CAPITOLO

# 6

# La chimica del carbonio: idrocarburi e gruppi funzionali

*Quattro legami e la voglia di legarsi a se stesso: con così poco il carbonio ha costruito il petrolio, la plastica e te.*

**OBIETTIVI**

1. Spiegare perché il carbonio forma un numero enorme di composti e rappresentarli con formule di struttura, condensate e topologiche.
2. Riconoscere gli isomeri di struttura e gli stereoisomeri, geometrici e ottici.
3. Dare il nome IUPAC a idrocarburi semplici e prevedere i prodotti delle loro reazioni tipiche.
4. Riconoscere i principali gruppi funzionali, dare il nome ai composti semplici di ogni classe e spiegarne le proprietà con le forze intermolecolari.
5. Descrivere come si formano i polimeri di addizione e di condensazione e discutere il problema delle plastiche nell'ambiente.

**INDICE DEL CAPITOLO**


6.1 Il carbonio e i suoi composti ..... 2
6.2 L'isomeria ..... 4
6.3 Gli alcani e i cicloalcani ..... 7
6.4 Alcheni, alchini e idrocarburi aromatici ..... 11
6.5 I gruppi funzionali ..... 14
6.6 I polimeri ..... 19

Scienze naturali 4 · Parte II · Acidi e basi, ossidoriduzioni, chimica del carbonio · versione 1.0
Capitolo 6: La chimica del carbonio: idrocarburi e gruppi funzionali · pagine 161–188 del volume completo · estratto per lo studio

La maglietta di poliestere che indossi, la benzina di uno scooter, il paracetamolo di una compressa, il profumo di una banana, il DNA delle tue cellule: sostanze diversissime, tutte costruite attorno a uno scheletro di atomi di carbonio. Dei composti chimici oggi conosciuti, la grande maggioranza contiene carbonio: sono molti milioni, e ogni anno se ne aggiungono altri.

In questo capitolo vedrai perché proprio il carbonio forma catene e anelli di ogni forma, come si scrivono e si chiamano i composti più semplici, perché sostanze con la stessa formula possono essere diverse, e come un piccolo gruppo di atomi, il gruppo funzionale, decide il comportamento di un'intera famiglia di composti. La chimica organica sarà approfondita il prossimo anno, insieme alla biochimica.

## 6.1 Il carbonio e i suoi composti

### 6.1.1 Dalla «forza vitale» alla sintesi dell'urea

All'inizio dell'Ottocento i chimici distinguevano due mondi. Le sostanze *inorganiche*, come i sali, i metalli e i minerali, si potevano preparare in laboratorio; le sostanze *organiche*, come lo zucchero, l'alcol, l'urea e gli oli, si ricavavano soltanto da piante e animali. Secondo la dottrina del vitalismo, per produrle serviva una «forza vitale» che solo gli organismi possedevano.

Nel 1828 il chimico tedesco Friedrich Wöhler, scaldando una soluzione di cianato d'ammonio, $NH_4OCN$, un sale preparato da sostanze minerali, ottenne l'urea, $CO(NH_2)_2$, la sostanza che i mammiferi eliminano con l'urina. I due composti hanno la stessa formula molecolare, $CH_4N_2O$, ma struttura diversa: è uno dei primi esempi di isomeria. Nei decenni successivi i chimici sintetizzarono un composto organico dopo l'altro a partire da sostanze minerali, e l'idea della forza vitale fu abbandonata.

Oggi la **chimica organica** è definita semplicemente come la chimica dei composti del carbonio, qualunque sia la loro origine. Per convenzione restano nella chimica inorganica alcuni composti semplici del carbonio: gli ossidi CO e $CO_2$, l'acido carbonico e i carbonati, i cianuri e i carburi. Quasi tutti i composti organici contengono anche idrogeno, e molti contengono ossigeno, azoto, zolfo, fosforo o alogeni.

### 6.1.2 Perché proprio il carbonio

Il carbonio ha numero atomico 6 e configurazione elettronica $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$: con quattro elettroni di valenza, raggiunge l'ottetto formando quattro legami covalenti. Questa tetravalenza è la prima chiave della chimica organica: un atomo di carbonio può legarsi contemporaneamente a quattro altri atomi, e quindi fare da nodo di una rete.

DA RICORDARE

**Richiamo: ibridazione e legami σ e π**

In *Scienze naturali 3*, cap. 7, hai visto che il carbonio usa orbitali ibridi. Con quattro legami semplici è ibridato **$sp^3$**: geometria tetraedrica, angoli di circa 109,5°. Con un doppio legame è **$sp^2$**: geometria trigonale planare, angoli di circa 120°. Con un triplo legame (o due doppi) è **sp**: geometria lineare, 180°. Ogni legame semplice è un legame σ; un doppio legame è formato da un σ e un π, un triplo da un σ e due π. Il legame π impedisce la rotazione attorno all'asse del legame.

La seconda chiave è la forza del legame carbonio–carbonio: rompere una mole di legami C–C richiede in media circa 345 kJ (cap. 1), non molto meno dei circa 414 kJ dei legami C–H. Le catene di carbonio sono quindi stabili, e il carbonio può legarsi a se stesso quasi senza limiti, formando **catene lineari**, **catene ramificate** e **anelli**, con legami semplici, doppi o tripli. Il silicio, anch'esso tetravalente, non ci riesce: il legame Si–Si è molto più debole (circa 225 kJ/mol) del legame Si–O, e in natura il silicio si trova legato all'ossigeno, nei silicati (*Scienze naturali 3*, cap. 11).

Un atomo di carbonio di una catena si dice primario, secondario, terziario o quaternario se è legato a uno, due, tre o quattro altri atomi di carbonio.

### 6.1.3 Come si scrive una molecola organica

Una formula molecolare come $C_4H_{10}$ dice quali atomi ci sono e quanti, ma non come sono collegati. Per i composti organici, dove a una stessa formula molecolare corrispondono spesso molte sostanze diverse, servono rappresentazioni più ricche; la Figura 6.1 ne mostra quattro per la stessa molecola, il butano.

- La formula di struttura (o di Lewis) mostra ogni atomo e ogni legame con un trattino. È completa, ma per molecole grandi diventa illeggibile.
- La formula condensata elenca gli atomi gruppo per gruppo, sottintendendo i legami C–H: $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$, o in forma ancora più compatta $CH_3(CH_2)_2CH_3$. Le ramificazioni si scrivono fra parentesi: $CH_3CH(CH_3)CH_3$.
- La **formula topologica** (o scheletrica) è quella dei chimici organici. Lo scheletro di carbonio è una linea spezzata a zig-zag: ogni vertice e ogni estremità è un atomo di carbonio, e gli atomi di idrogeno legati al carbonio non si scrivono, perché si deducono (ognuno ha quanti H servono per arrivare a quattro legami). Tutti gli altri atomi (O, N, alogeni) e gli H legati a essi si scrivono esplicitamente.

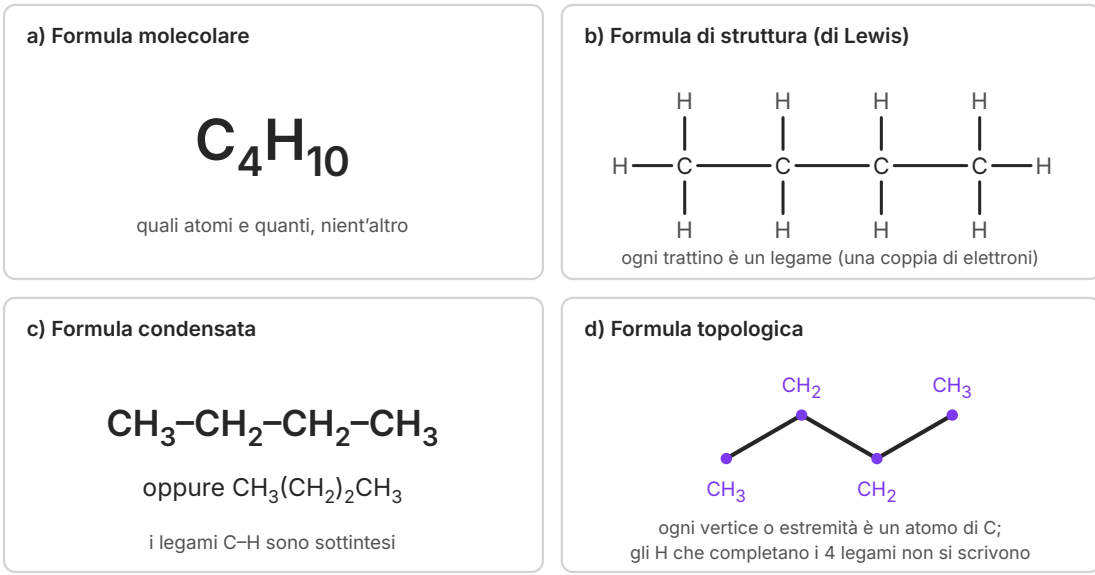



**Figura 6.1** Quattro rappresentazioni della stessa molecola, il butano. Nella formula topologica (d) i quattro atomi di carbonio, evidenziati in viola, sono i vertici e le estremità della linea a zig-zag; gli angoli di 120° richiamano la geometria reale della catena.

## 6.2 L'isomeria

Il cianato d'ammonio e l'urea di Wöhler hanno la stessa formula molecolare ma sono sostanze diverse. Composti con la stessa formula molecolare e struttura diversa si chiamano **isomeri**. Hanno proprietà fisiche diverse, e spesso anche proprietà chimiche diverse. Il numero di isomeri possibili cresce molto in fretta con il numero di atomi: $C_4H_{10}$ ha 2 isomeri, $C_5H_{12}$ ne ha 3, $C_6H_{14}$ ne ha 5, $C_{10}H_{22}$ ben 75. Gli isomeri si dividono in due grandi famiglie.

### 6.2.1 Gli isomeri di struttura

Negli **isomeri di struttura** gli atomi sono collegati in ordine diverso. Si distinguono tre casi.

- **Isomeria di catena**: cambia lo scheletro di carbonio. Il butano, a catena lineare, e il 2-metilpropano (isobutano), a catena ramificata, sono entrambi $C_4H_{10}$. I tre isomeri di $C_5H_{12}$ sono nella Figura 6.2.
- **Isomeria di posizione**: lo scheletro è lo stesso, ma cambia la posizione di un doppio legame o di un gruppo di atomi. Il propan-1-olo, $CH_3CH_2CH_2OH$, e il propan-2-olo, $CH_3CH(OH)CH_3$, hanno il gruppo –OH su carboni diversi.
- **Isomeria di gruppo funzionale**: gli atomi formano gruppi diversi, e i composti appartengono a classi diverse. L'etanolo, $CH_3CH_2OH$, e il metossimetano, $CH_3OCH_3$, sono entrambi

$C_2H_6O$: il primo è un liquido che bolle a 78 °C, il secondo un gas che bolle a −24 °C. Vedrai il perché studiando i gruppi funzionali.

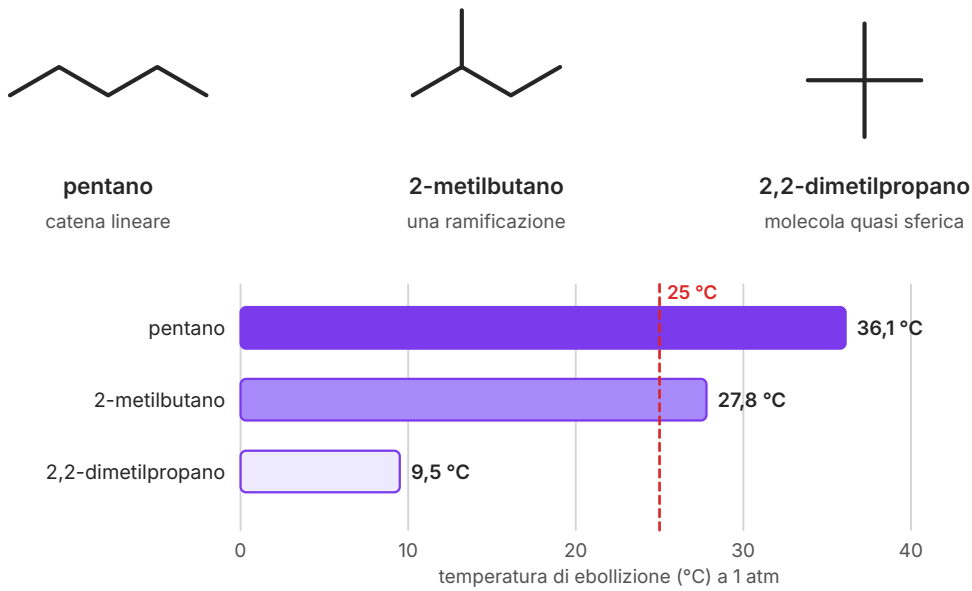



**Figura 6.2** I tre isomeri di catena di $C_5H_{12}$ in formula topologica, e le loro temperature di ebollizione (dati CRC). Più la molecola è ramificata e compatta, più è bassa la temperatura di ebollizione; a 25 °C il 2,2-dimetilpropano è un gas.

### 6.2.2 La stereoisomeria geometrica

Negli **stereoisomeri** gli atomi sono collegati nello stesso ordine, ma sono disposti diversamente nello spazio. Il primo caso nasce dal doppio legame. Attorno a un legame semplice la rotazione è libera: le due metà di una molecola di etano ruotano continuamente l'una rispetto all'altra. Attorno a un doppio legame, invece, la rotazione è impedita, perché per ruotare bisognerebbe rompere il legame π, che richiede la sovrapposizione laterale di due orbitali p paralleli.

Nel but-2-ene, $CH_3–CH=CH–CH_3$, ciascuno dei due carboni del doppio legame porta un gruppo $CH_3$ e un atomo di H. I due gruppi $CH_3$ possono stare dallo stesso lato del doppio legame (isomero *cis*) o da lati opposti (isomero *trans*), come nella Figura 6.3a. Sono due sostanze diverse, separabili, con temperature di ebollizione diverse. Questa è l'**isomeria geometrica**, o isomeria cis/trans. Esiste solo se **ciascuno** dei due carboni del doppio legame porta due gruppi diversi: il but-1-ene, $CH_2=CH–CH_2–CH_3$, non ha isomeri cis/trans, perché il primo carbonio porta due atomi di H uguali. (Per le molecole più complesse si usa la notazione E/Z, che studierai il prossimo anno.)

**ERRORE FREQUENTE**

### Cis/trans dove non c'è

Prima di disegnare un isomero cis e uno trans, controlla i due carboni del doppio legame uno per uno. Se anche uno solo porta due gruppi uguali (due H, due $CH_3$...), scambiandoli ottieni la stessa molecola. Il propene, $CH_2{=}CH{-}CH_3$, e il 2-metilpropene, $(CH_3)_2C{=}CH_2$, non hanno isomeri geometrici; il pent-2-ene, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$, sì.

## 6.2.3 La chiralità e l'isomeria ottica

Le tue mani sono una l'immagine speculare dell'altra, ma non sono sovrapponibili: un guanto destro non entra nella mano sinistra. Un oggetto che non è sovrapponibile alla propria immagine speculare si dice **chirale** (dal greco *cheir*, mano). Anche molte molecole lo sono. Il caso più comune è un atomo di carbonio legato a **quattro gruppi diversi**, che si chiama **stereocentro** (o centro chirale). Nell'alanina, un amminoacido, il carbonio centrale porta un H, un $CH_3$, un gruppo $-NH_2$ e un gruppo –COOH: le due disposizioni speculari della Figura 6.3b non si possono sovrapporre in nessun modo, ruotandole come vuoi. Sono due **enantiomeri**, cioè stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro.

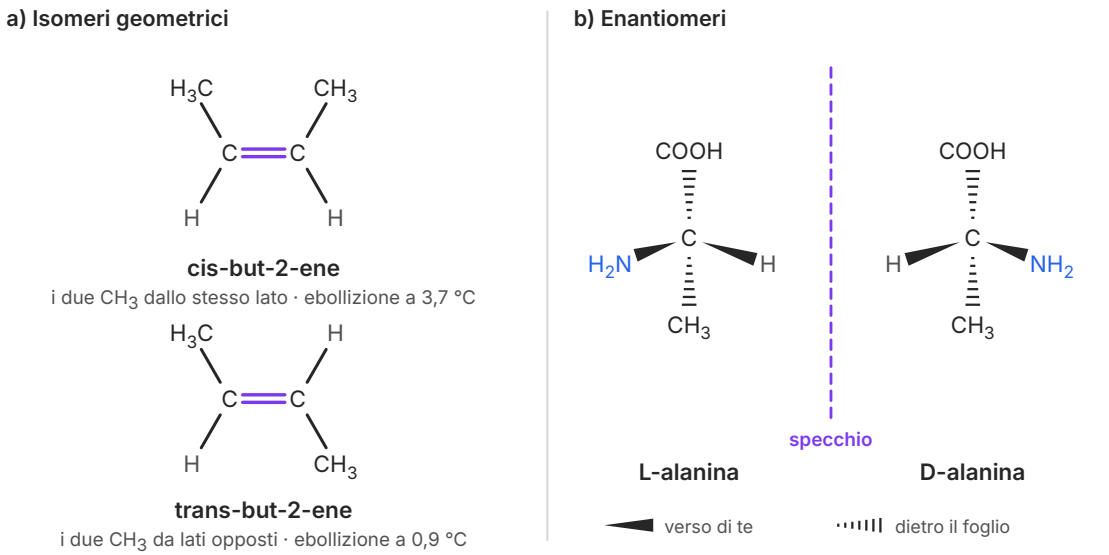



**Figura 6.3** Stereoisomeri. a) Isomeri geometrici del but-2-ene: la rotazione attorno al doppio legame (viola) è impedita, e le due forme sono sostanze diverse (temperature di ebollizione: dati CRC). b) I due enantiomeri dell'alanina, immagini speculari non sovrapponibili; il carbonio centrale è lo stereocentro. Il disegno segue la convenzione di Fischer: i legami orizzontali escono verso chi guarda, quelli verticali vanno dietro il foglio.

Nella figura i cunei pieni indicano legami che escono dal foglio verso di te, quelli tratteggiati legami che vanno dietro il foglio. Una molecola può avere anche più stereocentri: il glucosio in forma aperta ne ha quattro.

Due enantiomeri hanno le stesse temperature di fusione e di ebollizione, la stessa solubilità, la stessa reattività verso le molecole non chirali. Si distinguono in due modi. Se una soluzione di un enantiomero è attraversata da luce polarizzata, che vibra in un solo piano, il piano di vibrazione ruota di un certo angolo; con l'altro enantiomero, alla stessa concentrazione, ruota dello stesso angolo in verso opposto. Questa proprietà è l'**attività ottica**, che si misura con il polarimetro; una miscela racemica, con quantità uguali dei due enantiomeri, non ne ha. Inoltre due enantiomeri reagiscono in modo diverso con altre molecole chirali. Gli enantiomeri furono scoperti nel 1848 da Louis Pasteur, che separò con una pinzetta i cristalli speculari di un sale dell'acido tartarico e trovò che le loro soluzioni ruotavano la luce polarizzata in versi opposti.

I viventi usano quasi sempre un solo enantiomero delle loro molecole chirali: tutti gli amminoacidi delle proteine, tranne la glicina che non è chirale, sono della serie **L**, come la L-alanina della Figura 6.3b. Gli enzimi e i recettori hanno siti chirali e distinguono i due enantiomeri: le due forme speculari del carvone odorano una di menta e una di carvi. Anche molti farmaci sono chirali, e spesso uno solo dei due enantiomeri è efficace. Il caso della talidomide, che alla fine degli anni Cinquanta causò gravi malformazioni nei neonati, è più complesso di quanto si legga spesso: nel corpo i suoi due enantiomeri si trasformano l'uno nell'altro, quindi nemmeno un farmaco con un solo enantiomero sarebbe stato sicuro.

## 6.3 Gli alcani e i cicloalcani

Gli **idrocarburi** sono i composti formati soltanto da carbonio e idrogeno. Si dividono in **saturi**, con soli legami semplici fra atomi di carbonio, e **insaturi**, con almeno un doppio o un triplo legame; gli idrocarburi aromatici, come il benzene, sono una famiglia a sé.

### 6.3.1 La serie omologa degli alcani

Gli **alcani** sono gli idrocarburi saturi a catena aperta. Tutti i loro atomi di carbonio sono ibridati $sp^3$, con angoli di legame di circa 109,5°: per questo una catena di alcano distesa ha la forma a zig-zag che si usa nelle formule topologiche. La formula generale degli alcani è $C_nH_{2n+2}$. Il metano $CH_4$, l'etano $C_2H_6$, il propano $C_3H_8$ e i successivi formano una **serie omologa**: una successione di composti in cui ogni termine differisce dal precedente per un gruppo $–CH_2–$. I membri di una serie omologa hanno proprietà chimiche simili e proprietà fisiche che variano con regolarità. I nomi dei primi quattro alcani sono tradizionali; dal quinto in poi derivano dai numerali greci (Tabella 6.1).

**Tabella 6.1** I primi dieci alcani lineari, con la temperatura di ebollizione a 1 atm (dati CRC, arrotondati) e lo stato fisico a 25 °C.

| Nome | Formula | Formula condensata | $T_{eb}$ (°C) | Stato a 25 °C |
|---|---|---|---|---|
| metano | $CH_4$ | $CH_4$ | −161,5 | gas |
| etano | $C_2H_6$ | $CH_3CH_3$ | −88,6 | gas |
| propano | $C_3H_8$ | $CH_3CH_2CH_3$ | −42,1 | gas |
| butano | $C_4H_{10}$ | $CH_3(CH_2)_2CH_3$ | −0,5 | gas |
| pentano | $C_5H_{12}$ | $CH_3(CH_2)_3CH_3$ | 36,1 | liquido |
| esano | $C_6H_{14}$ | $CH_3(CH_2)_4CH_3$ | 68,7 | liquido |
| eptano | $C_7H_{16}$ | $CH_3(CH_2)_5CH_3$ | 98,4 | liquido |
| ottano | $C_8H_{18}$ | $CH_3(CH_2)_6CH_3$ | 125,6 | liquido |
| nonano | $C_9H_{20}$ | $CH_3(CH_2)_7CH_3$ | 150,8 | liquido |
| decano | $C_{10}H_{22}$ | $CH_3(CH_2)_8CH_3$ | 174,1 | liquido |

### 6.3.2 La nomenclatura IUPAC

Quando un alcano è ramificato, il nome tradizionale non basta più. La IUPAC (Unione internazionale di chimica pura e applicata) ha fissato regole che danno a ogni composto un nome univoco, da cui si ricostruisce la struttura. Un ramo che deriva da un alcano per perdita di un atomo di H si chiama gruppo alchilico e prende il nome dell'alcano con la desinenza *-ile*: metile ($-CH_3$), etile ($-CH_2CH_3$), propile ($-CH_2CH_2CH_3$). Il simbolo generico di un gruppo alchilico è R. Le regole per gli alcani sono quattro:

1. si individua la **catena più lunga** di atomi di carbonio, che dà il nome base; se ce ne sono due della stessa lunghezza, si sceglie quella con più ramificazioni;
2. si numerano gli atomi della catena principale partendo dall'estremità che dà ai sostituenti i **numeri (locanti) più bassi**;
3. si nomina ogni sostituente preceduto dal suo locante; se un sostituente compare più volte si usano i prefissi *di-*, *tri-*, *tetra-*, ripetendo il locante per ognuno;
4. i sostituenti diversi si elencano in **ordine alfabetico**, ignorando i prefissi moltiplicativi; i numeri sono separati da virgole, numeri e lettere da trattini, e il nome si scrive in una sola parola.

**ESEMPIO SVOLTO**

### Dare il nome a un alcano ramificato

**Problema.** Dai il nome IUPAC al composto $(CH_3)_3C–CH_2–CH(CH_3)–CH_3$, uno dei componenti delle benzine.

**Catena principale.** Scriviamo lo scheletro: un carbonio legato a tre $CH_3$ e al $CH_2$, poi un CH con un $CH_3$, poi un $CH_3$ finale. La catena più lunga ha 5 atomi di carbonio: è un **pentano**. Gli altri tre gruppi $CH_3$ sono sostituenti metile.

**Numerazione.** Da sinistra i metili sono sui carboni 2, 2 e 4 (somma dei locanti 8); da destra sarebbero sui carboni 2, 4 e 4 (somma 10). Al primo punto di differenza (2,2,... contro 2,4,...) vince la numerazione da sinistra.

**Nome.** Tre metili: **2,2,4-trimetilpentano**. È l'«isoottano», che per definizione ha numero di ottano 100 nella scala che misura la resistenza di una benzina alla detonazione nel motore.

**ERRORE FREQUENTE**

### La catena più lunga non è sempre quella orizzontale

Nella formula $CH_3–CH(CH_2CH_3)–CH_2–CH_3$ la catena scritta in orizzontale ha 4 carboni, e si sarebbe tentati di chiamarla «2-etilbutano». Ma seguendo il ramo etile si trova una catena di 5 carboni: il composto è il **3-metilpentano**. Un sostituente etile sul carbonio 2, o un metile sul carbonio 1, sono sempre il segnale che non hai scelto la catena più lunga.

## 6.3.3 Le proprietà fisiche

Gli alcani sono molecole apolari: insolubili in acqua e meno densi di essa (il petrolio versato in mare galleggia). Fra le loro molecole agiscono soltanto le forze di London (*Scienze naturali 3*, cap. 7), che crescono con la superficie di contatto. Per questo la temperatura di ebollizione cresce con la lunghezza della catena (Tabella 6.1): a 25 °C gli alcani lineari da $C_1$ a $C_4$ sono gas, quelli da $C_5$ a circa $C_{17}$ liquidi, quelli più lunghi solidi cerosi, come la paraffina delle candele. A parità di formula, invece, le ramificazioni rendono la molecola più compatta e abbassano la temperatura di ebollizione (Figura 6.2).

## 6.3.4 Le reazioni degli alcani

Gli alcani reagiscono poco: i legami C–C e C–H sono forti e poco polari, e non offrono punti di attacco. Il loro vecchio nome, *paraffine*, significa proprio «poca affinità». Le due reazioni tipiche richiedono un innesco energetico.

La **combustione**, innescata da una scintilla o da una fiamma, è la reazione per cui gli alcani si usano come combustibili. Con ossigeno in eccesso i prodotti sono diossido di carbonio e acqua; per il metano, con i dati dell'appendice (cap. 1):

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890{,}5\ \text{kJ/mol}$$

Se l'ossigeno scarseggia, la combustione è incompleta e si forma anche monossido di carbonio, CO, un gas inodore e molto tossico: per questo caldaie e stufe a gas vanno controllate e i locali ventilati.

L'**alogenazione** avviene mescolando un alcano con cloro o bromo alla luce ultravioletta: un atomo di H è sostituito da un atomo di alogeno, ed è quindi una reazione di sostituzione. L'equazione complessiva per il metano è $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$. Con altro cloro la sostituzione prosegue fino a $CH_2Cl_2$, $CHCl_3$ e $CCl_4$. Il meccanismo, che passa attraverso radicali, si studia il prossimo anno.

### 6.3.5 I cicloalcani

Nei cicloalcani la catena si chiude ad anello; la formula generale è $C_nH_{2n}$ e il nome ha il prefisso *ciclo-*. Nel ciclopropano gli angoli C–C–C sono di 60°, lontanissimi dai 109,5° del carbonio $sp^3$: l'anello è teso e reattivo. Il cicloesano non è piano ma ha una forma a sedia, con tutti gli angoli di circa 109,5°, ed è stabile come un alcano.

### 6.3.6 Il petrolio e il gas naturale

La fonte principale di idrocarburi è il **petrolio**, una miscela di migliaia di composti formatasi in milioni di anni dalla trasformazione di resti di microrganismi marini sepolti nei sedimenti; il **gas naturale** che spesso lo accompagna è soprattutto metano. Nelle raffinerie il greggio si separa con la **distillazione frazionata** (Figura 6.4). Scaldato in un forno, entra vaporizzato alla base di una colonna più calda in basso e più fredda in alto. Salendo, i vapori condensano sui piatti della colonna: le molecole più lunghe, che bollono a temperatura più alta, condensano in basso, quelle più volatili in alto. Si raccolgono così frazioni con catene di lunghezza simile.

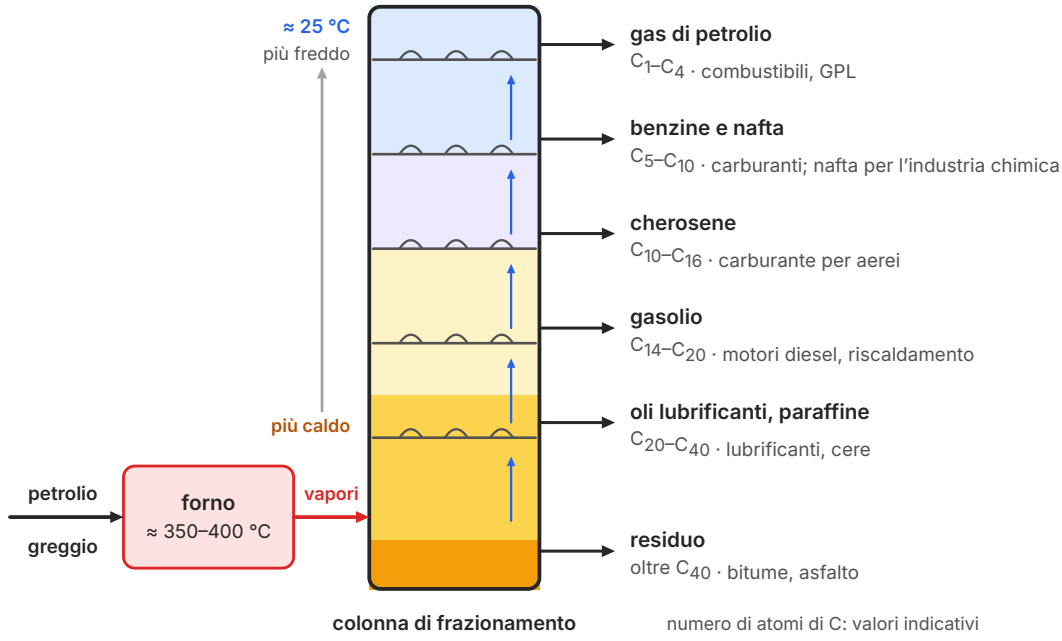



**Figura 6.4** Schema della distillazione frazionata del petrolio greggio (non in scala). Lungo la colonna la temperatura diminuisce dal basso verso l'alto; ogni frazione condensa all'altezza in cui la temperatura scende sotto le temperature di ebollizione dei suoi componenti. Gli intervalli di atomi di carbonio e di temperatura sono indicativi e variano da una raffineria all'altra.

Con il cracking, ad alta temperatura e con catalizzatori, le molecole lunghe delle frazioni pesanti si spezzano in molecole più corte, fra cui alcani da benzina e alcheni come l'etene e il propene, materie prime delle plastiche. La gran parte del petrolio, però, viene bruciata, e la combustione dei combustibili fossili libera $CO_2$, il principale gas serra di origine umana (cap. 1). Sostituirli con fonti rinnovabili è il cuore degli obiettivi 7 e 13 dell'Agenda 2030.

## 6.4 Alcheni, alchini e idrocarburi aromatici

### 6.4.1 Gli alcheni

Gli **alcheni** hanno almeno un doppio legame C=C; con un solo doppio legame e catena aperta la formula generale è $C_nH_{2n}$. I due carboni del doppio legame sono ibridati $sp^2$ e, con i quattro atomi legati a essi, stanno su un piano, con angoli di circa 120°. Il nome ha la desinenza *-ene*; la catena principale è la più lunga che **contiene il doppio legame**, numerata in modo da dargli il locante più basso, scritto davanti alla desinenza: etene (etilene), $CH_2{=}CH_2$; propene, $CH_2{=}CH{-}CH_3$; but-1-ene, but-2-ene (cis e trans) e 2-metilpropene.

L'etene, materia prima del polietilene, è anche un ormone vegetale: i frutti lo liberano maturando, e un frutto maturo chiuso in un sacchetto con frutti acerbi ne accelera la maturazione (cap. 15).

### 6.4.2 Le reazioni di addizione

Il legame π è più debole del legame σ e i suoi elettroni sono esposti sopra e sotto il piano della molecola: è il punto debole degli alcheni, che sono molto più reattivi degli alcani. La loro reazione tipica è l'**addizione**: il legame π si rompe e due atomi o gruppi si legano ai due carboni, che diventano $sp^3$. Le addizioni più importanti sono quattro.

- **Idrogeno** (idrogenazione), con un catalizzatore metallico come platino, palladio o nichel: dall'alchene si ottiene l'alcano. $CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3$. È il modo in cui l'industria trasforma oli vegetali liquidi in grassi solidi.
- **Alogeni**: $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$ (1,2-dibromoetano). Il bromo è rosso-bruno e il prodotto è incolore: la scomparsa del colore di una soluzione di bromo è un classico saggio per riconoscere un doppio legame.
- **Acidi alogenidrici** HX (HCl, HBr): $CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CH_2Br$ (bromoetano).
- **Acqua** (idratazione), con un acido come catalizzatore: $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2OH$. È uno dei metodi industriali per produrre etanolo.

Se l'alchene non è simmetrico, l'addizione di HX o di acqua può dare due prodotti diversi. Il chimico russo Vladimir Markovnikov osservò nel 1870 che uno dei due prevale nettamente, e formulò una regola empirica: secondo la **regola di Markovnikov**, nell'addizione di HX a un alchene asimmetrico l'atomo di idrogeno si lega al carbonio del doppio legame che ha già più atomi di idrogeno, e X all'altro. Il perché si capisce studiando il meccanismo della reazione, che affronterai il prossimo anno.

### 6.4.3 Gli alchini

Gli **alchini** hanno almeno un triplo legame C≡C; con un solo triplo legame la formula generale è $C_nH_{2n-2}$. I due carboni del triplo legame sono ibridati sp e la molecola è lineare attorno a essi. Il nome ha desinenza *-ino*: etino, HC≡CH, propino, but-1-ino, but-2-ino. L'etino, il cui nome d'uso è acetilene, brucia nell'ossigeno puro con una fiamma che supera i 3000 °C, usata per saldare e tagliare l'acciaio; con i dati dell'appendice la combustione completa di una mole libera 1300 kJ. Gli alchini danno le stesse addizioni degli alcheni, e possono addizionare due molecole di reagente, una per ciascuno dei due legami π.

**ESEMPIO SVOLTO**

### Prodotti di addizione e calore di idrogenazione

**Problema.** a) Scrivi il prodotto principale dell'addizione di HBr e di acqua (con acido come catalizzatore) al propene. b) Calcola $\Delta H°$ dell'idrogenazione dell'etene con i dati dell'appendice.

**a)** Nel propene, $CH_2{=}CH{-}CH_3$, il carbonio 1 porta due H, il carbonio 2 uno solo. L'H va sul carbonio 1, il bromo sul 2: $CH_2{=}CH{-}CH_3 + HBr \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3$, il **2-bromopropano**. Allo stesso modo l'acqua aggiunge H al carbonio 1 e –OH al carbonio 2: si forma il **propan-2-olo**, $CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$.

**b)** $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. Con $\Delta H°_f(C_2H_4) = +52{,}4$ kJ/mol, $\Delta H°_f(H_2) = 0$ e $\Delta H°_f(C_2H_6) = -84{,}0$ kJ/mol:

$$\Delta H° = (-84{,}0) - (52{,}4 + 0) = -136{,}4 \text{ kJ/mol}$$

L'addizione è esotermica: si rompono un legame π e un legame H–H e si formano due legami C–H più forti.

**IN SINTESI**

### Le serie degli idrocarburi

- alcani: $C_nH_{2n+2}$, solo legami semplici, C $sp^3$, desinenza *-ano*; reazioni: combustione, sostituzione con alogeni;
- cicloalcani: $C_nH_{2n}$, anello chiuso, prefisso *ciclo-*;
- alcheni: $C_nH_{2n}$, un C=C, C $sp^2$, desinenza *-ene*; reazione tipica: addizione ($H_2$, $X_2$, HX, $H_2O$; regola di Markovnikov);
- alchini: $C_nH_{2n-2}$, un C≡C, C sp, desinenza *-ino*; addizione, anche doppia;
- aromatici: anello benzenico, reazione tipica: sostituzione.

## 6.4.4 Il benzene e gli idrocarburi aromatici

Il **benzene**, $C_6H_6$, è un liquido incolore isolato nell'Ottocento dal gas illuminante. La sua formula, con un solo H per ogni C, faceva pensare a una molecola molto insatura. Nel 1865 August Kekulé propose che i sei atomi di carbonio formassero un anello esagonale, con legami semplici e doppi alternati. Ma il benzene non si comporta come un alchene: non decolora il bromo e non dà addizioni nelle condizioni in cui le danno gli alcheni. Con il bromo reagisce solo in presenza di un catalizzatore, e dà una **sostituzione**, non un'addizione: $C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$. Inoltre le misure mostrano che i sei legami C–C del benzene sono **tutti uguali**, lunghi 139 pm, a metà fra un legame semplice e uno doppio (Figura 6.5).

La spiegazione è la risonanza (*Scienze naturali 3*, cap. 6). I sei carboni sono ibridati $sp^2$, l'anello è piano, e ogni carbonio ha un orbitale p perpendicolare al piano. I sei orbitali p si sovrap-

pongono tutti insieme, e i sei elettroni π non appartengono a tre legami doppi localizzati ma sono **delocalizzati** su tutto l'anello. Le due formule di Kekulé sono strutture limite, nessuna delle quali esiste da sola; la molecola reale è il loro ibrido, che si disegna con un cerchio dentro l'esagono. La delocalizzazione rende l'anello particolarmente stabile, ed è per conservarlo che il benzene preferisce la sostituzione, che lascia intatto l'anello, all'addizione, che lo distruggerebbe.

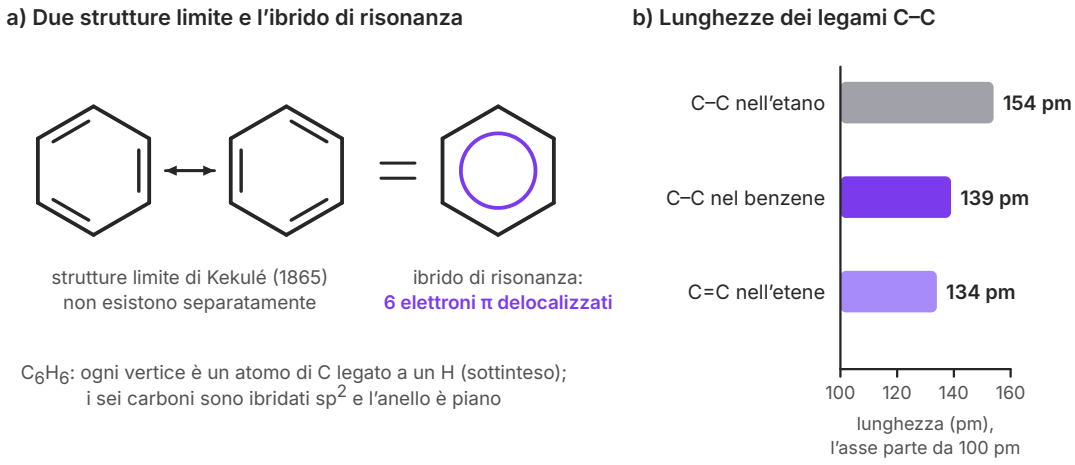



**Figura 6.5** Il benzene. a) Le due strutture limite di Kekulé e l'ibrido di risonanza, con gli elettroni π delocalizzati (cerchio). b) Le lunghezze dei legami carbonio–carbonio (valori arrotondati): nel benzene i sei legami sono uguali e intermedi fra il legame semplice dell'etano e il doppio legame dell'etene.

I composti che contengono l'anello benzenico si chiamano **idrocarburi aromatici**, un nome nato dall'odore di alcuni di essi. Il metilbenzene (toluene), $C_6H_5CH_3$, è un solvente molto usato; il naftalene, $C_{10}H_8$, è formato da due anelli fusi; gli idrocarburi con più anelli fusi si chiamano **idrocarburi policiclici aromatici** (IPA). Il benzene è cancerogeno, e il suo contenuto nelle benzine è limitato per legge. Gli IPA si formano nelle combustioni incomplete: gas di scarico, carne bruciata alla griglia, fumo di tabacco. Uno di essi, il benzo[a]pirene, è un cancerogeno accertato: nelle cellule diventa un composto che si lega al DNA e provoca mutazioni.

## 6.5 I gruppi funzionali

Gli idrocarburi sono solo l'ossatura della chimica organica. La maggior parte dei composti contiene anche atomi di ossigeno, azoto o alogeni, riuniti in piccoli gruppi che determinano le proprietà della molecola. Un **gruppo funzionale** è un atomo o un gruppo di atomi, legato a uno scheletro di carbonio, che conferisce alla molecola proprietà fisiche e chimiche caratteristiche. Tutti i composti con lo stesso gruppo funzionale formano una **classe** e reagiscono in modo si-

mile, qualunque sia la lunghezza della catena. Nelle formule generali la parte idrocarburica si indica con R (e R′, R″ se ce ne sono diverse). La Figura 6.6 raccoglie i gruppi funzionali principali.

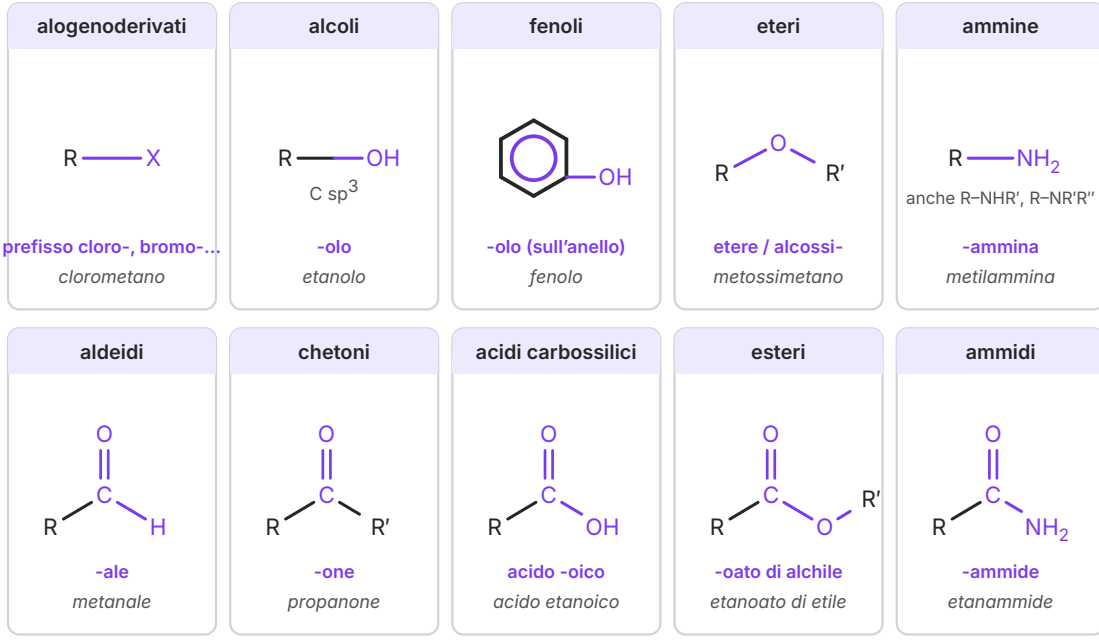



**Figura 6.6** I gruppi funzionali principali (in viola), con la desinenza o il prefisso IUPAC della classe e un esempio. R, R′ indicano gruppi idrocarburici, uguali o diversi; X è un alogeno. Nei fenoli il gruppo –OH è legato direttamente all'anello benzenico.

### 6.5.1 Gli alogenoderivati

Negli alogenoderivati uno o più atomi di H di un idrocarburo sono sostituiti da atomi di alogeno. Il nome si forma con i prefissi *fluoro-*, *cloro-*, *bromo-*, *iodo-*: clorometano, 2-bromopropano, triclorometano ($CHCl_3$, il cloroformio). Molti sono ottimi solventi; i clorofluorocarburi (CFC), usati come refrigeranti e propellenti, raggiungono la stratosfera e vi liberano atomi di cloro che distruggono l'ozono (cap. 2): dopo il Protocollo di Montréal (1987) sono stati messi al bando.

### 6.5.2 Gli alcoli e i fenoli

Negli **alcoli** un gruppo ossidrile –OH è legato a un carbonio $sp^3$. Il nome IUPAC si forma con la desinenza *-olo* e il locante del carbonio che porta l'ossidrile: metanolo ($CH_3OH$), etanolo ($CH_3CH_2OH$), propan-1-olo, propan-2-olo. Un alcol è **primario**, **secondario** o **terziario** a seconda che il carbonio legato all'ossidrile sia legato a uno, due o tre altri atomi di carbonio: l'etanolo è primario, il propan-2-olo secondario, il 2-metilpropan-2-olo, $(CH_3)_3COH$, terziario.

Fra le molecole di un alcol si formano legami a idrogeno, come fra quelle dell'acqua: l'etanolo (M = 46 g/mol) bolle a 78 °C, il propano (M = 44 g/mol) a −42 °C. Gli alcoli a catena corta formano legami a idrogeno anche con l'acqua e vi si sciolgono in ogni proporzione; man mano che la catena si allunga prevale la parte apolare, e la solubilità diminuisce: il butan-1-olo è solo in parte solubile.

**ERRORE FREQUENTE**

### L'etanolo non è una base

Il gruppo –OH di un alcol è legato al carbonio con un legame covalente, e in acqua non si stacca come ione $OH^-$: le soluzioni di etanolo sono neutre. Gli idrossidi come NaOH sono basi perché sono composti ionici che liberano ioni $OH^-$. Anzi, verso l'acqua l'etanolo è un acido debolissimo, ancora più debole dell'acqua stessa.

La reazione caratteristica degli alcoli è l'**ossidazione**. Un alcol primario si ossida ad aldeide e poi ad acido carbossilico; un alcol secondario si ossida a chetone; un alcol terziario, che non ha atomi di H sul carbonio dell'ossidrile, resiste all'ossidazione. Nel fegato l'etanolo bevuto è ossidato da enzimi prima ad acetaldeide (etanale), una sostanza tossica a cui si attribuiscono molti effetti sgradevoli del dopo-sbornia, e poi ad acido acetico. La stessa sequenza, compiuta da batteri, trasforma il vino in aceto.

alcol primario → aldeide → acido carbossilico  alcol secondario → chetone

**COLLEGAMENTI**

### Salute: metanolo ed etanolo

Il metanolo e l'etanolo differiscono per un solo gruppo $–CH_2–$, ma il loro destino nel corpo è opposto. Gli stessi enzimi del fegato ossidano il metanolo a formaldeide (metanale) e ad acido formico (acido metanoico), che danneggiano soprattutto il nervo ottico: un'intossicazione da metanolo può causare cecità permanente e anche la morte. Il metanolo può essere presente in bevande alcoliche falsificate o distillate in casa senza controllo, ed è per questo che la produzione e la vendita di alcolici sono regolate per legge. L'etanolo, a sua volta, non è innocuo: è una sostanza psicoattiva e tossica, che rallenta i riflessi, danneggia il fegato e, per un adolescente, anche il cervello in sviluppo.

Nei fenoli il gruppo –OH è legato direttamente a un anello benzenico. Il capostipite è il fenolo, $C_6H_5OH$. L'anello rende l'ossidrile più acido di quello degli alcoli: il fenolo in acqua è un acido debole. I fenoli hanno proprietà disinfettanti, e molti si trovano nelle piante, come il timolo del timo.

### 6.5.3 Gli eteri

Negli eteri un atomo di ossigeno è legato a due gruppi idrocarburici, R–O–R′. Il nome IUPAC tratta uno dei due gruppi come sostituente *alcossi-*: $CH_3OCH_3$ è il metossimetano; è molto usato anche il nome «etere» preceduto dai gruppi (etere dimetilico). Gli eteri sono isomeri degli alcoli, ma non hanno atomi di H legati all'ossigeno, quindi non formano legami a idrogeno fra le loro molecole: il metossimetano bolle a −24 °C, l'etanolo, suo isomero, a 78 °C. L'etossietano (etere dietilico) è un solvente volatile e molto infiammabile, usato nell'Ottocento come anestetico.

### 6.5.4 Le aldeidi e i chetoni

Il gruppo carbonilico è formato da un carbonio legato con un doppio legame a un ossigeno, C=O. Se il carbonio del carbonile è all'estremità della catena, legato ad almeno un atomo di H, il composto è un'**aldeide**, R–CHO, con desinenza *-ale*: metanale (formaldeide), etanale (acetaldeide). Se il carbonile si trova all'interno della catena, legato a due atomi di carbonio, il composto è un **chetone**, R–CO–R′, con desinenza *-one*: propanone (acetone), butanone. Il legame C=O è molto polare, perché l'ossigeno è più elettronegativo, e fra le molecole agiscono forze dipolo–dipolo, ma non legami a idrogeno. Le temperature di ebollizione sono quindi intermedie: a parità di massa molare circa, il butano bolle a −0,5 °C, il propanone a 56 °C, il propan-1-olo a 97 °C.

La formaldeide, in soluzione acquosa, si usa per conservare i preparati biologici e per produrre resine; è tossica e irritante. L'acetone è il solvente dei comuni solventi per smalto. Le aldeidi si ossidano facilmente ad acidi carbossilici; i chetoni no: è un modo per distinguerli in laboratorio.

### 6.5.5 Gli acidi carbossilici e gli esteri

Gli **acidi carbossilici** contengono il gruppo carbossilico –COOH, un carbonile e un ossidrile sullo stesso carbonio. Il nome IUPAC è *acido* seguito dal nome dell'idrocarburo con desinenza *-oico*: acido metanoico (acido formico, presente nelle formiche e nelle ortiche), acido etanoico (acido acetico, quello dell'aceto), acido butanoico (quello del burro rancido). Sono **acidi deboli**: in acqua cedono solo in piccola parte il protone del gruppo –COOH, in un equilibrio che sai trattare con la costante $K_a$ (cap. 4): per l'acido acetico $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

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

Due molecole di acido carbossilico si uniscono con due legami a idrogeno: per questo l'acido acetico bolle a 118 °C, molto più in alto dell'etanolo.

Un acido carbossilico e un alcol, scaldati con un po' di acido forte come catalizzatore, reagiscono eliminando una molecola d'acqua e formano un **estere**, R–COO–R′. La reazione, detta esterificazione, è un equilibrio (cap. 3), con una costante che per gli esteri semplici è dell'ordine

dell'unità: si può spostarlo verso l'estere usando un eccesso di uno dei reagenti o sottraendo l'acqua.

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

Il nome dell'estere viene dall'acido, con la desinenza *-oato*, seguito dal nome del gruppo alchilico dell'alcol: $CH_3COOCH_2CH_3$ è l'etanoato di etile (acetato di etile), solvente di colle e vernici. Molti esteri a catena corta hanno odori fruttati e si usano negli aromi: l'etanoato di 3-metilbutile ha l'odore della banana. Anche i grassi e gli oli sono esteri, del glicerolo con acidi a catena lunga: li studierai il prossimo anno.

**ESEMPIO SVOLTO**

### La resa di un'esterificazione

**Problema.** Si mescolano 1,00 mol di acido etanoico e 1,00 mol di etanolo con poche gocce di acido solforico. A quella temperatura la costante di equilibrio della reazione è $K_c = 4{,}0$ (dato di esempio). Quante moli di etanoato di etile ci sono all'equilibrio?

**Tabella.** Indichiamo con $x$ le moli di estere formate. All'equilibrio: acido $1{,}00 - x$, alcol $1{,}00 - x$, estere $x$, acqua $x$. Il volume $V$ compare due volte al numeratore e due al denominatore e si semplifica:

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(1{,}00 - x)(1{,}00 - x)} = 4{,}0 \quad \Rightarrow \quad \frac{x}{1{,}00 - x} = 2{,}0$$

**Risultato.** $x = 2{,}0 - 2{,}0x$, quindi $x = 0{,}67$ mol: la resa è il 67 %. Con 2,00 mol di etanolo, risolvendo l'equazione di secondo grado $3x^2 - 12x + 8 = 0$, si trova $x = 0{,}85$ mol: l'eccesso di alcol sposta l'equilibrio, come prevede il principio di Le Châtelier.

## 6.5.6 Le ammine e le ammidi

Le **ammine** derivano dall'ammoniaca, $NH_3$, per sostituzione di uno, due o tre atomi di H con gruppi idrocarburici: si dicono primarie ($R–NH_2$), secondarie ($R–NH–R'$) e terziarie. Attenzione: qui la classificazione conta i gruppi idrocarburici legati all'**azoto**, mentre negli alcoli conta gli atomi di carbonio legati al carbonio che porta l'ossidrile. Il nome si forma con la desinenza *-ammina*: metilammina ($CH_3NH_2$), dimetilammina, trimetilammina. Le ammine a catena corta hanno un odore sgradevole: la trimetilammina è responsabile dell'odore del pesce non più fresco. Come l'ammoniaca, le ammine sono **basi deboli**: l'atomo di azoto ha una coppia solitaria che accetta un protone dall'acqua (cap. 4).

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

Nelle **ammidi** un gruppo carbonilico è legato a un atomo di azoto: $R–CO–NH_2$ (o con l'azoto sostituito). Il nome ha desinenza *-ammide*: etanammide (acetammide). L'urea di Wöhler,

$CO(NH_2)_2$, è un'ammide doppia. Il legame fra il carbonio del carbonile e l'azoto, il **legame ammidico**, è quello che unisce gli amminoacidi nelle proteine, dove si chiama legame peptidico (*Scienze naturali 3*, cap. 14). A differenza delle ammine, le ammidi non hanno proprietà basiche apprezzabili.

**Tabella 6.2** Le classi di composti organici studiate in questo capitolo: come riconoscerle, come si chiamano e una proprietà caratteristica.

| Classe | Gruppo | Nome | Esempio | Proprietà o uso caratteristico |
|---|---|---|---|---|
| alcani | solo C–C e C–H | -ano | propano | apolari; combustione, sostituzione |
| alcheni | C=C | -ene | propene | addizione; monomeri delle plastiche |
| alchini | C≡C | -ino | etino | addizione; fiamma per saldare |
| aromatici | anello benzenico | -benzene | metilbenzene | anello stabile: sostituzione |
| alogenoderivati | R–X | cloro-, bromo-... | triclorometano | solventi; CFC e ozono |
| alcoli | R–OH | -olo | etanolo | legami a idrogeno; ossidazione |
| eteri | R–O–R′ | alcossi- | metossimetano | volatili; niente legami H fra le molecole |
| aldeidi | R–CHO | -ale | metanale | polari; si ossidano ad acidi |
| chetoni | R–CO–R′ | -one | propanone | polari; solventi |
| acidi carbossilici | R–COOH | acido -oico | acido etanoico | acidi deboli |
| esteri | R–COO–R′ | -oato di alchile | etanoato di etile | odori fruttati; si formano all'equilibrio |
| ammine | $R–NH_2$ | -ammina | metilammina | basi deboli; odore di pesce |
| ammidi | $R–CO–NH_2$ | -ammide | etanammide | legame peptidico; non basiche |

## 6.6 I polimeri

Un **polimero** è una macromolecola formata dalla ripetizione di moltissime unità uguali, o di pochi tipi, legate in catena; le piccole molecole da cui si forma si chiamano monomeri. Sono polimeri naturali la cellulosa, l'amido, le proteine e il DNA; sono polimeri sintetici le materie plastiche e le fibre artificiali. A seconda di come si uniscono i monomeri, si distinguono due tipi di polimerizzazione.

### 6.6.1 La polimerizzazione per addizione

Nella **polimerizzazione per addizione** i monomeri sono alcheni, e si sommano l'uno all'altro aprendo il doppio legame, senza perdere alcun atomo (Figura 6.7a). Da migliaia di molecole di etene si forma una lunga catena di polietilene:

$$n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow -[CH_2{-}CH_2]_n-$$

Sostituendo uno degli H dell'etene con altri gruppi si ottengono i polimeri più diffusi: dal propene, $CH_2{=}CH{-}CH_3$, il **polipropilene** (PP); dal cloroetene (cloruro di vinile), $CH_2{=}CHCl$, il **polivinilcloruro** (PVC), usato per tubi e infissi; dallo stirene (etenilbenzene), $CH_2{=}CH{-}C_6H_5$, il **polistirene** (PS), che espanso diventa il polistirolo degli imballaggi. Il **polietilene** (PE) delle buste e dei flaconi esiste in due forme, ad alta densità (HDPE), con catene lineari che si impaccano bene, e a bassa densità (LDPE), con catene ramificate.

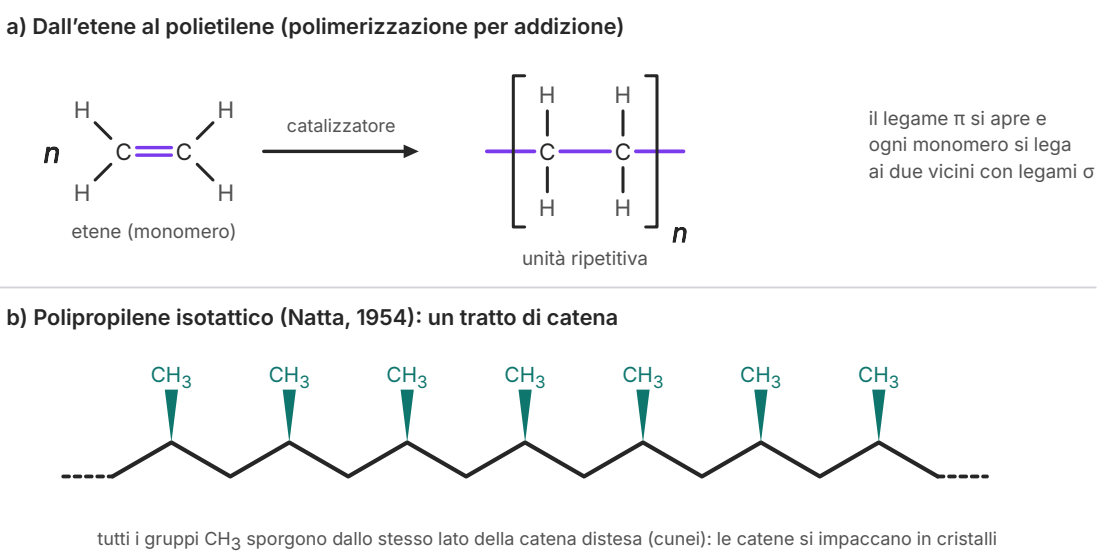



**Figura 6.7** Polimerizzazione per addizione. a) Nell'etene si apre il legame π e ogni unità si lega alle vicine; la parentesi con l'indice *n* indica l'unità ripetitiva. b) Un tratto di catena di polipropilene isotattico in formula topologica: i gruppi metile sono tutti dallo stesso lato, rivolti verso chi guarda.

COLLEGAMENTI

**Storia e realtà locali: Giulio Natta e il polipropilene**

Nel 1954, al Politecnico di Milano e con il sostegno della società Montecatini, il gruppo di Giulio Natta ottenne il primo polipropilene **isotattico**, cioè con tutti i gruppi metile disposti dallo stesso lato della catena distesa (Figura 6.7b). Natta usò catalizzatori derivati da quelli scoperti poco prima dal chimico tedesco Karl Ziegler per il polietilene. La regolarità delle catene permette loro di impaccarsi in cristalli: il polimero è rigido, resistente e fonde ad alta temperatura, mentre il polipropilene con i metili disposti a caso è un materiale molle e appiccicoso. Commercializzato con il nome di Moplen, il polipropilene isotattico entrò nelle case di tutto il mondo come materiale per secchi, bacinelle e giocattoli. Nel 1963 Natta e Ziegler ricevettero insieme il premio Nobel per la chimica: Natta è, ancora nel 2025, l'unico italiano ad averlo vinto.

### 6.6.2 La polimerizzazione per condensazione

Nella **polimerizzazione per condensazione** ogni monomero ha **due** gruppi funzionali, uno a ciascuna estremità, e i monomeri si uniscono eliminando a ogni passo una piccola molecola, di solito acqua. Da un acido con due gruppi –COOH e un alcol con due gruppi –OH si forma un **poliestere**: il PET di bottiglie e fibre tessili nasce dall'acido tereftalico (acido benzene-1,4-dicarbossilico) e dall'etan-1,2-diolo (glicole etilenico). Da un acido e un'ammina si formano legami ammidici e una **poliammide**: il nylon 6,6 nasce dall'acido esandioico e dall'esan-1,6-diammina. Anche le proteine sono poliammidi.

### 6.6.3 Le plastiche nell'ambiente

Le materie plastiche sono leggere, economiche e durevoli, ed è proprio la durata il problema: i microrganismi non hanno enzimi che attacchino le catene di polietilene, e una busta abbandonata non si decompone, ma si frammenta in pezzi sempre più piccoli. Le microplastiche, frammenti più piccoli di 5 mm, si trovano ormai nei mari, nei sedimenti, negli organismi e negli alimenti. Ridurre la plastica usa e getta e riciclarla fa parte degli obiettivi 12 e 14 dell'Agenda 2030. Per riciclare bisogna separare i polimeri, e per questo gli oggetti portano un codice: un numero in un triangolo di frecce, 1 PET, 2 HDPE, 3 PVC, 4 LDPE, 5 PP, 6 PS, 7 altri.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

### Modelli molecolari degli isomeri e un estere che profuma

**Scopo.** Costruire con i modelli gli isomeri di struttura e gli stereoisomeri, e osservare la formazione di un estere.

**Materiali.** Kit di modelli molecolari. Per la dimostrazione: acido etanoico glaciale, 3-metilbutan-1-olo, acido solforico concentrato, provetta, bagnomaria elettrico, becher con acqua fredda, cappa aspirante.

**Procedimento.** 1) Costruisci tutti gli isomeri di $C_5H_{12}$: due modelli che si sovrappongono ruotandoli sono la stessa molecola. 2) Costruisci propan-1-olo e propan-2-olo, etanolo e metossimetano. 3) Costruisci il but-2-ene con i bastoncini flessibili, prova a ruotare attorno al doppio legame, poi costruisci il cis e il trans. 4) Costruisci un carbonio con quattro atomi di colori diversi e la sua immagine speculare, e prova a sovrapporli. 5) Dimostrazione: sotto cappa, l'insegnante scalda a bagnomaria per una decina di minuti 2 mL di acido etanoico, 2 mL di 3-metilbutan-1-olo e poche gocce di acido solforico concentrato, poi versa il tutto in acqua fredda.

**Sicurezza.** Gli acidi concentrati sono corrosivi: li maneggia solo l'insegnante, con occhiali, guanti e camice, sotto cappa. Alcol ed estere sono infiammabili: solo bagnomaria elettrico, nessuna fiamma. L'odore si sente «a ventaglio», muovendo l'aria con la mano. I residui vanno nel contenitore dei rifiuti organici del laboratorio, non nel lavandino.

**Risultati attesi e domande.** Gli isomeri di $C_5H_{12}$ sono tre; i due modelli del 4° passo non si sovrappongono. Sulla superficie dell'acqua si separa uno strato oleoso con odore di banana: è l'etanoato di 3-metilbutile, poco solubile in acqua. Perché il doppio legame impedisce la rotazione? Perché l'estere si separa dall'acqua, mentre l'acido e l'alcol di partenza vi si sciolgono, almeno in parte?

APPROFONDIMENTO

### Approfondimento · Il carbonio nei viventi

Le quattro classi di biomolecole che hai incontrato nel primo biennio sono molecole organiche, e i gruppi funzionali di questo capitolo permettono di leggerle. I **carboidrati**, come il glucosio, sono aldeidi o chetoni con molti gruppi ossidrile, e molti hanno diversi stereocentri; in soluzione si chiudono ad anello. I **lipidi** più comuni, i trigliceridi, sono esteri del glicerolo (un alcol con tre ossidrili) con tre acidi carbossilici a catena lunga, saturi o con doppi legami cis. Le **proteine** sono poliammidi: ogni amminoacido ha un gruppo amminico e uno carbossilico, e gli amminoacidi si legano con legami ammidici. Gli **acidi nucleici** sono catene di zuccheri uniti da gruppi fosfato con legami estere, a cui sono legate basi azotate, anelli aromatici che contengono azoto. La chimica di queste molecole, la biochimica, è il tema del prossimo anno.

## SINTESI

- La chimica organica è la chimica dei composti del carbonio; la sintesi dell'urea di Wöhler (1828) mostrò che non serve una «forza vitale» per produrli. CO, $CO_2$, carbonati e cianuri sono considerati inorganici.
- Il carbonio è tetravalente, forma legami C–C forti e quindi catene lineari, ramificate e anelli, con legami semplici ($sp^3$), doppi ($sp^2$) e tripli (sp).
- Le molecole organiche si rappresentano con formule molecolari, di struttura, condensate e topologiche; nella topologica ogni vertice è un C e gli H sul carbonio sono sottintesi.
- Gli isomeri hanno la stessa formula molecolare: gli isomeri di struttura (di catena, di posizione, di gruppo funzionale) hanno atomi collegati diversamente, gli stereoisomeri la stessa connessione ma diversa disposizione spaziale.
- L'isomeria cis/trans nasce dalla rotazione impedita attorno al doppio legame e richiede due gruppi diversi su ciascun carbonio del C=C. Un carbonio con quattro gruppi diversi è uno stereocentro; le molecole chirali esistono come coppie di enantiomeri, che si distinguono per l'attività ottica e per il comportamento verso altre molecole chirali.
- Gli alcani ($C_nH_{2n+2}$) formano una serie omologa; si nominano scegliendo la catena più lunga e dando ai sostituenti i locanti più bassi. Sono apolari, la loro temperatura di ebollizione cresce con la catena e cala con le ramificazioni; danno combustione e sostituzione con gli alogeni.
- Il petrolio si separa per distillazione frazionata in frazioni con catene di lunghezza simile; il cracking spezza le catene lunghe. La combustione dei combustibili fossili libera $CO_2$.
- Alcheni ($C_nH_{2n}$) e alchini ($C_nH_{2n-2}$) danno reazioni di addizione al legame multiplo; per HX e acqua vale la regola di Markovnikov.
- Il benzene ha sei legami C–C uguali (139 pm) e sei elettroni π delocalizzati: è stabile e dà sostituzione, non addizione.
- Il gruppo funzionale determina le proprietà di una classe: alcoli e acidi carbossilici formano legami a idrogeno; gli acidi carbossilici sono acidi deboli e le ammine basi deboli; gli alcoli primari si ossidano ad aldeidi e acidi, i secondari a chetoni; acido e alcol formano un estere in una reazione di equilibrio.
- I polimeri di addizione (PE, PP, PVC, PS) nascono dall'apertura del doppio legame di un alchene; quelli di condensazione (poliesteri come il PET, poliammidi come il nylon) eliminano una piccola molecola a ogni legame.

## ESERCIZI

### Comprendere e ricordare

1. ● Nel 1828 Friedrich Wöhler ottenne in laboratorio, da un sale preparato da sostanze minerali:
   - **A.** l'acido acetico
   - **B.** l'urea
   - **C.** il metano
   - **D.** il benzene

2. ● Qual è la formula generale degli alcheni a catena aperta con un solo doppio legame?
   - **A.** $C_nH_{2n+2}$
   - **B.** $C_nH_{2n-2}$
   - **C.** $C_nH_{2n}$
   - **D.** $C_nH_n$

3. ● Nell'etino, HC≡CH, gli atomi di carbonio sono ibridati:
   - **A.** sp
   - **B.** $sp^2$
   - **C.** $sp^3$
   - **D.** non sono ibridati

4. ● Quale di queste sostanze, pur contenendo carbonio, è considerata inorganica?
   - **A.** l'etanolo
   - **B.** il metano
   - **C.** l'acido acetico
   - **D.** il carbonato di calcio

5. ● Il gruppo funzionale R–COO–R′ caratterizza:
   - **A.** gli eteri
   - **B.** gli esteri
   - **C.** i chetoni
   - **D.** le ammidi

6. ●● Quale di questi composti esiste come coppia di isomeri cis e trans?
   - **A.** pent-2-ene
   - **B.** propene
   - **C.** but-1-ene
   - **D.** 2-metilpropene

7. ●● Quale di queste molecole è chirale?
   **A.** propan-2-olo, $CH_3CH(OH)CH_3$
   **B.** etanolo, $CH_3CH_2OH$
   **C.** butan-2-olo, $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$
   **D.** diclorometano, $CH_2Cl_2$

8. ●● L'ossidazione del propan-2-olo dà:
   **A.** acido propanoico
   **B.** propanale
   **C.** propene
   **D.** propanone

9. ●● Quale di questi polimeri si ottiene per condensazione?
   **A.** il nylon
   **B.** il polietilene
   **C.** il PVC
   **D.** il polipropilene

### Vero o falso

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

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

12. ●● Una molecola chirale ha sempre uno e un solo stereocentro.

13. ●● I tre isomeri di $C_5H_{12}$ hanno la stessa temperatura di ebollizione, perché hanno la stessa massa molare.

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

15. ● La metilammina, come l'ammoniaca, è una base debole.

### Applicare

16. ● Dai il nome IUPAC ai composti: a) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$; b) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$; c) $(CH_3)_2CHCH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$.

17. ●●● Scrivi la formula condensata di: a) 2,3-dimetilbutano; b) 3-etil-2-metilesano; c) but-2-ino; d) 2-metilbut-2-ene. Quale fra b) e d) ha uno stereocentro?

18. ●●● Disegna in formula topologica e chiama con il nome IUPAC i cinque isomeri di $C_6H_{14}$.

19. ●● Scrivi le formule e i nomi dei prodotti principali delle reazioni del propene con: a) $H_2$ (catalizzatore Pt); b) $Br_2$; c) HCl; d) $H_2O$ (catalizzatore acido).

20. ●●● Calcola, con i dati dell'appendice, $\Delta H°$ della reazione $C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$, e confrontalo con quello dell'idrogenazione dell'etene a etano. Per mole di $H_2$ assorbita, quale delle due è più esotermica?

21. ●● Calcola $\Delta H°$ della combustione completa di una mole di etano ad acqua liquida e il calore liberato per grammo di etano. Confronta il valore per grammo con quello del metano (55,5 kJ/g).

22. ●● Indica la classe e il nome IUPAC dei composti: a) $CH_3CH_2CHO$; b) $CH_3COCH_2CH_3$; c) $CH_3CH_2COOH$; d) $HCOOCH_3$; e) $CH_3CH_2NH_2$; f) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.

23. ●●● Calcola il pH di una soluzione 0,10 M di acido etanoico ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) e la percentuale di molecole ionizzate.

24. ●●● Un campione di polietilene ha massa molare media $2{,}8 \times 10^5$ g/mol. Quante unità di etene contiene in media una catena? Quante moli di etene servono per produrre 1,0 kg di polietilene?

### Leggere dati e figure

25. ●●● Osserva la Tabella 6.1. a) Di quanto aumenta in media la temperatura di ebollizione passando da un alcano lineare al successivo, fra il pentano e il decano? b) La differenza è costante lungo tutta la serie? c) Spiega l'andamento con le forze intermolecolari.

26. ●● Nella Figura 6.4, a quale altezza della colonna (rispetto al cherosene) esce l'ottano, $C_8H_{18}$? E il bitume? Spiega perché la frazione «gas» esce in cima alla colonna.

27. ●● Osserva la Figura 6.2: in una giornata a 30 °C, quali dei tre isomeri di $C_5H_{12}$, lasciati in un recipiente aperto, sono liquidi e quali gassosi a 1 atm? Perché il 2,2-dimetilpropano bolle a una temperatura più bassa degli altri due?

### Indagare e argomentare

28. ●●● Hai due flaconi senza etichetta: uno contiene esano, l'altro es-1-ene. Progetta un saggio per distinguerli, indicando che cosa ti aspetti di osservare in ciascun caso, la prova di controllo e le precauzioni di sicurezza.

29. ●●● Spiega, con le forze intermolecolari, perché l'etanolo si mescola con l'acqua in ogni proporzione mentre l'esano non vi si scioglie, e perché il metossimetano, isomero dell'etanolo, bolle 100 °C più in basso.

30. ●●● Il polietilene è stabile e inerte: è un vantaggio quando lo si usa e un problema quando lo si butta. Discuti questa affermazione in un testo di 10–15 righe, collegando la struttura del polimero alla sua persistenza nell'ambiente e proponendo almeno due azioni concrete, una individuale e una collettiva.

### Approfondimento

31. ●● (Approfondimento) Il legame che unisce due amminoacidi in una proteina appartiene allo stesso gruppo funzionale delle:

    **A.** ammine
    **B.** ammidi
    **C.** aldeidi
    **D.** eteri

## PER APPROFONDIRE

- [CLA] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*: i primi capitoli sulla struttura delle molecole organiche, sulle formule topologiche e sui gruppi funzionali, con disegni chiarissimi.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: il capitolo introduttivo di chimica organica, con idrocarburi, isomeria, gruppi funzionali e polimeri.
- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sugli idrocarburi e sui polimeri, con un'attenzione particolare al legame e alla risonanza nel benzene.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: le tabelle delle costanti fisiche dei composti organici, da cui provengono le temperature di ebollizione di questo capitolo.

# Glossario del capitolo

**Addizione**
Reazione in cui un legame multiplo si apre e due atomi o gruppi si legano ai due atomi che esso univa.

**Attività ottica**
Capacità di una sostanza chirale di ruotare il piano di vibrazione della luce polarizzata; due enantiomeri lo ruotano di angoli uguali e opposti.

**Chimica organica**
La chimica dei composti del carbonio, esclusi per convenzione ossidi del carbonio, carbonati, cianuri e carburi.

**Chirale**
Detto di un oggetto o di una molecola non sovrapponibile alla propria immagine speculare.

**Distillazione frazionata**
Separazione di una miscela di liquidi in frazioni con temperature di ebollizione diverse, in una colonna più calda in basso e più fredda in alto.

**Enantiomeri**
Stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare, non sovrapponibile, dell'altro.

**Esterificazione**
Reazione di equilibrio fra un acido carbossilico e un alcol che forma un estere e acqua.

**Formula topologica**
Rappresentazione in cui lo scheletro di carbonio è una linea a zig-zag: ogni vertice ed estremità è un atomo di C e gli H legati al carbonio sono sottintesi.

**Gruppo alchilico**
Gruppo che deriva da un alcano per perdita di un atomo di H (metile, etile...); il simbolo generico è R.

**Gruppo funzionale**
Atomo o gruppo di atomi che conferisce a una molecola organica proprietà chimiche e fisiche caratteristiche della sua classe.

**Idrocarburi aromatici**
Idrocarburi che contengono l'anello benzenico, con sei elettroni π delocalizzati; danno reazioni di sostituzione.

**Isomeri**
Composti con la stessa formula molecolare e struttura diversa.

**Isomeri di struttura**
Isomeri i cui atomi sono collegati in ordine diverso: di catena, di posizione o di gruppo funzionale.

**Isomeria geometrica (cis/trans)**
Stereoisomeria dovuta alla rotazione impedita attorno a un doppio legame; richiede due gruppi diversi su ciascun carbonio del C=C.

**Polimero**
Macromolecola formata dalla ripetizione di moltissime unità (monomeri) legate in catena; si forma per addizione o per condensazione.

**Regola di Markovnikov**
Nell'addizione di HX o di acqua a un alchene asimmetrico, l'H si lega al carbonio del doppio legame che ha già più atomi di idrogeno.

**Serie omologa**
Successione di composti della stessa classe in cui ogni termine differisce dal precedente per un gruppo $-CH_2-$.

**Stereocentro**
Atomo di carbonio legato a quattro gruppi diversi.

**Stereoisomeri**
Isomeri con gli stessi collegamenti fra gli atomi ma una diversa disposizione nello spazio.

# Soluzioni

**1.** B. Scaldando il cianato d'ammonio, $NH_4OCN$; urea e cianato d'ammonio hanno la stessa formula, $CH_4N_2O$.

**2.** C. Un doppio legame «toglie» due atomi di H rispetto all'alcano.

**3.** A. Il triplo legame (un σ e due π) richiede due orbitali p non ibridati: ibridazione sp, molecola lineare.

**4.** D. Carbonati, CO, $CO_2$ e cianuri restano per convenzione nella chimica inorganica.

**5.** B. Il gruppo –COO– legato a due gruppi idrocarburici è l'estere.

**6.** A. Nel pent-2-ene ciascun carbonio del doppio legame porta due gruppi diversi (H e $CH_3$; H e $C_2H_5$); negli altri tre uno dei carboni porta due H o due $CH_3$.

**7.** C. Il carbonio 2 del butan-2-olo porta H, OH, $CH_3$ e $C_2H_5$: quattro gruppi diversi. Nel propan-2-olo il C2 porta due $CH_3$ uguali.

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

**9.** A. Il nylon si forma da un acido e da un'ammina con eliminazione di acqua; gli altri tre sono polimeri di addizione di alcheni.

**10.** F. Dal 1828 (Wöhler) si sintetizzano composti organici a partire da sostanze inorganiche; la chimica organica è la chimica dei composti del carbonio, qualunque sia la loro origine.

**11.** V. Sono tutti lunghi 139 pm, perché gli elettroni π sono delocalizzati sull'intero anello.

**12.** F. Molte molecole chirali hanno più stereocentri (il glucosio in forma aperta ne ha quattro).

**13.** F. Pentano 36,1 °C, 2-metilbutano 27,8 °C, 2,2-dimetilpropano 9,5 °C: le ramificazioni riducono la superficie di contatto e le forze di London.

**14.** F. L'–OH di un alcol è legato con un legame covalente e non si libera come ione $OH^-$; le soluzioni di etanolo sono neutre.

**15.** V. L'azoto ha una coppia solitaria che accetta un protone: $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$.

**16.** a) 2-metilbutano (catena principale di 4 C, metile sul C2). b) 3-metilesano (catena di 6 C; numerando da sinistra il metile ha locante 3, da destra avrebbe 4). c) 3-etil-2-metilpentano: la catena più lunga ha 5 C, e fra le due catene di 5 C si sceglie quella che passa per l'isopropile, con due sostituenti (quella che passa per i due etili ne avrebbe uno solo, un isopropile); numerando dall'estremità più vicina al metile i sostituenti stanno su 2 e 3 (dall'altro lato su 3 e 4); etile prima di metile in ordine alfabetico.

**17.** a) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$. b) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$. c) $CH_3C{\equiv}CCH_3$. d) $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$. Il C3 di b) porta H, un isopropile, un etile e un propile: è uno stereocentro; in d) non ci sono stereocentri (e nemmeno isomeria cis/trans, perché il C2 porta due $CH_3$).

**18.** Esano $CH_3(CH_2)_4CH_3$; 2-metilpentano $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$; 3-metilpentano $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; 2,2-dimetilbutano $(CH_3)_3CCH_2CH_3$; 2,3-dimetilbutano $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$. In formula topologica: una catena di 6 vertici; una di 5 con un ramo sul secondo vertice; una di 5 con un ramo sul terzo; una di 4 con due rami sul secondo vertice; una di 4 con un ramo sul secondo e uno sul terzo.

**19.** a) $CH_3CH_2CH_3$, propano. b) $CH_2BrCHBrCH_3$, 1,2-dibromopropano. c) $CH_3CHClCH_3$, 2-cloropropano (regola di Markovnikov: H sul C1, che ha più idrogeni). d) $CH_3CH(OH)CH_3$, propan-2-olo.

**20.** $\Delta H° = -84{,}0 - 227{,}4 = -311{,}4$ kJ/mol (2 mol di $H_2$), cioè −155,7 kJ per mole di $H_2$. Etene → etano: −84,0 − 52,4 = −136,4 kJ/mol (1 mol di $H_2$). Per mole di $H_2$ è più esotermica l'idrogenazione dell'etino.

**21.** $C_2H_6 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O(l)$. $\Delta H° = 2(-393,5) + 3(-285,8) - (-84,0) = -1560,4$ kJ/mol. Con $M(C_2H_6) = 30,07$ g/mol: 1560,4/30,07 = 51,9 kJ/g, poco meno del metano (55,5 kJ/g): più la catena è lunga, minore è la frazione di idrogeno, che fornisce molta energia per grammo.

**22.** a) aldeide, propanale. b) chetone, butanone. c) acido carbossilico, acido propanoico. d) estere, metanoato di metile. e) ammina primaria, etilammina. f) etere, etossietano (etere dietilico).

**23.** $[H_3O^+] = x$; $x^2/(0,10 - x) = 1,8 \times 10^{-5}$; con $x \ll 0,10$: $x = \sqrt{(1,8 \times 10^{-6})} = 1,3 \times 10^{-3}$ M (1,3 % di 0,10: l'approssimazione è valida, sotto il 5 %). pH = 2,87 (risolvendo l'equazione di secondo grado si trova $x = 1,33 \times 10^{-3}$ M e pH = 2,88: entrambi i valori sono corretti); molecole ionizzate ≈ 1,3 %.

**24.** $M(C_2H_4) = 28,05$ g/mol; $n = 2,8 \times 10^5/28,05 \approx 1,0 \times 10^4$ unità. 1,0 kg di polimero contiene la massa di 1000/28,05 = 36 mol di etene (ogni unità ripetitiva ha la stessa massa del monomero): servono 36 mol di etene.

**25.** a) (174,1 − 36,1)/5 = 27,6 °C circa per ogni $CH_2$ in più. b) No: gli aumenti calano lungo la serie (32,6; 29,7; 27,2; 25,2; 23,3 °C), perché ogni $CH_2$ aggiunge una frazione sempre più piccola della superficie totale. c) Le forze di London crescono con la superficie di contatto e la polarizzabilità, cioè con la lunghezza della catena.

**26.** L'ottano ha 8 atomi di C: sta nella frazione delle benzine, più in alto del cherosene. Il bitume, con più di 40 atomi di C, resta nel residuo alla base. I gas ($C_1$–$C_4$) hanno temperature di ebollizione sotto la temperatura ambiente e non condensano in nessun punto della colonna: escono in cima.

**27.** A 30 °C il pentano (36,1 °C) è liquido; il 2-metilbutano (27,8 °C) e il 2,2-dimetilpropano (9,5 °C) sono gassosi. Il 2,2-dimetilpropano è quasi sferico: ha la superficie di contatto più piccola e le forze di London più deboli.

**28.** *Traccia di risposta.* Saggio del doppio legame: si aggiungono poche gocce di una soluzione diluita di bromo (rosso-bruna) a 1 mL di ciascun liquido. L'es-1-ene decolora subito il bromo (addizione al C=C); l'esano no, almeno al buio (la sostituzione richiede luce UV e produce HBr). Controllo: la stessa soluzione di bromo con un liquido noto, saturo. Sicurezza: bromo tossico e corrosivo, solo l'insegnante lo dosa, sotto cappa, con guanti e occhiali; idrocarburi infiammabili, nessuna fiamma; residui nei contenitori per rifiuti alogenati.

**29.** *Traccia di risposta.* L'etanolo forma legami a idrogeno con l'acqua grazie al gruppo –OH, e la sua catena di due carboni è troppo corta per opporsi; l'esano è apolare e non può sostituire i legami a idrogeno fra le molecole d'acqua che dovrebbe rompere per sciogliersi. Il metossimetano non ha H legati a O: fra le sue molecole agiscono solo forze dipolo–dipolo e di London, molto più deboli dei legami a idrogeno dell'etanolo, quindi bolle a −24 °C contro 78 °C.

**30.** *Traccia di risposta.* Struttura: catene di soli legami C–C e C–H, apolari e forti, che l'acqua, la luce e gli enzimi dei microrganismi attaccano lentissimamente: il polimero si frammenta in micro- e nanoplastiche invece di decomporsi. Vantaggi: imballaggi leggeri, igienici, resistenti. Azioni individuali: ridurre l'usa e getta, borracce, raccolta differenziata corretta. Azioni collettive: progettare oggetti riciclabili e monomateriale, sistemi di deposito su cauzione, limiti alle plastiche monouso; collegamento con gli obiettivi 12 e 14 dell'Agenda 2030.

**31.** B. Il legame peptidico C(=O)–N è un legame ammidico: le proteine sono poliammidi.