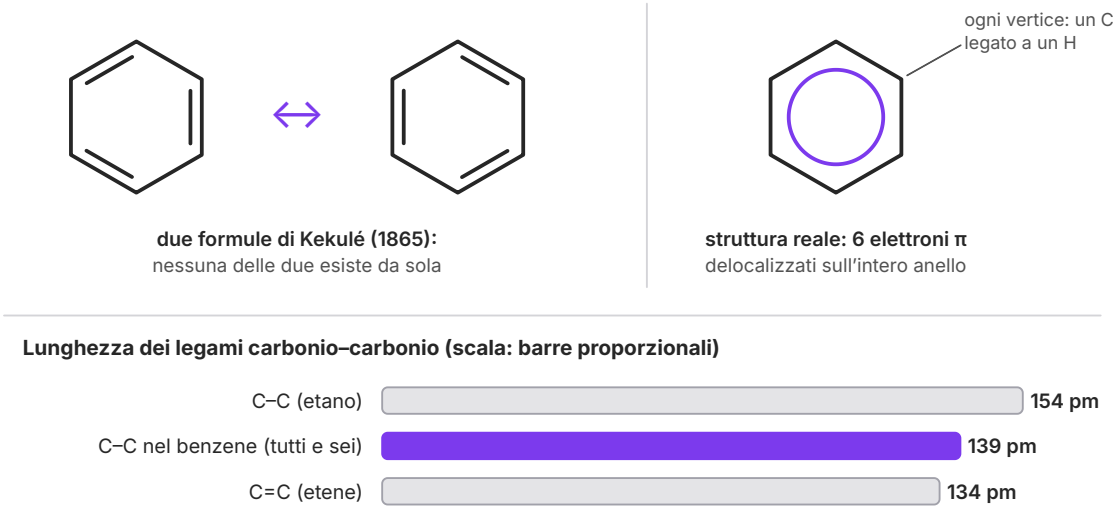


Figura 7.5 Il benzene. Le due formule di Kekulé sono formule limite di risonanza; la struttura reale ha sei legami C–C identici e sei elettroni π delocalizzati, rappresentati dal cerchio. In basso, la lunghezza del legame C–C del benzene confrontata con quella di un legame semplice e di un legame doppio.

La delocalizzazione rende l'anello particolarmente stabile. Per questo il benzene e i suoi derivati, gli **idrocarburi aromatici** (il nome viene dall'odore di alcuni dei primi composti isolati), preferiscono le reazioni di *sostituzione*, nelle quali un atomo di idrogeno è sostituito da un altro atomo o gruppo e l'anello resta intatto: con il bromo, in presenza di un catalizzatore, il benzene dà bromobenzene, C_6H_5Br, e HBr. Il metilbenzene (toluene), $C_6H_5CH_3$, è un solvente di vernici e colle.

COLLEGAMENTI

Salute · Gli aromatici nel fumo. Il benzene è classificato fra le sostanze cancerogene per l'uomo (gruppo 1 dell'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro, IARC); per questo nei laboratori scolastici non si usa, e il suo contenuto nella benzina è limitato per legge. Quando la materia organica brucia in modo incompleto, come nella punta di una sigaretta, nella carne carbonizzata alla griglia o nei gas di scarico, si formano anche gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), fatti di più anelli benzenici fusi insieme. Uno di essi, il benzo[a]pirene, è presente nel fumo di tabacco ed è anch'esso nel gruppo 1 della IARC: è una delle ragioni per cui il fumo, anche passivo, danneggia i polmoni e non solo.

7.3.4 Il petrolio e il gas naturale

Il gas naturale è formato soprattutto da metano; il petrolio greggio è una miscela di migliaia di idrocarburi, prodotta in milioni di anni dalla trasformazione di resti di organismi marini sepolti nei sedimenti. Nelle raffinerie il greggio viene separato per **distillazione frazionata** (Figura 7.6): riscaldato, vaporizza ed entra alla base di una colonna, più calda in basso e più fredda in alto. I vapori salgono e i componenti condensano a diverse altezze, ciascuno dove la temperatura scende sotto la sua temperatura di ebollizione: in alto si raccolgono le molecole piccole, in basso quelle grandi. Ogni *frazione* non è una sostanza pura, ma un gruppo di idrocarburi con temperature di ebollizione vicine. Le frazioni più pesanti, meno richieste, si trasformano poi in molecole più piccole e utili, come quelle della benzina, con il cracking («rottura»), che spezza le catene lunghe con il calore e un catalizzatore.

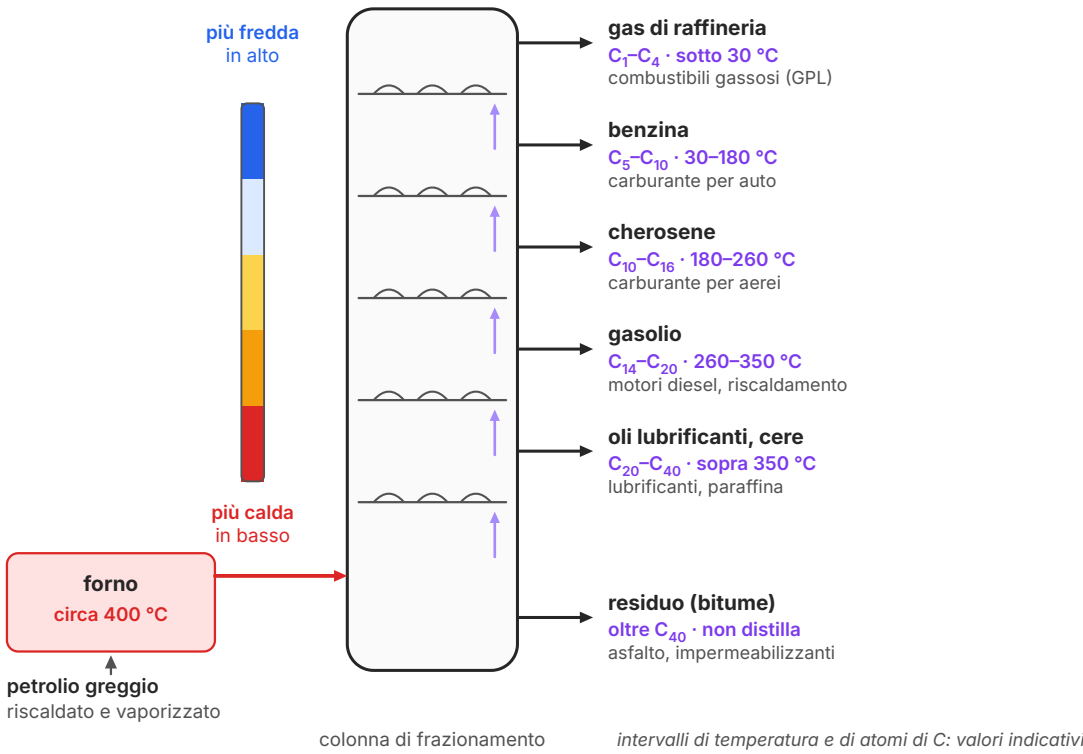


Figura 7.6 La distillazione frazionata del petrolio greggio (schema non in scala). Per ogni frazione sono indicati il numero di atomi di carbonio delle molecole, l'intervallo di temperatura di ebollizione e gli usi principali; i valori sono indicativi e variano con il greggio e con l'impianto.

La maggior parte del petrolio estratto viene bruciata come combustibile, e solo una parte minore diventa plastiche, farmaci, fertilizzanti e coloranti. Ogni atomo di carbonio bruciato finisce nell'atmosfera come CO_2: è il legame fra i combustibili fossili e il riscaldamento globale (vedi cap. 3).

7.4 I gruppi funzionali

La catena di carbonio e idrogeno è poco reattiva. Le proprietà chimiche di una molecola organica dipendono soprattutto dai **gruppi funzionali**: atomi o gruppi di atomi, come –OH o –COOH, che si comportano più o meno allo stesso modo qualunque sia la catena a cui sono legati. Molecole con lo stesso gruppo funzionale formano una *classe di composti*, con un nome IUPAC caratteristico. Nelle formule generali R e R′ indicano una catena qualsiasi. La Tabella G.1 dell'appendice riassume le classi di questo paragrafo.

7.4.1 Alogenoderivati

Negli *alogenoderivati*, R–X, un atomo di alogeno (F, Cl, Br, I) sostituisce un idrogeno; si nominano con il prefisso fluoro-, cloro-, bromo-, iodio-: clorometano, CH_3Cl; triclorometano (cloroformio), $CHCl_3$. I *clorofluorocarburi* (CFC), come il diclorodifluorometano, CCl_2F_2, stabili e non infiammabili, furono usati per decenni nei frigoriferi e nelle bombolette spray, finché si scoprì che nella stratosfera liberano atomi di cloro che distruggono l'ozono (vedi cap. 4): il Protocollo di Montréal (1987), con le sue revisioni successive, ne ha eliminato gradualmente la produzione.

7.4.2 Alcoli, fenoli ed eteri

Gli **alcoli**, R–OH, contengono il gruppo *ossidrile* –OH legato a un carbonio sp^3; il nome si forma con la desinenza *-olo* e il locante del carbonio che porta l'OH: metanolo, CH_3OH; etanolo, CH_3CH_2OH; propan-2-olo (alcol isopropilico), $CH_3CH(OH)CH_3$. Un alcol è *primario*, *secondario* o *terziario* secondo il tipo di carbonio che porta l'OH.

Il legame O–H è polare, e gli alcoli formano legami a idrogeno fra loro e con l'acqua: l'etanolo (46 g/mol) bolle a 78 °C, il propano (44 g/mol) a −42 °C. Gli alcoli con catena corta (metanolo, etanolo, propanoli) si mescolano con l'acqua in ogni proporzione; allungando la catena apolare la solubilità diminuisce rapidamente, e gli alcoli a lunga catena sono quasi insolubili. Metanolo ed etanolo si somigliano ma hanno effetti molto diversi sull'organismo: il metanolo è trasformato nel fegato in sostanze tossiche, e anche piccole quantità possono causare cecità e morte; l'etanolo è l'alcol delle bevande, che il fegato trasforma come vedrai fra poco. Attenzione: gli alcoli **non sono basi**. L'OH è legato al carbonio con un legame covalente e non si stacca come ione OH^-, come accade invece nei composti ionici come NaOH (cap. 2): una soluzione di etanolo in acqua è neutra.

Se l'OH è legato a un anello benzenico si ha un *fenolo*; il più semplice, C_6H_5OH, fu uno dei primi antisettici usati in chirurgia, nella seconda metà dell'Ottocento. Gli **eteri**, R–O–R′, hanno un atomo di ossigeno fra due catene; non avendo idrogeni legati all'ossigeno, non formano legami a idrogeno fra loro e bollono molto più in basso degli alcoli isomeri. L'etossietano (etere dietilico) fu, nell'Ottocento, uno dei primi anestetici generali; è molto volatile e infiammabile.

7.4.3 Aldeidi e chetoni

Aldeidi e chetoni contengono il gruppo **carbonile**, C=O. Nelle *aldeidi*, R–CHO, il carbonile è in fondo alla catena e porta un idrogeno; il nome prende la desinenza *-ale*: metanale (formaldeide), HCHO; etanale (acetaldeide), CH_3CHO. Nei *chetoni*, R–CO–R′, il carbonile è fra due carboni; la desinenza è *-one*: propanone (acetone), CH_3COCH_3, usato anche per togliere lo smalto dalle unghie, e butanone. Il carbonile è polare: aldeidi e chetoni piccoli si sciolgono in acqua, con cui formano legami a idrogeno, ma fra loro non ne formano, e bollono più in basso degli alcoli di massa simile.

Aldeidi e chetoni si ottengono dall'*ossidazione* degli alcoli. Un alcol primario si ossida ad aldeide, e questa ad acido carbossilico; un alcol secondario si ossida a chetone; un alcol terziario, che non ha idrogeni sul carbonio dell'OH, non si ossida in queste condizioni. In ognuno di questi passaggi il numero di ossidazione del carbonio cresce: sono ossidoriduzioni (cap. 6).

ESEMPIO SVOLTO

Dall'alcol all'acido: l'etanolo nel fegato e nell'aceto

Problema. Scrivi i prodotti dell'ossidazione dell'etanolo e calcola il numero di ossidazione del carbonio che porta l'ossigeno in ciascun composto.

Passaggi. L'etanolo è un alcol primario: si ossida prima ad aldeide, poi ad acido.

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$$

Con le regole di *Scienze naturali 3*, cap. 8 (H = +1, O = −2; il legame C–C non conta): nell'etanolo il carbonio del gruppo CH_2OH ha n.o. −1, nell'etanale +1, nell'acido etanoico +3.

Nel corpo e in cucina. Nel fegato due enzimi compiono proprio questi due passaggi: l'etanale (acetaldeide) è tossico ed è responsabile di molti effetti sgradevoli dell'alcol; l'acido acetico viene poi usato o eliminato. Nell'aceto lo stesso percorso è svolto da batteri del genere *Acetobacter*, che ossidano l'etanolo del vino con l'ossigeno dell'aria.

7.4.4 Acidi carbossilici ed esteri

Gli **acidi carbossilici**, R–COOH, contengono il gruppo *carbossile*, un carbonile e un ossidrile legati allo stesso carbonio. Si nominano con «acido» e la desinenza *-oico*: acido metanoico (formico), HCOOH, presente nel veleno delle formiche; acido etanoico (acetico), CH_3COOH, che dà il

sapore all'aceto. Sono acidi deboli (cap. 5): l'acido acetico ha $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ (appendice, Tabella D.1), e in acqua solo una piccola parte delle molecole cede lo ione H^+:

$$CH_3COOH\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftarrows CH_3COO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Un acido carbossilico e un alcol, scaldati con un po' di acido forte come catalizzatore, formano un **estere** e acqua. È l'*esterificazione*, una reazione di equilibrio (cap. 4): si sposta verso l'estere togliendo l'acqua o usando un eccesso di uno dei reagenti.

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

Gli esteri, R–COO–R′, si nominano dall'acido, con la desinenza *-oato*, seguita dal nome del gruppo alchilico dell'alcol: il prodotto di questa reazione è l'etanoato di etile (acetato di etile), un solvente. Molti esteri hanno odori fruttati e si usano negli aromi e nei profumi: l'acetato di isoamile ha l'odore della banana. Anche i grassi e gli oli sono esteri. Le molecole degli esteri non hanno idrogeni legati all'ossigeno e non formano legami a idrogeno fra loro: per questo gli esteri piccoli sono volatili, e bollono più in basso degli acidi da cui derivano (l'acetato di etile a 77 °C, l'acido acetico a 118 °C).

7.4.5 Ammine e ammidi

Le **ammine** derivano dall'ammoniaca per sostituzione di uno o più idrogeni con gruppi alchilici: metilammina, CH_3NH_2; trimetilammina, $(CH_3)_3N$, che dà l'odore al pesce non fresco. Le ammine con legami N–H formano legami a idrogeno, più deboli di quelli degli alcoli perché l'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno: le più piccole sono gas o liquidi volatili, molto solubili in acqua. Come l'ammoniaca, sono basi deboli (cap. 5): la coppia solitaria dell'azoto accetta un H^+ dall'acqua.

$$CH_3NH_2\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftarrows CH_3NH_3^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

Nelle **ammidi**, R–CO–NH_2, l'azoto è legato al carbonio di un carbonile; si nominano con la desinenza *-ammide*: etanammide (acetammide), CH_3CONH_2. Il legame ammidico –CO–NH– è il *legame peptidico* che unisce gli amminoacidi nelle proteine (*Scienze naturali 3*, cap. 12). Si forma, liberando una molecola d'acqua, fra il gruppo –COOH di un amminoacido e il gruppo –NH_2 del successivo.

7.5 I polimeri

Un **polimero** è una macromolecola formata dalla ripetizione di migliaia di piccole unità, i **monomeri**, legate da legami covalenti. Sono polimeri naturali la cellulosa, l'amido, le proteine, la gomma; sono polimeri sintetici quasi tutte le materie plastiche e molte fibre tessili. Secondo la reazione che li forma, i polimeri si dividono in due grandi gruppi.

7.5.1 Polimeri di addizione

Nella *polimerizzazione per addizione* i monomeri sono alcheni: il legame π di ciascuno si apre e i monomeri si legano in fila, senza perdere atomi (Figura 7.7). Dall'etene si ottiene il polietilene (PE), la plastica più prodotta al mondo, usata per sacchetti, pellicole e contenitori. Cambiando il monomero cambia il polimero: il propene, $CH_2{=}CHCH_3$, dà il polipropilene (PP); il cloroetene (cloruro di vinile), $CH_2{=}CHCl$, il cloruro di polivinile (PVC) dei tubi e degli infissi; il feniletene (stirene) il polistirene (PS).

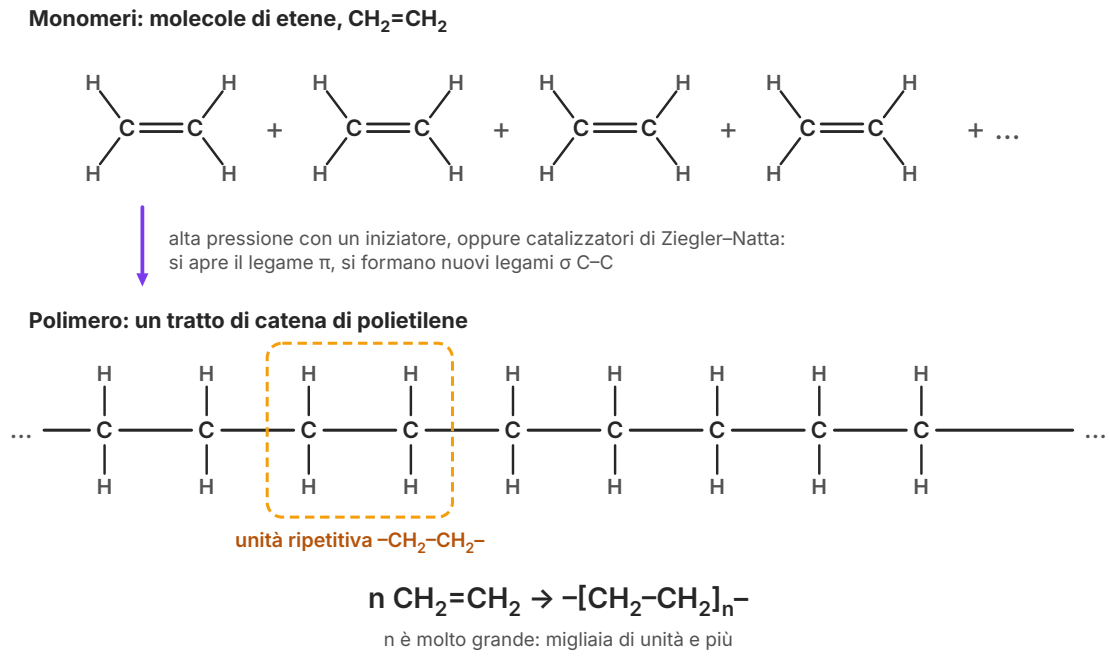


Figura 7.7 La polimerizzazione per addizione dell'etene. Il legame π di ogni monomero si apre e i carboni si legano con nuovi legami σ, formando una lunga catena satura; il riquadro tratteggiato indica l'unità che si ripete.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Giulio Natta e il polipropilene

Nel 1953 il chimico tedesco Karl Ziegler scoprì catalizzatori a base di titanio e alluminio capaci di polimerizzare l'etene a bassa pressione. Giulio Natta, che lavorava al Politecnico di Milano, li applicò al propene e nel 1954 ottenne il polipropilene *isotattico*, nel quale i gruppi metile si trovano tutti dalla stessa parte della catena. Questa regolarità permette alle catene di disporsi ordinatamente, in parte come in un cristallo: ne risulta una plastica rigida, resistente e con una temperatura di fusione alta, mentre il polipropilene con i metili disposti a caso è molle e di scarso impiego. Il nuovo materiale fu prodotto industrialmente dalla Montecatini con il nome Moplen. Nel 1963 Ziegler e Natta ricevettero insieme il premio Nobel per la chimica; Natta è a tutto il 2025, l'unico italiano ad aver vinto il Nobel per la chimica.

7.5.2 Polimeri di condensazione

Nella *polimerizzazione per condensazione* ogni monomero ha due gruppi funzionali, uno a ciascuna estremità, e a ogni legame che si forma si libera una piccola molecola, di solito acqua. Il polietilene tereftalato (PET) delle bottiglie è un *poliestere*: si forma da un acido con due gruppi –COOH (l'acido tereftalico) e da un alcol con due gruppi –OH (l'etan-1,2-diolo, o glicole etilenico), legati da legami estere. Il nylon è una *poliammide*: nel nylon 6,6 un acido con due gruppi –COOH e un'ammina con due gruppi $–NH_2$ si uniscono con legami ammidici, come gli amminoacidi di una proteina.

7.5.3 Riciclare la plastica

Per riciclare le plastiche bisogna separarle, perché polimeri diversi fondono a temperature diverse e mescolati danno materiali scadenti. Per questo gli oggetti portano un codice di identificazione, un numero dentro un triangolo di frecce (Tabella 7.3). Il PET e il polietilene si riciclano facilmente fondendoli e rimodellandoli; altre plastiche si riciclano meno o si bruciano per ricavarne energia.

Tabella 7.3 I codici di identificazione delle materie plastiche più comuni e alcuni loro usi.

Codice	Sigla	Polimero	Tipo	Usi tipici
1	PET	polietilene tereftalato	condensazione (poliestere)	bottiglie, vaschette, fibre tessili
2	HDPE	polietilene ad alta densità	addizione	flaconi di detersivi, tappi, tubi
3	PVC	cloruro di polivinile	addizione	tubi, infissi, pavimenti
4	LDPE	polietilene a bassa densità	addizione	sacchetti, pellicole
5	PP	polipropilene	addizione	contenitori per alimenti, tappi, arredi
6	PS	polistirene	addizione	vasetti di yogurt, imballaggi espansi
7	O	altre plastiche	—	oggetti di materiali misti

COLLEGAMENTI

Ambiente · Le microplastiche. I legami C–C e C–H delle plastiche sono gli stessi che rendono stabili gli alcani: la maggior parte dei polimeri sintetici non viene demolita dai microrganismi, e nell'ambiente si frammenta in pezzi sempre più piccoli senza scomparire. Si chiamano *microplastiche* i frammenti di plastica non più grandi di 5 mm (definizione adottata dall'Agenzia europea per le sostanze chimiche, ECHA); vengono anche dalle fibre sintetiche dei vestiti lavati e dall'usura degli pneumatici, e sono state trovate negli oceani, nei suoli e negli organismi. Ridurre l'uso di plastica monouso, separarla bene e riciclarla sono azioni che rientrano negli obiettivi 12 («consumo e produzione responsabili») e 14 («vita sott'acqua») dell'Agenda 2030 delle Nazioni Unite.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Il carbonio nei viventi

Le grandi molecole dei viventi, che hai conosciuto nel primo biennio, sono molecole organiche riconoscibili dai loro gruppi funzionali. I **carboidrati** sono catene di carbonio cariche di gruppi –OH, con un gruppo aldeidico o chetonico: il glucosio, $C_6H_{12}O_6$, nella forma a catena aperta ha un'aldeide e cinque ossidrili; l'amido e la cellulosa sono suoi polimeri di condensazione.

I **lipidi** più comuni, i trigliceridi, sono esteri: tre acidi carbossilici a lunga catena (gli acidi grassi) legati al glicerolo, un alcol con tre gruppi –OH. Gli acidi grassi insaturi hanno doppi legami C=C, quasi sempre cis, che piegano la catena.

Le **proteine** sono poliammidi: catene di amminoacidi, ciascuno con un gruppo amminico, un gruppo carbossilico e, tranne la glicina, almeno uno stereocentro (forma L). Gli **acidi nucleici** sono polimeri di nucleotidi, in cui uno zucchero è legato a un gruppo fosfato da un legame estere e a una base azotata, ricca di gruppi amminici e ammidici. Come queste molecole funzionano nella cellula lo studierai il prossimo anno, nella biochimica.

SINTESI

- La chimica organica è la chimica dei composti del carbonio; la sintesi dell'urea di Wöhler (1828) mostrò che un composto «organico» si può ottenere da sostanze inorganiche.
- Il carbonio è tetravalente. Con quattro legami semplici è ibridato sp^3 (tetraedrico, 109,5°), con un doppio legame sp^2 (planare, 120°), con un triplo legame sp (lineare, 180°).
- Un legame semplice è un σ; un doppio legame è σ + π; un triplo legame σ + 2 π. Il legame π è più debole e impedisce la rotazione.
- Una molecola organica si scrive con la formula molecolare, di struttura, condensata o topologica.
- Gli isomeri hanno la stessa formula molecolare e struttura diversa: di catena, di posizione, di gruppo funzionale; gli stereoisomeri differiscono solo per la disposizione nello spazio (cis/trans, enantiomeri).
- Un carbonio legato a quattro gruppi diversi è uno stereocentro: la molecola è chirale ed esiste in due enantiomeri, immagini speculari non sovrapponibili.
- Alcani (C_nH_{2n+2}), alcheni (C_nH_{2n}) e alchini (C_nH_{2n-2}) prendono le desinenze -ano, -ene, -ino; la temperatura di ebollizione cresce con la catena e diminuisce con le ramificazioni.
- Gli alcheni danno addizioni (H_2, Br_2, HX, H_2O); il benzene, con sei elettroni π delocalizzati e sei legami uguali, dà sostituzioni.
- Il petrolio si separa per distillazione frazionata in frazioni di temperatura di ebollizione simile; bruciare combustibili fossili libera CO_2.
- I gruppi funzionali definiscono le classi: alogenoderivati, alcoli (-olo), eteri, aldeidi (-ale), chetoni (-one), acidi carbossilici (acido -oico), esteri (-oato di alchile), ammine, ammidi.
- Gli alcoli primari si ossidano ad aldeidi e poi ad acidi, i secondari a chetoni; acido + alcol ⇄ estere + acqua.
- I polimeri di addizione (PE, PP, PVC) nascono da alcheni; quelli di condensazione (PET, nylon) da monomeri con due gruppi funzionali, con perdita di acqua.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● La sintesi dell'urea di Wöhler (1828) ebbe un'importanza storica perché:
   - **A.** fu la prima reazione chimica eseguita in laboratorio
   - **B.** ottenne un composto prodotto dagli organismi partendo da un composto inorganico
   - **C.** dimostrò che l'urea contiene carbonio
   - **D.** scoprì la «forza vitale» che produce i composti organici

2. ● Nell'etene, $CH_2=CH_2$, i due atomi di carbonio sono ibridati:
   A. sp^3, con angoli di 109,5°
   B. sp, con angoli di 180°
   C. sp^2, con angoli di 120°
   D. in modo diverso l'uno dall'altro

3. ●● Quanti legami σ e quanti legami π contiene il propino, $HC{\equiv}C{-}CH_3$?
   A. 3 σ e 3 π
   B. 7 σ e 1 π
   C. 5 σ e 2 π
   D. 6 σ e 2 π

4. ● Quale coppia è formata da due isomeri di catena?
   A. butano e 2-metilpropano
   B. etanolo e metossimetano
   C. but-1-ene e but-2-ene
   D. cis-but-2-ene e trans-but-2-ene

5. ●● Quale di questi alcheni esiste in due forme, cis e trans?
   A. propene, $CH_2=CHCH_3$
   B. pent-2-ene, $CH_3CH=CHCH_2CH_3$
   C. 2-metilpropene, $(CH_3)_2C=CH_2$
   D. etene, $CH_2=CH_2$

6. ● Quale formula generale corrisponde agli alchini?
   A. C_nH_{2n+2}
   B. C_nH_{2n}
   C. C_nH_n
   D. C_nH_{2n-2}

7. ●● Quale molecola contiene uno stereocentro?
   A. $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$
   B. $CH_3CH(OH)CH_3$
   C. $CH_3CH_2CH_2OH$
   D. $(CH_3)_3COH$

8. ●● L'ossidazione del propan-2-olo, $CH_3CH(OH)CH_3$, dà:
   A. propanale
   B. acido propanoico
   C. propene
   D. propanone

9. ●●● Quale di questi polimeri si forma per condensazione?
   - **A.** il polipropilene
   - **B.** il cloruro di polivinile
   - **C.** il polietilene tereftalato
   - **D.** il polistirene

Vero o falso

10. ● I composti organici possono essere prodotti soltanto dagli organismi viventi.

11. ● Nel benzene i sei legami carbonio–carbonio hanno tutti la stessa lunghezza.

12. ● A parità di numero di atomi di carbonio, un alcano ramificato bolle a temperatura più alta dell'isomero lineare.

13. ●● L'etanolo è una base, perché la sua molecola contiene il gruppo –OH.

14. ●● Un alcol terziario non si ossida né ad aldeide né a chetone.

Applicare

15. ● Dai il nome IUPAC a questi alcani: a) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$; b) $CH_3C(CH_3)_2CH_3$; c) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$.

16. ●● Scrivi la formula condensata e la formula molecolare di: a) 2,3-dimetilbutano; b) 3-etil-2-metil-pentano; c) but-2-ino.

17. ● Indica la classe di appartenenza e il nome IUPAC di ciascun composto: a) CH_3CH_2OH; b) CH_3COCH_3; c) CH_3CH_2COOH; d) CH_3CHO; e) CH_3COOCH_3; f) CH_3CH_2Cl.

18. ●● Scrivi le equazioni (formule condensate) e il nome del prodotto organico delle reazioni: a) etene + bromo; b) propene + idrogeno; c) but-2-ene + acido cloridrico (HCl); d) etene + acqua.

19. ●●● Scrivi i prodotti dell'ossidazione di: a) propan-1-olo (due passaggi); b) butan-2-olo; c) 2-metil-propan-2-olo. Per ciascun alcol indica se è primario, secondario o terziario.

20. ●●● Scrivi le formule condensate e i nomi di tutti gli isomeri di struttura di formula $C_4H_{10}O$ (sono sette: alcoli ed eteri). Indica quale degli alcoli ha uno stereocentro.

21. ●● L'acido propanoico reagisce con l'etanolo in presenza di un acido forte. a) Scrivi l'equazione dell'esterificazione. b) Dai il nome all'estere. c) Calcola la sua massa molare con i dati dell'appendice.

22. ●●● L'ottano, C_8H_{18}, è un componente tipico della benzina. a) Scrivi e bilancia l'equazione della sua combustione completa. b) Calcola la massa di CO_2 prodotta bruciando 1,00 kg di ottano.

Leggere dati e figure

23. ● Osserva la Tabella 7.2. a) Quali alcani lineari sono gassosi a 25 °C e 1 atm? b) Di quanti gradi aumenta in media la temperatura di ebollizione per ogni CH_2 aggiunto fra il pentano e il decano? c) Spiega l'andamento con le forze intermolecolari.

24. ●●● Osserva la Figura 7.3. I tre isomeri di C_5H_{12} hanno la stessa massa molare. Ordinali per temperatura di ebollizione crescente e spiega l'ordine; poi prevedi quale dei due isomeri di C_4H_{10}, butano o 2-metilpropano, bolle più in basso.

25. ●● Osserva la Figura 7.6. a) In quale frazione si raccoglie un idrocarburo con 12 atomi di carbonio? b) Perché il gas di raffineria esce dalla cima della colonna? c) Perché una frazione non è una sostanza pura?

Indagare e argomentare

26. ●● Progetta un esperimento per verificare che la solubilità degli alcoli in acqua diminuisce con la lunghezza della catena, usando etanolo, propan-1-olo, butan-1-olo e pentan-1-olo. Indica la variabile indipendente, la variabile dipendente, le variabili da tenere costanti, che cosa osserverai e le norme di sicurezza.

27. ●●● La sintesi dell'urea viene spesso raccontata come «la fine del vitalismo». Spiega perché questa versione è troppo semplice e che cosa insegna la vicenda sul modo in cui una teoria scientifica viene abbandonata.

28. ●●● Una bottiglia di PET e un sacchetto di polietilene sono entrambi plastiche, ma si formano con reazioni diverse. Confronta i due polimeri (monomeri, tipo di reazione, legami della catena) e spiega perché, una volta dispersi nell'ambiente, entrambi durano molto a lungo. Proponi due azioni concrete per ridurre le microplastiche.

Approfondimento

29. ●● (Approfondimento «Il carbonio nei viventi») La glicina, NH_2CH_2COOH, è il più semplice degli amminoacidi. a) Riconosci i suoi due gruppi funzionali. b) Perché, a differenza dell'alanina, non esiste in due enantiomeri? c) Scrivi il legame che si forma fra due molecole di glicina e indica la piccola molecola che si libera.

PER APPROFONDIRE

- [CLA] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*: i primi capitoli, su come si disegnano le molecole organiche, sui gruppi funzionali e sulla stereochimica, con moltissimi esempi.
- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sull'ibridazione e sui composti organici e i polimeri.
- [CAM] L. A. Urry e altri, *Campbell Biology*: il capitolo sul carbonio e la diversità molecolare della vita, ponte verso la biochimica del prossimo anno.

Glossario del capitolo

Acido carbossilico
Composto con il gruppo carbossile –COOH; acido debole; nome «acido ...-oico».

Addizione
Reazione in cui un legame π si apre e due atomi o gruppi si legano ai due carboni del legame multiplo.

Alcani
Idrocarburi saturi, con soli legami semplici; formula generale C_nH_{2n+2}, desinenza -ano.

Alcheni
Idrocarburi con un doppio legame C=C; formula generale C_nH_{2n}, desinenza -ene.

Alchini
Idrocarburi con un triplo legame C≡C; formula generale C_nH_{2n-2}, desinenza -ino.

Alcol
Composto con il gruppo ossidrile –OH legato a un carbonio sp^3; desinenza -olo.

Chimica organica
La chimica dei composti del carbonio (esclusi per tradizione CO, CO_2, carbonati e cianuri).

Enantiomeri
Due stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro e non si possono sovrapporre.

Estere
Composto R–COO–R′ che si forma da un acido carbossilico e da un alcol con eliminazione di acqua.

Formula topologica
Rappresentazione in cui lo scheletro di carbonio è una linea a zig-zag: vertici ed estremità sono atomi di C, gli H legati al C sono sottintesi.

Gruppo funzionale
Atomo o gruppo di atomi che conferisce a una molecola organica proprietà chimiche caratteristiche.

Idrocarburi aromatici
Idrocarburi che contengono l'anello del benzene, con elettroni π delocalizzati; danno reazioni di sostituzione.

Isomeri
Composti con la stessa formula molecolare e struttura diversa.

Isomeria geometrica
Stereoisomeria cis/trans, dovuta alla rotazione impedita attorno a un doppio legame o in un anello.

Polimero
Macromolecola formata dalla ripetizione di molte unità (monomeri) legate covalentemente.

Serie omologa
Successione di composti della stessa classe che differiscono l'uno dall'altro per un gruppo CH_2.

Stereocentro
Atomo, di solito un carbonio, legato a quattro gruppi diversi; rende chirale la molecola.

Tetravalenza
La proprietà del carbonio di formare quattro legami covalenti.

Soluzioni

1. B. L'urea era nota come prodotto degli organismi; Wöhler la ottenne scaldando il cianato di ammonio, un sale inorganico.

2. C. Ogni carbonio forma tre domini (un doppio legame e due legami C–H): ibridazione sp^2, geometria planare.

3. D. C≡C: 1 σ + 2 π; C–C: 1 σ; quattro legami C–H: 4 σ. In tutto 6 σ e 2 π.

4. A. Stessa formula C_4H_{10}, catena lineare nel butano e ramificata nel 2-metilpropano. B è un'isomeria di gruppo funzionale, C di posizione, D geometrica.

5. B. Nel pent-2-ene ognuno dei due carboni del doppio legame porta due gruppi diversi (H e CH_3; H e C_2H_5). Negli altri tre almeno un carbonio porta due gruppi uguali.

6. D. Esempio: etino C_2H_2, propino C_3H_4.

7. A. Nel butan-2-olo il C2 è legato a H, OH, CH_3 e CH_2CH_3, quattro gruppi diversi. In B il carbonio dell'OH porta due CH_3; in C e D nessun carbonio ha quattro gruppi diversi.

8. D. È un alcol secondario: si ossida a chetone, CH_3COCH_3 (acetone).

9. C. Il PET si forma da un diacido e da un dialcol, con perdita di acqua; gli altri tre sono polimeri di addizione di alcheni.

10. F. Wöhler ottenne l'urea da un composto inorganico; oggi moltissimi composti organici, come farmaci e plastiche, sono prodotti dall'industria.

11. V. Sono tutti lunghi 139 pm, fra il legame semplice (154 pm) e il doppio (134 pm), perché gli elettroni π sono delocalizzati.

12. F. Il ramificato bolle più in basso: è più compatto, ha una superficie di contatto minore e forze di London più deboli (2,2-dimetilpropano 10 °C, pentano 36 °C).

13. F. L'OH è legato al carbonio con un legame covalente e non si libera come OH^-; la soluzione di etanolo è neutra.

14. V. Il carbonio che porta l'OH non ha atomi di idrogeno: nelle normali condizioni di ossidazione l'alcol terziario non reagisce.

15. a) 2-metilbutano; b) 2,2-dimetilpropano; c) catena principale di sei atomi, metili sui carboni 2 e 3 (numerando da sinistra; da destra sarebbero 4 e 5): 2,3-dimetilesano.

16. a) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$, C_6H_{14}; b) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$, C_8H_{18}; c) $CH_3C{\equiv}CCH_3$, C_4H_6.

17. a) alcol, etanolo; b) chetone, propanone (acetone); c) acido carbossilico, acido propanoico; d) aldeide, etanale (acetaldeide); e) estere, etanoato di metile (acetato di metile); f) alogenoderivato, cloroetano.

18. a) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2BrCH_2Br$, 1,2-dibromoetano; b) $CH_2{=}CHCH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_3$, propano (catalizzatore metallico); c) $CH_3CH{=}CHCH_3 + HCl \rightarrow CH_3CHClCH_2CH_3$, 2-clorobutano; d) $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$, etanolo (catalizzatore acido).

19. a) Primario: $CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CHO$ (propanale) $\rightarrow CH_3CH_2COOH$ (acido propanoico). b) Secondario: $CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \rightarrow CH_3COCH_2CH_3$ (butanone). c) Terziario, $(CH_3)_3COH$: non si ossida.

20. Alcoli: $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, butan-1-olo; $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$, butan-2-olo; $(CH_3)_2CHCH_2OH$, 2-metilpropan-1-olo; $(CH_3)_3COH$, 2-metilpropan-2-olo. Eteri: $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, 1-metossipropano; $CH_3OCH(CH_3)_2$, 2-metossipropano; $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, etossietano. Solo il butan-2-olo ha uno stereocentro (C2: H, OH, CH_3, C_2H_5).

21. a) $CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3CH_2COOCH_2CH_3 + H_2O$. b) Propanoato di etile.

c) $C_5H_{10}O_2$: 5 × 12,01 + 10 × 1,008 + 2 × 16,00 = 102,13 g/mol.

22. a) 2 C_8H_{18} + 25 O_2 → 16 CO_2 + 18 H_2O. b) M(C_8H_{18}) = 114,22 g/mol; n = 1000 g / 114,22 g/mol = 8,755 mol; n(CO_2) = 8 × 8,755 = 70,04 mol; m = 70,04 mol × 44,01 g/mol = 3,08 × 10^3 g = 3,08 kg. Bruciando la benzina si produce circa il triplo della sua massa in CO_2, perché ogni carbonio acquista due atomi di ossigeno.

23. a) Metano, etano, propano e butano (T_{eb} sotto 25 °C). b) (174 − 36) °C / 5 = 27,6 °C, circa 28 °C per ogni CH_2. c) Catene più lunghe hanno più elettroni e più superficie di contatto: le forze di London crescono e serve più energia per separare le molecole.

24. 2,2-dimetilpropano (10 °C) < 2-metilbutano (28 °C) < pentano (36 °C): più la molecola è ramificata, più è compatta e meno estese sono le forze di London. Bolle più in basso il 2-metilpropano, ramificato (i valori reali sono circa −12 °C contro −0,5 °C del butano).

25. a) Nel cherosene (C_{10}–C_{16}). b) Le sue molecole (C_1–C_4) hanno temperature di ebollizione tanto basse da restare gassose anche nella parte più fredda della colonna. c) Contiene molti idrocarburi diversi, con temperature di ebollizione comprese in un intervallo.

26. Traccia di risposta. Variabile indipendente: numero di atomi di carbonio dell'alcol; dipendente: quanto alcol si scioglie in un volume fisso di acqua (per esempio, gocce aggiunte a 5 mL d'acqua finché compare un secondo strato o una torbidità). Costanti: volume e temperatura dell'acqua, dimensione delle gocce, agitazione. Previsione: etanolo e propan-1-olo si mescolano in ogni proporzione, il butan-1-olo e soprattutto il pentan-1-olo formano presto due strati. Spiegazione: l'OH forma legami a idrogeno con l'acqua, la catena apolare no. Sicurezza: occhiali e guanti, piccole quantità, nessuna fiamma (gli alcoli sono infiammabili), locale aerato, residui raccolti secondo le indicazioni del docente.

27. Traccia di risposta. Il cianato di ammonio si preparava allora da materiali di origine animale; l'urea è un prodotto di rifiuto, e i vitalisti potevano considerarla un caso limite. La teoria fu abbandonata in decenni, con molte sintesi successive a partire dagli elementi. Una teoria non cade per un solo esperimento, ma quando le prove contrarie si accumulano e un'alternativa spiega meglio i fatti.

28. Traccia di risposta. Polietilene: monomero etene, polimerizzazione per addizione (si apre il legame π), catena di soli legami C–C e C–H. PET: due monomeri con due gruppi funzionali ciascuno (un diacido e un dialcol), condensazione con perdita di acqua, catena con legami estere. Entrambi durano a lungo perché pochi microrganismi hanno enzimi capaci di spezzarne i legami; la luce e gli urti li frammentano in microplastiche. Azioni: ridurre la plastica monouso (borracce, sacchetti riutilizzabili), separare e conferire correttamente i rifiuti secondo i codici, preferire capi e lavaggi che rilascino meno fibre.

29. a) Gruppo amminico –NH_2 e gruppo carbossilico –COOH. b) Il carbonio centrale porta due atomi di idrogeno, quindi non è legato a quattro gruppi diversi: non è uno stereocentro e la molecola non è chirale. c) Il legame ammidico (peptidico) –CO–NH–, fra il –COOH di una molecola e il –NH_2 dell'altra: NH_2CH_2CO–$NHCH_2COOH$; si libera una molecola d'acqua.