

Comprende versione
ebook



Oxtoby • Gillis • Butler

Chimica Moderna

V edizione



CHIMICA MODERNA

V EDIZIONE

DAVID W. OXTOBY

Pomona College

H.P. GILLIS

University of California—Los Angeles

LAURIE J. BUTLER

The University of Chicago



Titolo originale:

David W. Oxtoby, H.P. Gillis, Laurie J. Butler

Principles of Modern Chemistry, Eighth Edition

Copyright © 2016, 2012, 8ª edizione, Cengage Learning

Chimica Moderna – V edizione

Copyright © 2018, EdiSES s.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2022 2021 2020 2019 2018

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

Fotocomposizione:

doma book di Di Grazia Massimo – Napoli

Stampato presso la

Tipografia Sograte S.r.l.

Zona Ind. Regnano – Città di Castello (PG)

per conto della

EdiSES S.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

Tel. 0817441706/07 Fax 0817441705

www.edises.it info@edises.it

ISBN 978 88 7959 970 2

HANNO COLLABORATO ALL'EDIZIONE ITALIANA

SABINA ALESSI

Università degli Studi di Palermo

ANTONIO ARONNE

Università degli Studi di Napoli "Federico II"

MASSIMO CAMETTI

Politecnico di Milano

DAVID CAPPELLETTI

Università degli Studi di Perugia

MICHELINA CATAURO

Università della Campania "Luigi Vanvitelli"

ATTILIO CITTERIO

Politecnico di Milano

ANIELLO COSTANTINI

Università degli Studi di Napoli "Federico II"

ALBERTO COSTANZO

Politecnico di Torino

STEFANO FALCINELLI

Università degli Studi di Perugia

CRISTINA LEONELLI

Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia

GIUSEPPINA LUCIANI

Università degli Studi di Napoli "Federico II"

MARZIO ROSI

Università degli Studi di Perugia

Hanno collaborato alla precedente edizione:

Tullio Caronna, Clelia Dispenza, Esther Fanelli[†], Francesca Fontana, Claudia Graiff, Pasquale Pernice, Isabella Natali Sora, Giuseppe Spadaro



UNITÀ I

Introduzione allo studio della chimica moderna xxiv

- 1 L'atomo nella chimica moderna 2
- 2 Formule chimiche, equazioni chimiche e resa di reazione 35

UNITÀ II

Legame chimico e struttura molecolare 50

- 3 Gusci atomici e modelli classici del legame chimico 52
- 4 Introduzione alla meccanica quantistica 124
- 5 Meccanica quantistica e struttura dell'atomo 177
- 6 Meccanica quantistica e struttura molecolare 219
- 7 Il legame nelle molecole organiche 289
- 8 Il legame nei composti dei metalli di transizione e nei complessi di coordinazione 325

UNITÀ III

Descrizione cinetico-molecolare degli stati della materia 368

- 9 Lo stato gassoso 370
- 10 Solidi, liquidi e transizioni di fase 414
- 11 Le soluzioni 441

UNITÀ IV

L'equilibrio nelle reazioni chimiche 478

- 12 Processi termodinamici e termochimica 480
- 13 Processi spontanei ed equilibrio termodinamico 526

- 14 Equilibrio chimico 563
- 15 Equilibri acido-base 611
- 16 Equilibri di solubilità e precipitazione 667
- 17 Elettrochimica 693

UNITÀ V

Velocità dei processi chimici e fisici 752

- 18 Cinetica chimica 754

- 19 Chimica nucleare
- 20 Spettroscopia molecolare e fotochimica

UNITÀ VI

Materiali

- 21 Strutture e legami nei solidi
- 22 Materiali inorganici
- 23 Materiali polimerici e materia condensata soffice



APPENDICI

- A Notazione scientifica ed errore sperimentale A.2
- B Unità SI, conversione di unità e nozioni di fisica utili per la chimica generale A.9
- C Matematica per la chimica generale A.21
- D Proprietà chimiche termodinamiche standard A.37
- E Potenziali standard di riduzione a 25°C A.45
- F Proprietà fisiche degli elementi A.47
- G Soluzione di alcuni esercizi con numero dispari A.56

Indice/Glossario I.1

UNITÀ I Introduzione allo studio della chimica moderna xxiv

- | | |
|---|---|
| <p>1 L'atomo nella chimica moderna 2</p> <p>1.1 La natura della chimica moderna 2</p> <p>1.2 Gli elementi: i mattoni costitutivi della materia 5</p> <p>1.3 Prove sperimentali indirette dell'esistenza degli atomi: leggi delle combinazioni chimiche 8</p> <p>1.4 La struttura fisica dell'atomo 15</p> <p>1.5 Spettrometria di massa, isotopi e misura delle masse relative 23</p> <p>1.6 La mole: contare le molecole pesando 26</p> | <p>2 Formule chimiche, equazioni chimiche e resa di reazione 35</p> <p>2.1 Formule empiriche e molecolari 36</p> <p>2.2 Formule chimiche e composizione percentuale 37</p> <p>2.3 Bilanciamento delle equazioni chimiche 39</p> <p>2.4 Relazioni di massa nelle reazioni chimiche 43</p> <p>2.5 Reagente limitante e resa percentuale 45</p> |
|---|---|

UNITÀ II Legame chimico e struttura molecolare 50

- | | |
|---|--|
| <p>3 Gusci atomici e modelli classici del legame chimico 52</p> <p>3.1 Rappresentazioni delle molecole 54</p> <p>3.2 La tavola periodica 59</p> <p>3.3 Forze ed energia potenziale negli atomi 62</p> <p>3.4 Energia di ionizzazione, modello atomico a gusci ed effetto schermo 70</p> <p>3.5 Affinità elettronica 77</p> <p>3.6 Elettronegatività: la tendenza degli atomi ad attrarre elettroni nelle molecole 79</p> | <p>3.7 Forze ed energia potenziale nelle molecole: formazione dei legami chimici 83</p> <p>3.8 Il legame ionico 85</p> <p>3.9 Il legame covalente e covalente polare 90</p> <p>3.10 Legami a coppie di elettroni e formule di Lewis per le molecole 99</p> <p>3.11 La forma delle molecole: teoria della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza (VSEPR) 106</p> <p>3.12 Numeri di ossidazione 112</p> <p>3.13 Nomenclatura dei composti inorganici 114</p> |
|---|--|

4 Introduzione alla meccanica quantistica 124

- 4.1 Nozioni preliminari: onde e luce 126
- 4.2 Prove sperimentali della quantizzazione dell'energia negli atomi 130
- 4.3 Il modello atomico di Bohr: previsione dei livelli discreti di energia 139
- 4.4 Prove sperimentali de dualismo onda-particella 142
- 4.5 L'equazione di Schrödinger 154
- 4.6 Trattazione quantomeccanica del sistema modello "particella nella scatola" 158
- 4.7 **Un approfondimento** Funzioni d'onda per particelle in scatole bi- e tridimensionali 166

5 Meccanica quantistica e struttura dell'atomo 177

- 5.1 L'atomo di idrogeno 178
- 5.2 Modello a gusci per atomi polielettronici 196
- 5.3 Il principio dell'Aufbau e la configurazione elettronica 201
- 5.4 Gusci atomici e tavola periodica: spettroscopia fotoelettronica 206
- 5.5 Proprietà periodiche e struttura elettronica 209

6 Meccanica quantistica e struttura molecolare 219

- 6.1 Descrizione quantistica del legame chimico 221
- 6.2 Orbitali molecolari esatti per la molecola più semplice: H_2^+ 225
- 6.3 Teoria degli orbitali molecolari e approssimazione della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO) per H_2^+ 231
- 6.4 Molecole biatomiche omonucleari: atomi del primo periodo 235
- 6.5 Molecole biatomiche omonucleari: atomi del secondo periodo 237

- 6.6 Molecole biatomiche eteronucleari 246
- 6.7 Considerazioni conclusive sul metodo LCAO per le molecole biatomiche 252
- 6.8 Teoria del legame di valenza e legame a coppie di elettroni 253
- 6.9 Ibridizzazione degli orbitali nelle molecole poliatomiche 259
- 6.10 Previsione delle strutture molecolari e della forma delle molecole 266
- 6.11 Applicazione combinata dei metodi LCAO e VB 270
- 6.12 Riassunto e confronto tra i metodi LCAO e del legame di valenza 275
- 6.13 **Un approfondimento** Proprietà degli orbitali molecolari esatti per H_2^+ 278

7 Il legame nelle molecole organiche 289

- 7.1 Raffinazione del petrolio e idrocarburi 290
- 7.2 Alcani 291
- 7.3 Alcheni e alchini 297
- 7.4 Idrocarburi aromatici 300
- 7.5 Fullereni 303
- 7.6 Gruppi funzionali e reazioni organiche 304
- 7.7 Pesticidi e farmaci 316

8 Il legame nei composti dei metalli di transizione e nei complessi di coordinazione 325

- 8.1 La chimica dei metalli di transizione 326
- 8.2 Introduzione alla chimica di coordinazione 333
- 8.3 Struttura dei complessi di coordinazione 339
- 8.4 Teoria del campo cristallino: proprietà ottiche e magnetiche 345
- 8.5 Proprietà ottiche e serie spettrochimica 352
- 8.6 Il legame nei complessi di coordinazione 355

UNITÀ III Descrizione cinetico-molecolare degli stati della materia 368

9 Lo stato gassoso 370

- 9.1 La chimica dei gas 371
- 9.2 Pressione e temperatura dei gas 373
- 9.3 La legge dei gas ideali 380
- 9.4 Miscele di gas 383
- 9.5 La teoria cinetica dei gas 385
- 9.6 Gas reali: gli effetti delle forze intermolecolari 394
- 9.7 **Un approfondimento** Collisioni molecolari e processi cinetici 399

10 Solidi, liquidi e transizioni di fase 414

- 10.1 Proprietà di gas, liquidi e solidi: interpretazione molecolare 415
- 10.2 Le forze intermolecolari hanno origine nella struttura molecolare 421

- 10.3 Le forze intermolecolari nei liquidi 426
- 10.4 L'equilibrio di fase 430
- 10.5 Le transizioni di fase 432
- 10.6 I diagrammi di fase 434

11 Le soluzioni 441

- 11.1 La composizione delle soluzioni 442
- 11.2 La natura delle specie disciolte 445
- 11.3 Stechiometria delle reazioni in soluzione: le titolazioni acido-base 448
- 11.4 Stechiometria delle reazioni in soluzione: le titolazioni di ossido-riduzione 452
- 11.5 Equilibri di fase in soluzione: soluti non volatili 459
- 11.6 Equilibri di fase in soluzione: soluti volatili 467
- 11.7 Le sospensioni colloidali 472

UNITÀ IV L'equilibrio nelle reazioni chimiche 478

12 Processi termodinamici e termochimica 480

- 12.1 Sistemi, stati e processi 482
- 12.2 Il primo principio della termodinamica: energia interna, lavoro e calore 485
- 12.3 Capacità termica, calorimetria ed entalpia 492
- 12.4 Applicazioni del primo principio della termodinamica ai processi dei gas ideali 495
- 12.5 I contributi molecolari all'energia interna e alla capacità termica 498
- 12.6 Termochimica 504
- 12.7 Processi reversibili nei gas ideali 512
- 12.8 **Un approfondimento** La distribuzione dell'energia molecolare 517

13 Processi spontanei ed equilibrio termodinamico 526

- 13.1 La natura dei processi spontanei 527
- 13.2 Entropia e spontaneità: una interpretazione statistica molecolare 530
- 13.3 Entropia e calore: le basi sperimentali del secondo principio della termodinamica 535
- 13.4 Variazioni di entropia nei processi reversibili 537
- 13.5 Variazioni di entropia e spontaneità 541
- 13.6 Il terzo principio della termodinamica 544
- 13.7 L'energia libera di Gibbs 547
- 13.8 **Un approfondimento** Cicli di Carnot, rendimento ed entropia 552

14 Equilibrio chimico 563

- 14.1 La natura dell'equilibrio chimico 564
- 14.2 La legge empirica di azione di massa 568
- 14.3 Descrizione termodinamica dello stato di equilibrio 574
- 14.4 La legge di azione di massa per gli equilibri consecutivi e simultanei 581
- 14.5 Calcoli di equilibrio per reazioni in fase gassosa e reazioni eterogenee 583
- 14.6 La direzione dello spostamento nelle reazioni di equilibrio: descrizione empirica 589
- 14.7 La direzione dello spostamento nelle reazioni di equilibrio: spiegazione termodinamica 598
- 14.8 Distribuzione di una singola specie tra fasi immiscibili: processi di estrazione e di separazione 602

15 Equilibri acido-base 611

- 15.1 Classificazione di acidi e basi 612
- 15.2 Proprietà di acidi e basi in soluzioni acquose: lo schema di Brønsted–Lowry 619
- 15.3 Forza di acidi e basi 622
- 15.4 Equilibri che coinvolgono acidi e basi deboli 630
- 15.5 Soluzioni tampone 635
- 15.6 Curve di titolazione acido–base 640
- 15.7 Acidi poliprotici 645

- 15.8 Acidi e basi organici: struttura e reattività 649
- 15.9 **Un approfondimento** Trattazione esatta degli equilibri acido-base 655

16 Equilibri di solubilità e precipitazione 667

- 16.1 La natura degli equilibri di solubilità 668
- 16.2 Equilibri ionici tra solidi e soluzioni 671
- 16.3 Precipitazione e prodotto di solubilità 674
- 16.4 Effetti del pH sulla solubilità 678
- 16.5 Ioni complessi e solubilità 680
- 16.6 **Un approfondimento** Precipitazione selettiva di ioni 685

17 Elettrochimica 693

- 17.1 Celle elettrochimiche 694
- 17.2 Potenziali di cella ed energia libera di Gibbs 700
- 17.3 Effetti della concentrazione ed equazione di Nernst 708
- 17.4 Elettrochimica molecolare 715
- 17.5 Pile e celle a combustibile 728
- 17.6 Corrosione e sua prevenzione 736
- 17.7 Elettrometallurgia 738
- 17.8 **Un approfondimento** Elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni acquose 744

UNITÀ V Velocità dei processi chimici e fisici 752

18 Cinetica chimica 754

- 18.1 Velocità delle reazioni chimiche 755
- 18.2 Leggi cinetiche 758
- 18.3 Meccanismi di reazione 766
- 18.4 Meccanismi e velocità di reazione 769
- 18.5 Effetto della temperatura sulla velocità di reazione 775
- 18.6 Le teorie molecolari delle reazioni elementari 780
- 18.7 Reazioni in soluzione 792
- 18.8 La catalisi 794

19 Chimica nucleare

- 19.1 La radioattività
- 19.2 Struttura nucleare e processi di decadimento nucleare
- 19.3 Relazione tra massa ed energia
- 19.4 Cinetica del decadimento radioattivo
- 19.5 Radiazioni in biologia e medicina
- 19.6 Fissione nucleare
- 19.7 Fusione nucleare e nucleosintesi
- 19.8 **Un approfondimento** Il modello a strati del nucleo

20 Spettroscopia molecolare e fotochimica: l'interazione delle molecole con la luce

- 20.1 Introduzione alla spettroscopia molecolare
- 20.2 Metodi sperimentali in spettroscopia molecolare
- 20.3 Spettroscopia rotazionale e vibrazionale

- 20.4 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare
- 20.5 Spettroscopia elettronica e processi di rilassamento degli stati eccitati
- 20.6 Introduzione alla chimica dell'atmosfera
- 20.7 La fotosintesi
- 20.8 **Un approfondimento** La relazione di Einstein sulle radiazioni e i laser 1015

UNITÀ VI Materiali

21 Strutture e legami nei solidi

- 21.1 Simmetria cristallina e cella unitaria
- 21.2 Strutture cristalline
- 21.3 Forze di coesione nei solidi
- 21.4 Difetti in strutture solide e solidi amorfi
- 21.5 **Un approfondimento** Le energie reticolari dei cristalli

22 Materiali inorganici

- 22.1 I minerali: materiali inorganici presenti in natura
- 22.2 Proprietà dei materiali ceramici
- 22.3 Ceramici a base di silicati
- 22.4 Ceramici non silicati
- 22.5 Conduzione elettrica nei materiali
- 22.6 Teoria delle bande di conduzione
- 22.7 Semiconduttori
- 22.8 Pigmenti e fosfori: schermi ottici

23 Materiali polimerici e materia condensata soffice

- 23.1 Reazioni di polimerizzazione per polimeri sintetici
- 23.2 Applicazioni dei polimeri sintetici
- 23.3 Cristalli liquidii
- 23.4 Polimeri naturali

Appendici A.1

- A** Notazione scientifica ed errore sperimentale A.2
 - B** Unità SI, conversione di unità e nozioni di fisica utili per la chimica generale A.9
 - C** Matematica per la chimica generale A.21
 - D** Proprietà chimiche termodinamiche standard A.37
 - E** Potenziali standard di riduzione a 25°C A.45
 - F** Proprietà fisiche degli elementi A.47
 - G** Soluzioni di alcuni esercizi con numero dispari A.56
- Indice/Glossario I.1

- Collegamento con le nanotecnologie: Ottenere immagini di atomi, molecole e reazioni chimiche mediante la microscopia a scansione ad effetto tunnel 31
- Collegamento con l'ingegneria chimica: La produzione di acido solforico 41
- Problema di riepilogo: Il titanio nell'industria 49
- Collegamento con l'analisi strumentale: La spettrometria di massa 57
- Collegamento con l'analisi strumentale: La spettroscopia molecolare 93
- Problema di riepilogo: Struttura e legame negli ossidi e perossidi metallici 122
- Problema di riepilogo: Molecole con legami coniugati nei coloranti e nei materiali biologici 176
- Problema di riepilogo: Gli atomi nello spazio interstellare 217
- Collegamento con l'analisi strumentale: Spettroscopia fotoelettronica 250
- Problema di riepilogo: Lo iodio nella dieta umana 287
- Collegamento con la biologia: Gruppi funzionali nelle proteine 312
- Collegamento con la biologia: Complessi di coordinazione nelle proteine con il gruppo eme 342
- Problema di riepilogo: Il platino 366
- Collegamento con l'ingegneria chimica: Arricchimento dell'uranio per alimentare i reattori nucleari 406
- Problema di riepilogo: Il perclorato di ammonio come combustibile per razzi 412
- Problema di riepilogo: Le leghe del bismuto e le loro applicazioni 439
- Problema di riepilogo: Produzione dello sciroppo d'acero 477
- Problema di riepilogo: Il metanolo come sostituto della benzina 524
- Problema di riepilogo: La purificazione del nichel dai suoi minerali 561
- Collegamento con la biologia: L'emoglobina e il trasporto di ossigeno 591
- Problema di riepilogo: La produzione di acido solforico 609
- Collegamento con la biologia: Il sistema tampone del plasma sanguigno 650
- Problema di riepilogo: Le piogge acide 665
- Problema di riepilogo: I carbonati minerali nell'acqua dolce e nell'acqua di mare 691
- Collegamento con la biologia: La CLE nei test clinici 721
- Collegamento con l'energia: La conversione dell'energia solare 726
- Problema di riepilogo: Il manganese: un reagente versatile e un minerale essenziale 750
- Collegamento con la biologia: Meccanismi di reazioni catalizzate da enzimi 801
- Problema di riepilogo: Cinetiche del solfito e del solfato nella chimica dell'atmosfera 805

La quinta edizione di questo testo è rivolta a studenti che frequentano corsi di laurea e corsi avanzati di Chimica generale e vogliono comprendere e interpretare gli eventi chimici a livello molecolare. La discussione della relazione tra struttura e proprietà delle molecole richiede la presentazione della struttura molecolare all'inizio del corso e l'uso di argomenti strutturali nel presentare gli argomenti successivi. Una solida preparazione sulla descrizione della struttura molecolare è inoltre essenziale agli studenti per comprendere il grande potere predittivo dell'analisi e della simulazione computazionale, che saranno introdotte successivamente.

La nuova edizione presenta la materia da un punto di vista molecolare ed enfatizza il ruolo centrale della struttura, con una maggiore attenzione per la struttura elettronica delle molecole come elemento unificante.

L'organizzazione della nuova edizione è essenzialmente identica a quella dell'edizione precedente, nella quale l'approccio tradizionale "dal macro al micro" adottato era stato ampiamente rivisto. Allo stesso tempo, sono state apportate numerose modifiche al fine di migliorare il testo. Questa edizione amplia e approfondisce l'introduzione dei principi chimici in molti capitoli. Soprattutto, tenendo conto che gli studenti che utilizzano il corso hanno delle basi di calcolo algebrico, è stata rivista la pedagogia in diversi punti. Si vedano, per esempio, la trattazione più quantitativa delle forze e dell'energia potenziale delle molecole (Capitolo 3), i momenti di dipolo (Capitolo 3), le collisioni molecolari (Capitolo 9 e 18) e la distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari (Capitolo 9). La nuova edizione comprende anche importanti revisioni sulla meccanica quantistica e le strutture molecolari (Capitolo 6) e l'elettrochimica (Capitolo 17).

Novità significative in questa edizione

- *Revisione dello stile di scrittura senza perdita di rigore* — Il linguaggio è più moderno e meno formale. È stato adottato uno stile linguistico più colloquiale, con lo scopo di rendere più partecipi gli studenti alla presentazione degli argomenti. Ogni singola frase del testo è stata esaminata con l'obiettivo di semplificare e alleggerire il linguaggio senza compromettere il rigore dei concetti espressi.
- *Maggiore flessibilità nell'ordine di presentazione degli argomenti* — Per rispondere ai commenti ricevuti dagli studenti, dai docenti e dai revisori, il testo è diventato più modulare e flessibile, in modo da renderlo compatibile con sequenze diverse di presentazione degli argomenti. Pur mantenendo la discussione sul legame e la struttura all'inizio del libro, si è avuta cura di preservare la possibilità di seguire l'approccio "dal macro al micro" adottato nell'edizione precedente. La selezione di approcci alternativi è facilitata dall'organizzazione del testo in Unità; suggerimenti ulteriori sono forniti più avanti in **Opzioni didattiche**.

- **Nuovi strumenti di supporto agli studenti a fine capitolo** — In risposta ai suggerimenti ricevuti da studenti, docenti e revisori, abbiamo consolidato il *Risunto del capitolo*, l'elenco delle *Equazioni chiave* e la sezione *Concetti e abilità acquisite* per organizzare meglio il materiale utile per il ripasso. Il risultato è un riepilogo conciso degli argomenti cruciali di ciascun paragrafo, connesso con gli esempi specifici presenti nel testo e i problemi di fine capitolo relativi a ciascun argomento. Questi sono completati dagli *Esercizi di riepilogo*, già presenti nelle edizioni precedenti, per fornire un insieme completo di strumenti per il ripasso e lo studio dei contenuti di ciascun capitolo.
- **Nuovi esercizi** — Abbiamo aggiunto circa 30 nuovi problemi in tutto il volume. Questi seguono la tradizione, stabilita nelle precedenti edizioni, per cui tutti i problemi sono basati su dati sperimentali reali, misurati in sistemi chimici reali. I problemi sono pensati per aiutare gli studenti a sviluppare un intuito per i risultati chimici e gli ordini di grandezza delle quantità chimiche, oltretutto la capacità di effettuare i calcoli numerici.

Principali cambiamenti nei contenuti e nell'organizzazione

Capitolo 1: L'atomo nella chimica moderna

Questo capitolo descrive la struttura fisica dell'atomo, così come è stata determinata dagli esperimenti classici di Thomson, Millikan e Rutherford. In questa edizione è stata aggiunta una introduzione alle forze elettrostatiche tra particelle con carica positiva e negativa (Paragrafo 1.4.3), migliorata la presentazione dell'esperimento di J.J. Thompson per la misura del rapporto carica/massa dell'elettrone (Paragrafo 1.4.3), integrata la trattazione della mole come strumento per contare le molecole pesando le sostanze (Paragrafo 1.6; Paragrafo 2.1 della precedente edizione).

Capitolo 3: Gusci atomici e modelli classici del legame chimico

Questo capitolo fornisce una ricca introduzione alla struttura molecolare accoppiando osservazioni sperimentali e interpretazioni attraverso i modelli classici semplici. Oggigiorno, gli strumenti della teoria classica del legame (legami covalenti, legami ionici, legami covalenti polari, elettronegatività, diagrammi elettronici a punti di Lewis e teoria VSEPR) sono tutti stati spiegati dalla meccanica quantistica. È solo una questione di preferenza se presentare prima la teoria classica e quindi fornire dettagli più approfonditi attraverso la spiegazione quantistica, o affrontare prima la teoria quantistica e poi considerare la teoria classica come caso limite. Nella nostra esperienza, presentare prima la descrizione classica permette agli studenti di giungere più preparati al loro primo incontro con la meccanica quantistica e quindi di apprezzarla maggiormente. Abbiamo osservato che questo approccio offre dei reali vantaggi pedagogici perché permette agli studenti di:

- imparare il linguaggio e il vocabolario del legame chimico a partire da concetti fisici familiari;
- prendere dimestichezza con le proprietà di un ampio spettro di molecole reali *prima* di spiegarle usando la quantomeccanica;
- fare pratica dell'uso dei concetti e delle equazioni della fisica per descrivere il comportamento di atomi e molecole.

Abbiamo rivisto il capitolo perché sia più efficace nel raggiungere questi obiettivi.

- Il capitolo ora presenta le interazioni attrattive e repulsive fra i nuclei e gli elettroni, e fra gli atomi in una molecola biatomica, mediante vettori a due dimensioni per consentire allo studente di calcolare correttamente la direzione delle forze tra le particelle (Paragrafo 3.3). Viene sottolineato il contributo dell'approccio quantistico per la piena comprensione dei fenomeni fisici coinvolti.
- È stata rinforzata la presentazione del legame covalente polare, sulla base del modello elettrostatico coulombiano per le interazioni tra elettroni e nuclei.
- Il momento di dipolo viene presentato come grandezza vettoriale, con un modulo e una direzione (Paragrafo 3.9.4).

Capitolo 4: Introduzione alla meccanica quantistica

Questo capitolo presenta un'introduzione completa ai concetti e al vocabolario della meccanica quantistica attraverso un'attenta scelta del linguaggio, illustrazioni con dati sperimentali, interpretazioni con il supporto di modelli semplici e l'uso estensivo di rappresentazioni grafiche.

In questa edizione è stata rivista la trattazione della particella nella scatola con esempi (Esempio 4.7 e soluzione dell'Esercizio 37) che mostrano allo studente come usare le soluzioni matematiche per rispondere a domande sulla probabilità di trovare gli elettroni in determinate regioni dello spazio. Si è scelto l'1,3-butadiene come sistema modello. I nuovi argomenti (soprattutto nel Paragrafo 4.6) sono di livello adeguato sia per studenti con una preparazione avanzata nel calcolo algebrico sia per studenti meno preparati, che potranno limitarsi a stimare graficamente le aree sottese dalle curve.

Capitolo 5: Meccanica quantistica e struttura dell'atomo

Questo capitolo fornisce un'introduzione esaustiva agli orbitali atomici dell'idrogeno, agli orbitali di Hartree, al modello a gusci così come è spiegato dagli orbitali di Hartree, e alla relazione tra il modello a gusci e le misure sperimentali come la spettroscopia fotoelettronica e le proprietà periodiche degli atomi.

In questa edizione, dato che gli studenti cominciano a sviluppare la comprensione quantitativa della densità elettronica nei sistemi molecolari quando studiano le funzioni d'onda atomiche, sono stati aggiunti esempi grafici e analitici (Esempio 5.2 e 5.3) per aiutarli a orientarsi nelle coordinate atomiche tridimensionali (si vedano i sottoparagrafi 5.1.2 e 5.1.3). L'Equazione 5.7 riconduce l'integrale nelle tre dimensioni a un integrale a una variabile che lo studente può valutare anche graficamente; in questo modo si vuole facilitare la comprensione dei grafici di $r^2\psi^2$ e r^2R^2 presentati nel capitolo.

Capitolo 6: Meccanica quantistica e struttura molecolare

Il capitolo offre un percorso graduale, a partire da uno sguardo qualitativo al quadro quantistico del legame chimico e alle sue relazioni con la curva dell'energia potenziale delle molecole. La discussione procede attraverso la teoria degli orbitali molecolari (MO), la teoria del legame di valenza (VB), la combinazione dei due approcci (MO e VB) e un confronto finale tra le due teorie. I cambiamenti apportati in questa edizione comprendono:

- Il Paragrafo 6.1 è stato asciugato e migliorato nella pedagogia.
- I grafici e le equazioni usati nel trattamento LCAO-MO (Paragrafo 6.5 e 6.6) sono stati aggiornati con riferimento all'interferenza costruttiva e distruttiva delle funzioni d'onda introdotte nel Capitolo 5. È stata asciugata e rivista la

presentazione della combinazione lineare degli orbitali atomici per dare orbitali ibridi (Paragrafo 6.9).

- È stato perfezionato lo studio delle molecole poliatomiche, con l'aggiunta del legame delocalizzato π in NO_2 , 1,3-butadiene e benzene.
- Il paragrafo di sintesi e confronto tra le teorie LCAO-MO e VB (Paragrafo 6.12) è stato rivisto e asciugato.

Capitolo 7: Il legame nelle molecole organiche

Lo scopo di questo capitolo è di descrivere il legame e la nomenclatura di alcani, alcheni, alchini, dei composti aromatici, degli idrocarburi coniugati e dei principali gruppi funzionali. L'obiettivo principale è di illustrare le teorie del legame, introdotte nel Capitolo 6, con esempi tratti dalla chimica organica che possono essere usati in combinazione con il Capitolo 6. In questa nuova edizione è stata introdotta la nomenclatura IUPAC (a fianco dei nomi tradizionali); i grafici sugli orbitali delocalizzati π sono stati spostati nel Capitolo 6.

Capitolo 8: Il legame nei composti dei metalli di transizione e nei complessi di coordinazione

In questo capitolo è proposta un'introduzione completa al legame nei composti dei metalli di transizione e nei complessi di coordinazione utilizzando la teoria MO e VB così come è stata sviluppata nel Capitolo 6. L'obiettivo è di dimostrare che la teoria MO non è limitata solo alle molecole biatomiche del primo e del secondo periodo ma fornisce il metodo migliore per descrivere il legame nei complessi di coordinazione. Il materiale discusso in questo capitolo propone un'introduzione indipendente alla struttura e al legame in chimica inorganica che dovrebbe fornire una solida preparazione per un corso avanzato di chimica inorganica. In questa nuova edizione sono state perfezionate le figure delle molecole chirali (Paragrafo 8.3.3) e quelle relative alla teoria del campo cristallino (Paragrafo 8.4.2).

Capitolo 9: Lo stato gassoso

In questo capitolo è stata rivista la trattazione della distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari (Paragrafo 9.5.2) per aiutare lo studente a valutare la frazione di molecole con velocità in un dato intervallo e a comprendere perché la velocità di una reazione chimica potrebbe crescere al crescere della temperatura. È stato anche introdotto il concetto di velocità relativa nella presentazione delle collisioni molecolari (Paragrafo 9.7.2) in modo da fornire le basi per derivare (nel Capitolo 18) l'espressione della velocità per una reazione bimolecolare nei termini di un prodotto delle concentrazioni delle due specie reagenti.

Capitolo 10: Solidi, liquidi e transizioni di fase

In questa nuova edizione viene introdotto il trattamento algebrico della compressibilità dei gas e della dilatazione termica (Paragrafo 10.1.2 e 10.1.3).

Capitolo 12: Processi termodinamici e termochimica

La trattazione, in questa edizione come nella precedente, consente al docente di affrontare in modo flessibile gli argomenti classici della termochimica insieme alle applicazioni dirette delle leggi termodinamiche. Gli studenti più capaci possono essere incoraggiati a risolvere i problemi partendo dai principi e derivando le formule richieste di volta in volta.

Capitolo 13: Processi spontanei ed equilibrio termodinamico

Il capitolo presenta una interpretazione molecolare statistica dell'entropia, affiancandola alla tradizionale descrizione macroscopica in termini di trasferimento reversibile del calore. Con le dovute attenzioni, vengono sviluppate le condizioni in cui si può fare affidamento sulla variazione dell'energia libera di Gibbs per valutare la spontaneità di una reazione.

Capitolo 14: Equilibrio chimico

Per consentire una maggiore flessibilità ai docenti, questo capitolo è impostato in modo da consentire l'introduzione della termodinamica sia prima che dopo l'equilibrio. Ciascun argomento è introdotto prima dal punto di vista empirico e poi dal punto di vista termodinamico. I docenti che preferiscono trattare prima la termodinamica possono utilizzare il capitolo così come è scritto, mentre coloro che preferiscono l'approccio empirico, possono saltare i paragrafi appropriati, per tornarvi successivamente, e introdurre i paragrafi sull'equilibrio basati sulla termodinamica dopo aver discusso i fondamenti della termodinamica. Sono forniti dei "segnalibro" in ciascun paragrafo per guidare questi due diversi gruppi di lettori; le opzioni sono indicate con chiarezza. Esempi specifici di questa organizzazione flessibile sono:

- il Paragrafo 14.2 fornisce una discussione completa delle procedure per scrivere la legge empirica di azione di massa per reazioni in fase gas, in soluzione ed eterogenee, con specifici esempi per ciascuna.
- il Paragrafo 14.3 segue le indicazioni termodinamiche per calcolare le costanti di equilibrio dai valori tabulati di energia libera di Gibbs per reazioni in fase gas, in soluzione ed eterogenee, con specifici esempi per ciascuna. Per gli studenti che hanno affrontato i Capitoli 12 e 13, fornisce una succinta derivazione di $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ e la relazione fra Q e K .
- i Paragrafi 14.4 e 14.5 presentano una varietà di calcoli dell'equilibrio basati sulla legge empirica di azione di massa.
- il Paragrafo 14.6 discute la direzione del cambiamento in termini di quoziente della reazione empirica Q , con esempi di reazioni in fase gas, in soluzione ed eterogenee.
- il Paragrafo 14.7 discute la direzione del cambiamento dal punto di vista termodinamico, mettendo in relazione Q con la variazione dell'energia libera di Gibbs e la costante di equilibrio.

Capitolo 15: Equilibri acido-base

Sono stati attentamente rivisti e migliorati gli esempi che illustrano l'interpretazione degli equilibri acido-base a livello molecolare.

Capitolo 17: Elettrochimica

Questo capitolo fornisce un'interpretazione a livello molecolare dei processi elettrochimici a completamento della comune trattazione termodinamica dell'argomento; per quanto ci è noto, questo è il primo caso in cui tale discussione è proposta in un libro di testo per studenti non laureati. Viene introdotta l'idea che un potenziale redox (un'energia libera) può essere associato con il livello energetico di un orbitale; questo permette di utilizzare i diagrammi dei livelli energetici per aiutare gli studenti a visualizzare i processi di trasferimento di elettroni. Questo approccio, inoltre, permette di presentare la forza trainante elettrostatica per i processi elettrochimici e di collegarla con la forza trainante termodinamica. Sono identificate esplicitamente le condizioni nelle quali questa approssimazione è valida (processi di trasferimento elettronico nella sfera esterna, contributo entropico

trascurabile all'energia libera di Gibbs) in modo tale che gli studenti possano utilizzare questa descrizione con sicurezza.

In questa nuova edizione è stata perfezionata e snellita l'introduzione ai potenziali elettrici riferiti all'energia potenziale (Paragrafo 17.1), spostando il materiale essenziale sulla interpretazione molecolare dei processi elettrochimici ai paragrafi successivi del capitolo, per meglio integrare i principi con le applicazioni. È stato eliminato il lungo sottoparagrafo sugli elettrodi di riferimento nel Paragrafo 17.2; i contenuti essenziali sono stati spostati all'inizio dello stesso paragrafo. Il Paragrafo 17.4 sulle applicazioni della elettrochimica molecolare è stato rivisto per migliorare la chiarezza espositiva; è stata inserita la discussione sull'uso dei semiconduttori nelle celle solari per generare H_2 come combustibile.

Capitolo 18: Cinetica chimica

È stata rivista la trattazione della teoria delle collisioni molecolari (Paragrafo 18.6.1) per consentire agli studenti di risolvere alcuni problemi rilevanti di chimica dell'atmosfera, come per esempio la reazione del cloro con il metano. Il concetto di velocità relativa e del fattore di impatto sono sviluppati con nuove figure e semplici esempi (si vedano Esempio 18.9, 18.10 e 18.11); le connessioni con le collisioni molecolari (introdotte nel Capitolo 9) sono consolidate. È stato ampliato il materiale sulla tecnica dei fasci molecolari (Paragrafo 18.6.4). I meccanismi delle reazioni catalizzate da enzimi sono presentati in una scheda di *Collegamento con la biologia*.

Opzioni didattiche

Il testo è strutturato e scritto per offrire ai docenti una notevole flessibilità nella scelta dell'ordine in cui presentare gli argomenti. In questo paragrafo sono suggerite alcune possibilità. In tutti i casi, si raccomanda di cominciare con il Capitolo 1, che fornisce un'introduzione aggiornata alla struttura e alle proprietà dell'atomo e aiuta gli studenti a comprendere come si è giunti a queste conoscenze. I nostri stessi studenti ci dicono che questa introduzione iniziale al metodo scientifico, dopo gli esempi storici, li aiuta nei corsi successivi. Di seguito, si raccomanda di discutere il materiale del Capitolo 2 per garantire una solida base sui metodi di "conteggio" dei chimici, necessari per lo studio dei restanti capitoli. Gli studenti più preparati possono saltare il Capitolo 2, specialmente se sono disponibili strumenti per accertare la loro preparazione.

Trattazione classica del legame prima dell'introduzione alla teoria quantistica

Capitoli 1-6; parte dei Capitoli 7 e 8; Capitoli 9-18

Questa è la sequenza che abbiamo trovato più efficace per due ragioni: 1) introducendo la descrizione classica prima di affrontare la meccanica quantistica aiuta gli studenti a vedere la necessità di comprendere il secondo approccio; 2) li mette in grado di giungere più maturi al loro primo incontro con la teoria dei quanti. Ciò conduce a una comprensione più completa e rapida della teoria quantistica e delle sue applicazioni alla struttura atomica e molecolare. I docenti che desiderano introdurre prima la spettroscopia molecolare, possono semplicemente discutere i Paragrafi 20.1-20.4 (in digitale) immediatamente dopo il Capitolo 6.

Introduzione alla teoria quantistica prima della trattazione del legame

Capitoli 1, 2, 4, 5, 3, 6; parte dei Capitoli 7 e 8; Capitoli 9-18

Questa è la sequenza che riteniamo più appropriata per docenti che preferiscono stabilire un solida preparazione sulla teoria dei quanti prima di discutere il legame ionico e covalente, le formule di Lewis e la teoria VSEPR. I docenti che preferiscono coprire questi argomenti classici sul legame dopo la meccanica quantistica, ma prima delle teorie MO e VB, dovrebbero discutere il Capitolo 3 prima del Capitolo 6. Coloro che volessero presentare l'intera trattazione dei quanti, e quindi la descrizione classica come caso limite, dovrebbero svolgere il Capitolo 3 dopo il Capitolo 6. Per entrambe queste sequenze si raccomanda di includere il Paragrafo 3.3 (forza ed energia potenziale negli atomi) prima del Capitolo 4 al fine di presentare agli studenti il modello planetario dell'atomo di Rutherford sotto un profilo fisico in preparazione della teoria dei quanti. I docenti che desiderano introdurre prima la spettroscopia molecolare possono semplicemente trattare i Paragrafi 20.1-20.4 (in digitale) immediatamente dopo il Capitolo 6.

Approccio tradizionale "dal macro al micro"

Capitoli 1, 2, 9-18, 3-8

Questa sequenza prevede la trattazione per intero della descrizione macroscopica dei fenomeni chimici, per poi interpretarli in termini di struttura molecolare. I docenti possono scegliere l'uno o l'altro degli approcci allo studio del legame suggeriti in precedenza per l'ordine dei Capitoli 3-6 ad uno stadio più avanzato del corso. Questa sequenza rappresenta una forma piuttosto pura dell'approccio "dal macro al micro" adottato nelle prime edizioni. Alternativamente, i docenti possono discutere il Capitolo 3 tra il Capitolo 2 e il Capitolo 9. Questo approccio ha il vantaggio di offrire delle basi solide sulla struttura – e una discussione completa della nomenclatura chimica – come fondamento per le descrizioni macroscopiche, lasciando la discussione della teoria quantistica del legame per una fase successiva del corso.

La termodinamica prima dell'equilibrio chimico

Capitoli 12-17

Questa è la sequenza che riteniamo più efficace. Se gli studenti acquisiscono prima una buona conoscenza delle basi fisiche dell'equilibrio, cominciano anche ad organizzare i concetti e gli andamenti dell'equilibrio chimico attorno alla struttura molecolare. Lo stato di equilibrio è determinato dalle variazioni di entropia e di energia di legame associati con ciascuna reazione chimica.

Equilibrio chimico empirico prima della termodinamica

Capitolo 14 (eccetto i Paragrafi 14.3 e 14.7); Capitoli 15, 16, 12, 13; Paragrafi 14.3 e 14.7; Capitolo 17

Per fornire le basi per l'attività di laboratorio, alcuni docenti potrebbero decidere di presentare prima l'equilibrio chimico in un modo più empirico, e successivamente di introdurre la termodinamica. Il Capitolo 14 è chiaramente marcato con "segnalibro" per rendere più agevole questa sequenza.

Aspetti generali della flessibilità

Certi argomenti possono essere omessi senza perdita di continuità. Per esempio, un corso guidato dai principi può coprire interamente i primi 20 capitoli e quindi selezionare uno o più argomenti specifici negli ultimi capitoli come approfondimento. Un corso con un orientamento più descrittivo può omettere i paragrafi intitolati *Un approfondimento* che sono concettualmente e matematicamente più avanzati rispetto agli altri paragrafi e coprire gli ultimi tre capitoli (in digitale) in modo più sistematico.

Caratteristiche del testo

Livello matematico

Questo libro presuppone che gli studenti posseggano, dalle scuole superiori, una solida preparazione in algebra e geometria analitica. I concetti di pendenza e area sono introdotti nei contesti fisici e chimici in cui emergono, e le notazioni del calcolo differenziale e integrale sono utilizzate solamente quando necessarie. Il testo fornisce gli strumenti utili per la comprensione dei metodi matematici. Questi, infatti, sono introdotti quando richiesti per un'applicazione e nell'Appendice C è proposta un'introduzione (o ripasso) più esaustiva dei concetti necessari.

Le equazioni chiave sono evidenziate in colore e numerate sul lato destro della colonna di testo. Gli studenti dovrebbero fare pratica utilizzandole per i calcoli chimici. Molte di queste equazioni evidenziate appaiono di nuovo in un paragrafo speciale alla fine di ciascun capitolo. Altre equazioni, così come i passaggi matematici nelle derivazioni intermedie, sono meno essenziali e non sono evidenziate..

Grafica aggiornata e nuove illustrazioni e fotografie

Questa nuova edizione presenta una grafica moderna, i cui elementi sono stati accuratamente organizzati per ottenere la massima chiarezza, e la cui estetica è stata scelta per soddisfare gli studenti di oggi, che in genere preferiscono un approccio visuale. Abbiamo selezionato fotografie e illustrazioni per espandere e chiarire i concetti proposti nel testo. Tutte le rappresentazioni di orbitali atomici e molecolari, della densità di carica, e le mappe dell'energia potenziale elettrostatica sono state generate appositamente per questo testo. Gli orbitali e le densità di carica sono state calcolate da Hatem Helal (Università di Cambridge, UK) nel Material Simulation Center presso il California Institute of Technology, diretto dal Professor William A. Goddard III. La Dott.ssa Kelly Gaither (direttore del gruppo di visualizzazione ed analisi dei dati del Texas Advanced Computing Center) ha realizzato le immagini utilizzando i programmi più aggiornati presso il Scientific Visualization Laboratory dell'Università del Texas, Austin. I colori, gli effetti di luce, gli angoli visivi sono stati scelti per rendere gli oggetti tridimensionali con la massima chiarezza e per fornire informazioni chimiche. In molti casi, grafici di contorno quantitativi accompagnano le isosuperfici tridimensionali che rappresentano gli orbitali per aiutare gli studenti a comprendere come l'aspetto delle isosuperfici dipenda dalla scelta fatta dai ricercatori e come tali isosuperfici non siano né uniche né definitive.

Esempi svolti

Questo testo include esempi svolti che illustrano i metodi di risoluzione applicati ai problemi chimici. Gli esempi sono inseriti immediatamente dopo la presentazione dei principi corrispondenti e in ciascun box sono riportati i riferimenti a problemi analoghi di fine capitolo.

Approfondimenti

I paragrafi intitolati *Un approfondimento* forniscono agli studenti una discussione delle origini fisiche del comportamento chimico. Il materiale che essi presentano è talvolta più avanzato sotto il profilo matematico rispetto al testo principale del libro. Il materiale fornito in questi paragrafi permette ai docenti di definire più liberamente ampiezza e profondità del corso per raggiungere obiettivi specifici.

Parole chiave

Le parole chiave sono presentate in grassetto la prima volta che sono utilizzate. Nel Glossario/Indice, inoltre, sono fornite le definizioni per la maggior parte di questi termini, per una rapida consultazione.

Le schede "Collegamento con..."

Sono stati realizzati dei nuovi inserti per fornire "Connessioni con..." altre branche della scienza, dell'ingegneria e della medicina. Combinati con l'interdisciplinarietà degli Esercizi riepilogativi che da tempo contraddistinguono questo testo, questi inserti discutono una ricca serie di esempi di applicazioni dei principi della chimica.

Riassunto del capitolo

In fondo a ogni capitolo è proposto un riassunto che ripercorre i temi principali del capitolo con un approccio retrospettivo. Questo completa il passaggio introduttivo all'inizio del capitolo con il risultato di metterne in evidenza l'importanza. Il riassunto è il primo di quattro elementi di fine capitolo che rappresentano un insieme completo di strumenti per organizzare, studiare e valutare le competenze sui contenuti del capitolo.

Problema di riepilogo

Alla fine di ciascun capitolo è presentato un problema di riepilogo, una caratteristica distintiva di questo corso fin dagli inizi, che concentra l'attenzione su un problema di interesse chimico e utilizza gli argomenti presentati nel capitolo per risolverlo. La risoluzione fornisce uno strumento utile per il ripasso e aiuta gli studenti ad applicare i principi, prepara randoli a risolvere i problemi che seguiranno.

Concetti e abilità acquisite

Ogni capitolo si conclude con un elenco dei concetti e delle abilità acquisite in ciascun paragrafo del capitolo con lo scopo di agevolare il ripasso degli studenti. Nell'elenco sono inclusi i riferimenti ai paragrafi in cui l'argomento è stato trattato, una sintesi dei contenuti essenziali, le equazioni chiave per ciascun argomento, i riferimenti agli esercizi di fine capitolo che permettono di verificare la padronanza acquisita. Per i nostri studenti questi elementi sono di grande aiuto per l'autovalutazione e il ripasso.

Gli esercizi

Gli esercizi sono raggruppati in tre categorie. Le risposte ai problemi con numero dispari (in colore rosso) che fanno parte di "esercizi accoppiati" sono riportate nell'Appendice G; questi esercizi permettono agli studenti di verificare la risposta al primo problema prima di affrontare il secondo. Gli *Altri esercizi*, che non sono

organizzati in coppie, illustrano ulteriori applicazioni dei principi sviluppati nel capitolo. Gli *Esercizi di riepilogo* integrano il materiale del capitolo con argomenti presentati precedentemente nel testo. Sono stati aggiunti ulteriori problemi difficili in tutte le categorie, identificati con un asterisco.

Appendici

Le Appendici A, B, e C sono importanti dal punto vista didattico. L'Appendice A presenta l'errore sperimentale e la notazione scientifica. L'Appendice B presenta il Sistema Internazionale (SI) di unità di misura impiegato in tutto il testo e descrive i metodi usati per convertire le unità. L'Appendice B fornisce, inoltre, un breve riassunto di alcune nozioni basilari della fisica, che possono essere particolarmente utili agli studenti per comprendere i concetti introdotti nei Capitoli 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 17 e 18. L'Appendice C fornisce un ripasso di matematica per la chimica generale. Le Appendici D, E ed F sono elenchi di dati termodinamici, elettrochimici e fisici.

Indice/Glossario

L'Indice/Glossario in fondo al libro fornisce brevi definizioni dei termini chiave e il rimando alle pagine in cui essi appaiono.

Supporto per i docenti

I docenti che utilizzano il testo a scopo didattico possono scaricare dal sito www.edises.it, previa registrazione all'area docenti, le immagini del libro in formato PowerPoint.

David W. Oxtoby

David W. Oxtoby è diventato il nono Presidente del Pomona College di Claremont, in California, il 1 luglio 2003. Chimico di fama internazionale, in precedenza è stato preside di Scienze fisiche presso l'Università di Chicago. Al Pomona College svolge al contempo il ruolo di Presidente e di Professore di Chimica. Prima di trasferirsi al Pomona, è stato associato all'Università di Chicago per quasi tre decenni, con brevi interludi come *visiting professor* presso l'Università di Parigi, l'Università di Bristol, in UK, e l'Università di Sidney, in Australia. Oxtoby è membro dell'American Physical Society, dell'American Chemical Society e dell'American Association for the Advancement of Science. Dopo aver conseguito il B.A., *summa cum laude*, presso l'Università di Harvard, si è trasferito all'Università della California, a Berkeley, dove ha conseguito il PhD. Come ricercatore, è autore o coautore di più di 165 pubblicazioni su argomenti quali la diffusione della luce, la dinamica delle reazioni chimiche e le transizioni di fase. Oltre ad essere coautore del presente testo, *Principles of Modern Chemistry*, e del volume *Chemistry: Science of Change*, ha ricevuto borse di studio dalle fondazioni Guggenheim, von Humboldt, Dreyfus, Sloan, Danforth, e dalla National Science Foundation.

H.P. Gillis

H.P. Gills svolge attività di ricerca sperimentale nell'ambito della chimica-fisica dei materiali elettronici, con particolare attenzione per i fenomeni che interessano superfici ed interfacce solide. Il Dr. Gillis ha conseguito il B.S. in chimica e fisica presso l'Università dello stato della Louisiana e il PhD in chimica-fisica presso l'Università di Chicago. Dopo un post-dottorato di ricerca all'Università della California, a Los Angeles, e 10 anni come parte dello staff tecnico degli Hughes Research Laboratories a Malibu, in California, si è trasferito alla facoltà del Georgia Institute of Technology e quindi all'Università di California di Los Angeles dove è ora, in qualità di Professore associato di scienza ed ingegneria dei materiali. Ha insegnato in corsi di chimica generale, chimica fisica, meccanica quantistica, scienza delle superfici e scienza dei materiali presso la Georgia Tech e la UCLA.

Laurie J. Butler

Laurie J. Butler utilizza tecniche spettroscopiche laser, abbinata con la modellistica computazionale, nei suoi studi sulle dinamiche di reazione degli intermedi radicalici e delle molecole elettronicamente eccitate. Ha ricevuto il suo BS in chimica al MIT e il suo PhD in chimica fisica a Berkeley (con la supervisione del premio Nobel Y.T. Lee). Dopo un breve post-dottorato all'Università di Madison, Wisconsin, è diventata un membro accademico dell'Università di Chicago. Membro della American Chemical Society e della American Physical Society, è coautore di oltre cento articoli scientifici. Insegna il corso introduttivo di chimica e il corso di chimica fisica ai brillanti studenti di Chicago, incarichi per i quali ha ricevuto il premio Quantrell per l'insegnamento; è anche docente di corsi di quantomeccanica e di dinamica delle reazioni.

7

CAPITOLO

Il legame nelle molecole organiche

7.1 Raffinazione del petrolio e idrocarburi

7.2 Alcani

7.3 Alcheni e alchini

7.4 Idrocarburi aromatici

7.5 Fullereni

7.6 Gruppi funzionali e reazioni organiche

Connessione con la biologia:

Gruppi funzionali nelle proteine

7.7 Pesticidi e farmaci



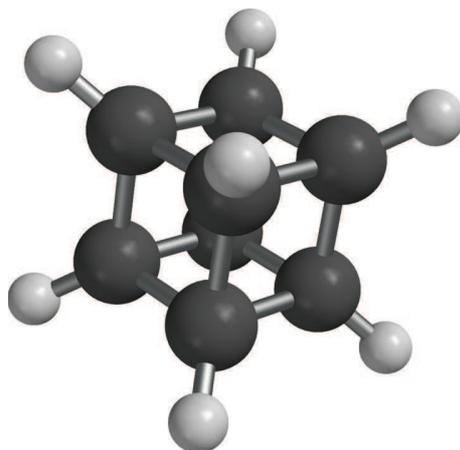
Royalty-free/CORBIS

Una torre di raffinazione del petrolio.

Il carbonio (C), per la sua capacità di formare un gran numero di composti e per la varietà delle loro strutture, è unico tra gli elementi. Esistono migliaia di idrocarburi (composti che contengono solo idrogeno e carbonio) che contengono legami singoli, doppi e tripli disposti a formare catene, anelli, strutture ramificate e strutture a gabbia (Figura 7.1). Al contrario, idrogeno ed ossigeno formano solo due composti stabili, l'acqua e il perossido di idrogeno, ed esistono solo sei composti stabili che contengono soltanto azoto e ossigeno.

La singolarità del carbonio è connessa alla sua posizione nel sistema periodico. Appartenendo al secondo periodo, il carbonio presenta atomi relativamente piccoli, e perciò è in grado di formare facilmente legami doppi e tripli, che sono invece molto rari nei composti di elementi con uguale configurazione elettronica esterna, come il silicio. Quale elemento del gruppo IVA, il carbonio può formare quattro legami, più di ogni altro elemento del secondo periodo; questa caratteristica, unita alla varietà delle relative geometrie (lineare, trigonale planare e

FIGURA 7.1 Un semplice e non comune idrocarburo è il cubano (C_8H_8), nel quale gli otto atomi di carbonio sono collocati ai vertici di un cubo. Recentemente è stato sintetizzato un derivato in cui tutti gli otto atomi di idrogeno sono sostituiti da gruppi $-NO_2$.



tetraedrica), produce un'enorme varietà di possibili strutture. Infine, essendo un elemento di media elettronegatività, il carbonio forma composti covalenti sia con elementi relativamente elettronegativi, come l'ossigeno, l'azoto e gli alogeni, sia con elementi relativamente elettropositivi, come l'idrogeno e i metalli pesanti mercurio e piombo.

Lo studio dei composti del carbonio costituisce la disciplina tradizionalmente chiamata **chimica organica**, benché la chimica del carbonio sia strettamente connessa a quella degli elementi inorganici e alla biochimica. Questo capitolo si fonda sui principi generali del legame covalente nei composti del carbonio, presentati nel Capitolo 6. La relazione tra struttura molecolare e proprietà delle sostanze organiche viene qui illustrata esaminando la composizione, la raffinazione e i trattamenti chimici del petrolio, la materia prima per la produzione degli idrocarburi e dei loro derivati. Il capitolo continua con un'introduzione sui tipi di composti che si ottengono quando elementi come il cloro, l'ossigeno e l'azoto si combinano con il carbonio e l'idrogeno. Il capitolo si conclude con una breve introduzione di alcune molecole organiche importanti in agricoltura ed in medicina.

7.1 Raffinazione del petrolio e idrocarburi

Quando il primo pozzo di petrolio fu perforato nel 1859 vicino a Titusville, Pennsylvania, non si potevano prevedere gli effetti dello sfruttamento di questa risorsa sulla vita di tutti i giorni. Oggi, il petrolio e le industrie petrolchimiche interessano il mondo intero ed influenzano quasi ogni aspetto della nostra vita quotidiana. Nei primi anni del XX secolo, lo sviluppo dell'automobile, alimentata da benzina a basso costo ottenuta dal petrolio, cambiò radicalmente lo stile di vita di molta gente. L'uso successivo della benzina e dell'olio combustibile per il funzionamento di treni ed aeroplani, trattori e mietitrebbie, pompe e refrigeratori, trasformò il lavoro, l'agricoltura e l'industria. Il gas naturale e l'olio combustibile riscaldano la maggior parte delle case negli Stati Uniti. Infine, la crescita spettacolare dell'industria petrolchimica a partire dal 1945 ha portato all'introduzione di innumerevoli nuovi prodotti, che vanno dai farmaci alle materie plastiche ed alle fibre sintetiche. Più della metà dei composti chimici prodotti su vasta scala si sintetizzano dalla materia prima petrolio.

Sul XXI secolo e sui secoli a venire si addensano fosche nubi in merito alle prospettive di continuare a disporre di petrolio e di prodotti petrolchimici a basso costo. Molti pozzi si sono infatti esauriti ed il petrolio rimasto è relativamente difficile e costoso da estrarre. Il petrolio non si forma facilmente. Esso ha avuto origine dall'accumulo e decomposizione di materiale organico (di origine animale o vegetale) in sedimenti marini poveri d'ossigeno. In seguito, il petrolio si è infiltrato nelle rocce arenarie porose dalle quali oggi viene estratto. Negli ultimi cento anni abbiamo consumato una significativa frazione del petrolio accumulato sulla

Terra nel corso di alcuni milioni di anni. L'imperativo per il futuro è risparmiare le restanti riserve per quegli usi che dispongono di pochi sostituti (come la produzione di sostanze chimiche di specialità), cercando nel contempo di trovare altre fonti di calore e d'energia.

Sebbene nel petrolio grezzo si trovino piccole quantità di composti contenenti ossigeno, azoto e zolfo, i suoi maggiori costituenti sono gli **idrocarburi** – composti costituiti solo da carbonio e idrogeno. La separazione di singoli idrocarburi dalle complesse miscele contenute nel petrolio è un processo industriale di fondamentale importanza. Inoltre, esso rappresenta un'affascinante storia che illustra come la struttura delle molecole sia in grado di determinare le proprietà delle sostanze e quindi il loro comportamento in particolari processi. I successivi tre paragrafi presentano una breve introduzione di questa storia, mettendo in evidenza le correlazioni tra struttura e proprietà.

7.2 Alcani

TABELLA 7.1

Alcani a catena lineare

Nome	Formula
Metano	CH ₄
Etano	C ₂ H ₆
Propano	C ₃ H ₈
Butano	C ₄ H ₁₀
Pentano	C ₅ H ₁₂
Esano	C ₆ H ₁₄
Eptano	C ₇ H ₁₆
Ottano	C ₈ H ₁₈
Nonano	C ₉ H ₂₀
Decano	C ₁₀ H ₂₂
Undecano	C ₁₁ H ₂₄
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆
Tridecano	C ₁₃ H ₂₈
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀
Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
.	.
.	.
.	.
Triacotano	C ₃₀ H ₆₂

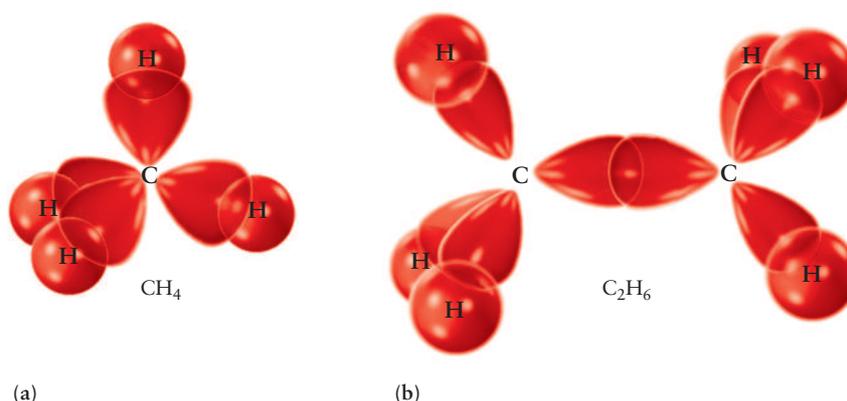
7.2.1 Alcani a catena lineare

Gli idrocarburi più abbondanti del petrolio sono gli **alcani a catena lineare** (anche detti normal-alcani o *n*-alcani) costituiti da catene di atomi di carbonio legati da legami singoli, con un numero di atomi di idrogeno per ogni atomo di carbonio tale da raggiungere il numero massimo di quattro legami. Questi alcani hanno formula generale C_{*n*}H_{2*n*+2}; in Tabella 7.1 si riportano i nomi e le formule dei primi alcani della serie. I terminali delle molecole sono costituiti da gruppi metilici (–CH₃), con in mezzo gruppi metilenici (–CH₂–). Possiamo scrivere il pentano (C₅H₁₂) come CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃ per indicare la struttura più esplicitamente o, in modo abbreviato, CH₃(CH₂)₃CH₃.

Il modello del legame di valenza (VB) spiega il legame nei normal-alcani tramite l'ibridizzazione degli orbitali descritta nel Paragrafo 6.8. L'atomo di carbonio nel metano ha quattro orbitali ibridizzati *sp*³, che si sovrappongono con gli orbitali 1s dell'idrogeno per formare quattro legami σ che sono orientati verso i vertici di un tetraedro con l'atomo di carbonio al suo centro. Questi orbitali sono rappresentati nelle Figure 6.39 e 6.40; la molecola del metano è riportata in Figura 7.2a. I legami nell'etano sono anch'essi descritti dall'ibridizzazione *sp*³. Un orbitale ibrido di ciascun atomo di carbonio si sovrappone all'orbitale ibrido dell'altro per formare il legame C–C. I rimanenti tre orbitali ibridi di ciascun carbonio si sovrappongono con gli orbitali 1s dell'idrogeno per formare tre legami σ . La Figura 7.2b mostra la molecola di etano.

Lo stesso schema di legame si applica agli alcani a catena lineare più lunga. Due degli orbitali ibridi *sp*³ di ciascun atomo di carbonio si sovrappongono a quelli degli atomi adiacenti per formare la struttura della catena carboniosa, mentre i due orbitali restanti formano due legami con gli atomi di idrogeno. Le vibrazioni molecolari influenzano poco le lunghezze di legame, invece la rotazione

FIGURA 7.2 La formazione di legami negli alcani coinvolge orbitali ibridizzati *sp*³ sul carbonio. (a) Metano. (b) Etano. Gli orbitali qui mostrati sono le tipiche rappresentazioni usate dai chimici organici per descrivere il legame nelle molecole organiche. La Figura 6.40 confronta queste forme con quelle effettive degli orbitali ibridizzati. (Per chiarezza, il lobo più piccolo, negativo (blu) di ogni orbitale ibrido non viene mostrato).



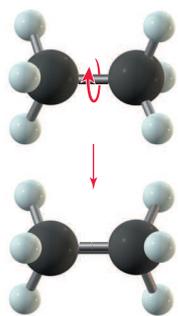


FIGURA 7.3 I due gruppi —CH_3 nell'etano ruotano facilmente attorno al legame che li unisce.

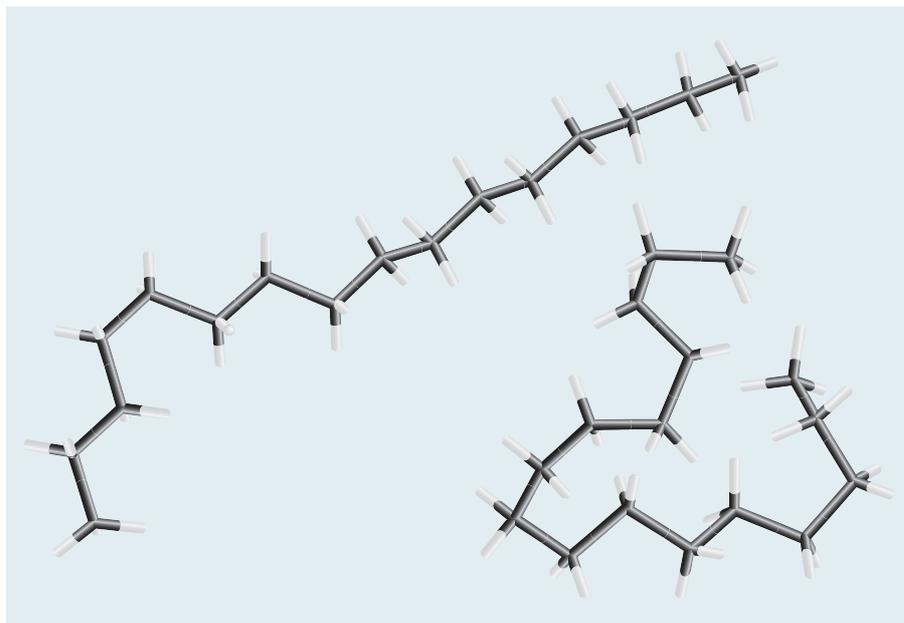


FIGURA 7.4 Due delle molte conformazioni possibili dell'alcane $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Gli atomi di carbonio non sono mostrati esplicitamente, ma si trovano alle intersezioni dei segmenti neri. Gli atomi di idrogeno sono alle estremità bianche. L'eliminazione delle sfere rappresentative degli atomi in questi modelli tubulari (o di Dreiding) consente una comprensione più chiara delle conformazioni.

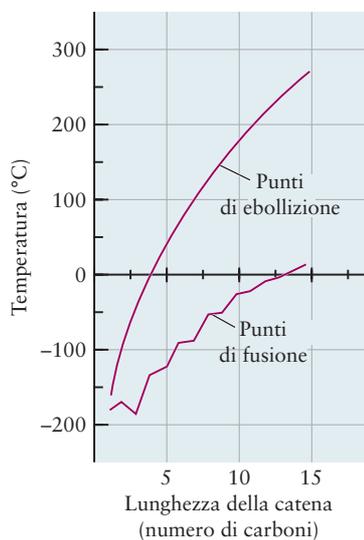


FIGURA 7.5 I punti di fusione e di ebollizione degli alcani a catena lineare aumentano con la lunghezza n della catena. Notare l'alternanza dei punti di fusione: gli alcani con numero n dispari di atomi di carbonio tendono ad avere punti di fusione più bassi, poiché incontrano maggiore difficoltà ad impacchettarsi nel reticolo cristallino.

interna attorno al legame semplice C—C avviene molto facilmente (Figura 7.3). Così, una molecola di idrocarburo in fase gassosa o liquida cambia continuamente la sua conformazione che, per lunghe catene idrocarburiche, può spaziare da molecole piuttosto lineari, come spaghetti, a forme più compatte, come gomitoli. Il termine *catena lineare* si riferisce soltanto al modo in cui ogni atomo di carbonio è legato al successivo in sequenza, ma non significa che gli atomi di carbonio siano posizionati lungo una linea retta. Una molecola di alcane con un numero di atomi di carbonio da 10 a 20 ha un aspetto molto diverso quando è nella forma “raggomitolata” rispetto a quando i suoi legami sono estesi per dare una molecola “srotolata” (Figura 7.4). A temperatura ambiente si ha una rapida interconversione tra queste due conformazioni estreme e tutte le altre intermedie.

La Figura 7.5 riporta i punti di fusione e di ebollizione degli alcani a catena lineare; entrambi aumentano con il numero di atomi di carbonio, e perciò con la massa molecolare. Questa è una conseguenza dell'aumento delle *forze di dispersione* tra molecole (si veda discussione nel Paragrafo 10.2). Metano, etano, propano e butano, a temperatura ambiente, sono tutti allo stato gassoso, mentre gli idrocarburi che li seguono nella serie sono allo stato liquido. Gli alcani con un numero di atomi di carbonio superiore a circa 17 ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$) sono, a 20°C , solidi di consistenza cerosa, con punti di fusione che aumentano all'aumentare del numero di atomi di carbonio. La cera di paraffina, un solido a bassa temperatura di fusione, è una miscela di alcani con un numero di atomi di carbonio compreso tra 20 e 30. Il petrolato (gelatina di petrolio o vaselina) è un'altra miscela che a temperatura ambiente è semisolida.

Una miscela di idrocarburi, quale il petrolio, non bolle ad una temperatura ben definita. Invece, quando si scalda tale miscela, evaporano prima i composti con punto di ebollizione più basso (i più volatili) e al crescere della temperatura aumenta la quantità del materiale che passa in fase vapore. L'esistenza di un intervallo di punti di ebollizione permette di separare per distillazione i componenti di una miscela (si veda la discussione al Paragrafo 11.6). Le prime distillazioni del petrolio si realizzavano con un semplice processo discontinuo: il petrolio greggio veniva riscaldato in un distillatore, le frazioni volatili venivano rimosse alla sommità del distillatore e condensate come benzina, quindi il distillatore veniva pulito

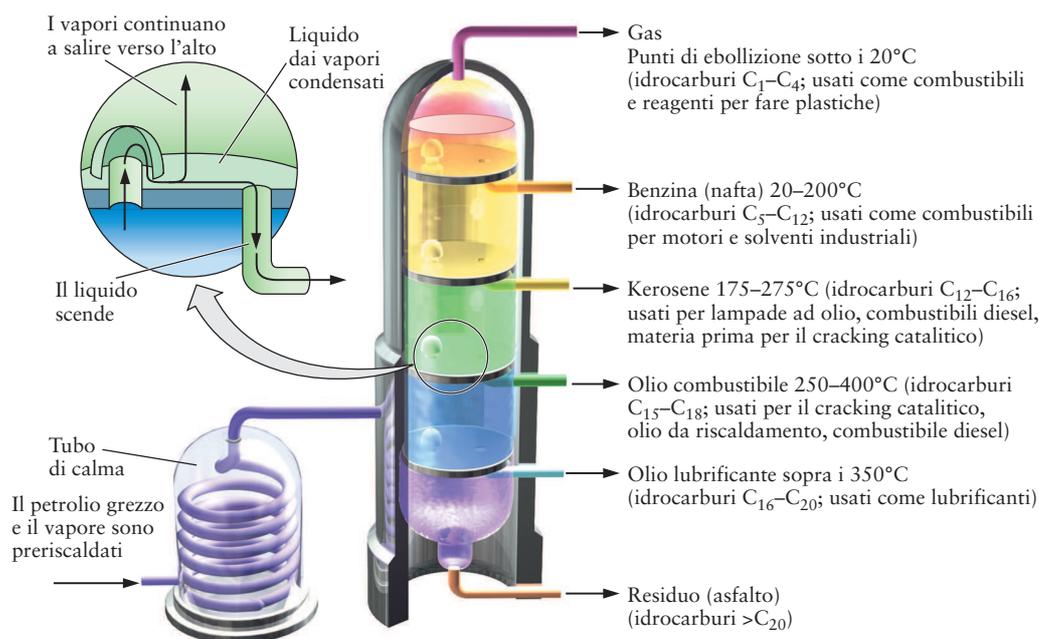


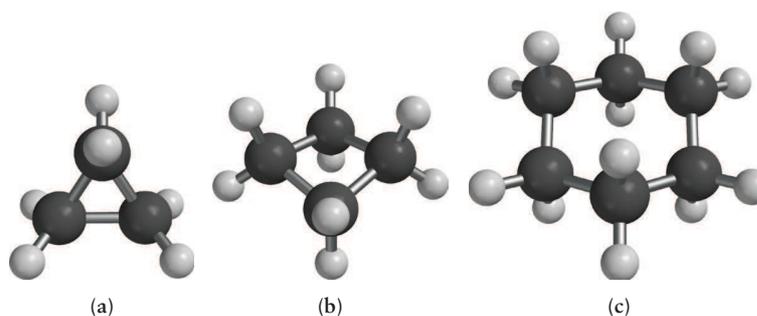
FIGURA 7.6 Nella distillazione del petrolio, la frazione di idrocarburi più leggera, la più volatile, viene prelevata dalla parte superiore della colonna, quella più pesante dalla parte inferiore.

per accogliere un'altra carica. Le moderne raffinerie petrolifere utilizzano metodi di distillazione molto più elaborati ed efficienti, che prevedono di caricare in continuo il greggio e di raccogliere le frazioni di differente volatilità a varie altezze della colonna di distillazione (Figura 7.6). Per risparmiare sui costi energetici, si utilizzano scambiatori di calore per recuperare il calore di condensazione dei prodotti liquidi.

La distillazione permette di separare gli idrocarburi grazie ai diversi punti di ebollizione, e perciò in base alle masse molecolari. Una miscela di gas fuoriesce dalla sommità della colonna di distillazione; tale miscela è simile al gas naturale che si raccoglie nelle cavità delle rocce sopra i depositi di petrolio. Questa miscela contiene etano, propano, butano, che possono essere ulteriormente separati ridisciogliendoli in un solvente liquido quale l'esano. La miscela di gas residuo, ricca di metano, è usata per sintesi chimiche o inviata tramite gasdotto come combustibile per uso domestico. I gas solubilizzati in esano possono essere separati tramite ridistillazione; dopo di che si possono usare come materie prime nei processi chimici. Il propano e il butano vengono liquefatti in bombole per compressione e venduti come gas di petrolio liquefatto, che viene utilizzato come carburante nelle zone dove il gas naturale non è disponibile tramite gasdotti. Dopo la frazione gassosa, quella che successivamente fuoriesce dalla colonna di distillazione è la nafta, utilizzata principalmente nella produzione della benzina. Le ulteriori frazioni, di masse molecolari progressivamente superiori, sono utilizzate come combustibili per aeroplani a reazione e motori diesel e quali oli combustibili e oli lubrificanti per macchine. La frazione pesante e non volatile che rimane sul fondo dell'impianto di distillazione è pece, o asfalto, utilizzata per l'impermeabilizzazione dei tetti e la pavimentazione.

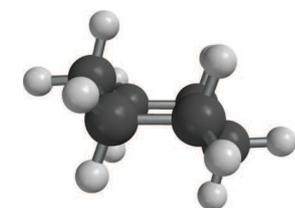
7.2.2 Cicloalcani

Nel petrolio sono presenti, oltre agli alcani a catena lineare, anche i cicloalcani. Un **cicloalcano** è costituito da almeno una catena di atomi di carbonio con le estremità unite a formare un anello chiuso. Per costruire questo ulteriore legame C—C si debbono eliminare due atomi di idrogeno; quindi, la formula generale dei cicloalcani con un solo anello è C_nH_{2n} (Figura 7.7). I cicloalcani vengono denominati aggiungendo il prefisso *ciclo-* al nome dell'alcano a catena lineare che

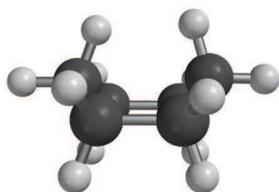
FIGURA 7.7 Tre idrocarburi ciclici.(a) Ciclopropano, C_3H_6 . (b) Ciclobutano, C_4H_8 . (c) Cicloesano, C_6H_{12} .

ha lo stesso numero di atomi di carbonio del composto ciclico. Gli atomi di carbonio presenti nei cicloalcani sono ibridizzati sp^3 , come negli alcani a catena lineare. Ma, la coesistenza dell'angolo tetraedrico di 109.5° dell'ibrido sp^3 con il vincolo costituito dalla struttura ciclica porta a due nuove interessanti caratteristiche strutturali, che introducono nei cicloalcani un'energia di tensione ed influenzano la stabilità delle loro conformazioni.

Dall'esame di modelli molecolari si vede facilmente che per il cicloesano si possono formare due distinte conformazioni quando ciascun atomo di carbonio conserva l'angolo tetraedrico. Queste due conformazioni sono chiamate **a barca** e **a sedia**, poiché la loro forma strutturale ricorda questi due oggetti (Figura 7.8). La conformazione a sedia ha quattro atomi di carbonio in un piano, con gli altri due atomi di carbonio uno sopra e l'altro sotto questo piano, posizionati sui lati opposti della molecola. La conformazione a barca ha anch'essa quattro atomi di carbonio sullo stesso piano, ma entrambi i rimanenti atomi si trovano al di sopra di questo piano. A temperatura ambiente coesistono entrambe le conformazioni, che si interconvertono rapidamente tramite una sequenza di rotazioni attorno ai legami singoli (si veda Figura 7.3). La conformazione a sedia è significativamente più stabile della conformazione a barca, nella quale gli atomi di idrogeno possono trovarsi eccessivamente vicini e interferire l'uno con l'altro. Quando atomi che non sono legati gli uni agli altri vengono a trovarsi sufficientemente vicini nello spazio da subire un'interazione repulsiva, l'aumento di energia potenziale conseguente fa diminuire la stabilità della molecola. Tali interazioni sono chiamate *tensioni steriche* e giocano un ruolo significativo nel determinare la struttura delle molecole poliatomiche. Quando gli atomi di idrogeno nel cicloesano sono sostituiti da gruppi più grandi, questi effetti possono addirittura impedire l'interconversione tra la conformazione a barca e quella a sedia. Questo effetto è visibile in molte grosse molecole di importanza biologica, dove l'anello del cicloesano è un'importante unità strutturale, bloccata in una delle sue conformazioni.



(a)



(b)

FIGURA 7.8 Le conformazioni del cicloesano: (a) sedia, (b) barca.

Consideriamo l'ipotesi che il cicloesano possa avere una struttura esagonale planare. Allora ciascun angolo di legame $C-C-C$ dovrebbe essere di 120° , con una deviazione di 10.5° dal valore tetraedrico. Questa deviazione fa aumentare l'energia potenziale del legame al di sopra del suo valore in condizioni di equilibrio stabile (comprensibile qualitativamente usando la VSEPR; si veda Paragrafo 3.11) e l'energia di **tensione angolare** che ne risulta diminuisce la stabilità della molecola. Il cicloesano minimizza questo effetto per mezzo di rotazioni attorno ai legami singoli. Le geometrie delle molecole organiche derivano dalla minimizzazione dell'ingombro totale, bilanciando i contributi opposti delle tensioni angolare e sterica. I cicloalcani più piccoli, denominati ciclopropano e ciclobutano, hanno una ridottissima libertà di rotazione attorno ai legami singoli. Conseguentemente, gli anelli di atomi di carbonio sono in forte tensione poiché l'angolo di legame $C-C-C$ è di 60° in (C_3H_6) o di 90° in (C_4H_8), valori molto inferiori all'angolo normale tetraedrico di 109.5° . Pertanto, tali composti sono più reattivi dei cicloalcani con un maggior numero di atomi di carbonio e dei loro omologhi a catena lineare, propano e butano.

7.2.3 Alcani a catena ramificata e isomeria

Gli **alcani a catena ramificata** sono idrocarburi che contengono solo legami semplici $C-C$ e $C-H$, ma in cui gli atomi di carbonio non sono più organizzati in

I gruppi metilici sono legati agli atomi di carbonio 2 e 4 e un gruppo etile è legato all'atomo 4. Il nome è quindi 4-etil-2,4-dimetilesano. Da notare che, se si fosse iniziata la numerazione da destra, il primo gruppo metilico si sarebbe presentato nella

posizione 3, numericamente più alta. Questo è il motivo per cui si preferisce iniziare la numerazione da sinistra.

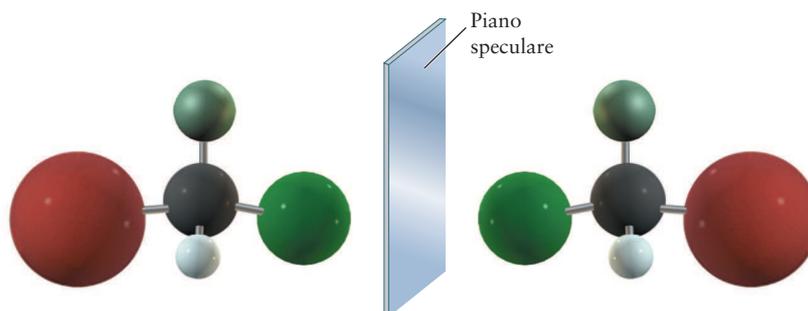
Esercizi analoghi: 7, 8, 9, 10, 11, 12

Un secondo tipo di isomeria caratteristico delle molecole organiche è l'**isomeria ottica** o **chiralità**. Un atomo di carbonio che forma legami singoli con quattro atomi o gruppi di atomi differenti può esistere in due forme che sono l'immagine speculare l'una dell'altra, e che non sono reciprocamente interconvertibili senza rottura e riformazione di legami (Figura 7.10). Se una miscela delle due forme viene separata nei due isomeri ottici, essi ruotano il piano della luce polarizzata in direzioni diverse, per cui si dice che queste molecole sono "otticamente attive". Sebbene gli isomeri ottici di una stessa coppia abbiano proprietà fisiche identiche, le loro proprietà chimiche possono differire quando si trovano ad interagire con altre molecole otticamente attive. Come vedremo nel Paragrafo 23.4, le proteine ed altre biomolecole sono otticamente attive. Un obiettivo della ricerca farmaceutica è quello di preparare particolari isomeri ottici di composti del carbonio per uso farmacologico. In molti casi un isomero ottico è efficace, mentre l'altro è inefficace o addirittura pericoloso.

La combustione della benzina in un motore è influenzata dalla percentuale di alcani a catena ramificata in essa presente. La benzina composta interamente da alcani a catena lineare dà una combustione molto irregolare, causando il fenomeno del "battito in testa", che può danneggiare il motore. Miscele più ricche di idrocarburi a catena ramificata e di cicloalcani bruciano con minor detonazione. La regolarità di una combustione è valutata quantitativamente tramite il **numero di ottano** della benzina, che venne definito nel 1927 scegliendo come riferimento un composto che dà alta detonazione ed un altro che ne produce poca o niente. Il 2,2,4-trimetilpentano puro (comunemente noto come isoottano) brucia in maniera molto regolare e ad esso è stato assegnato numero di ottano pari a 100. Tra i composti allora esaminati, l'eptano puro produceva la maggior detonazione e gli fu assegnato un numero di ottano pari a zero. Miscele di eptano e isoottano producono detonazioni intermedie. Le miscele standard di questi due composti costituiscono una scala per valutare il potere antidetonante delle benzine reali, che sono miscele complesse di idrocarburi a catena ramificata e a catena lineare. Se un campione di benzina produce lo stesso comportamento alla detonazione, in un motore di prova, di una miscela al 90% (in volume) di 2,2,4-trimetilpentano e al 10% di eptano, gli viene assegnato un numero di ottano di 90.

Alcuni additivi aumentano il numero di ottano di una benzina. Il meno costoso tra essi è il piombo tetraetile, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, un composto che ha legami molto deboli fra l'atomo di piombo centrale e gli atomi di carbonio dei gruppi etile. Esso libera velocemente radicali etile ($\cdot\text{C}_2\text{H}_5$) nella benzina durante la combustione, che accelerano e rendono più regolare il processo di combustione, diminuendo la detonazione e migliorando la prestazione del carburante. I **radicali** sono atomi o molecole che possiedono uno o più elettroni spaiati; i radicali elet-

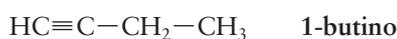
FIGURA 7.10 Una molecola come CHBrClF , che ha quattro atomi (o gruppi di atomi) diversi legati ad uno stesso atomo di carbonio, esiste in due forme speculari che non possono sovrapporsi per rotazione. Queste coppie di molecole sono isomeri ottici; l'atomo di carbonio è chiamato centro chirale.



tricamente neutri sono detti **radicali liberi**. Gli atomi di cloro e le molecole di ossigeno sono due esempi di radicali liberi, rispettivamente caratterizzati da uno e due elettroni spaiati. Il piombo rilasciato nell'atmosfera costituisce un pericolo a lungo termine per la salute e avvelena le marmitte catalitiche (Paragrafo 18.8), rendendole inefficienti. L'uso del piombo nella benzina è oggi proibito e sono disponibili altri additivi a basso costo per aumentare il numero di ottano. Per ottenere benzine a numero d'ottano prestabilito, si usano anche trattamenti chimici che trasformano composti a catena lineare in composti a catena ramificata.

7.3 Alcheni e alchini

Gli idrocarburi finora trattati sono chiamati **saturo**, perché tutti i legami carbonio-carbonio sono legami singoli. Gli idrocarburi che hanno legami doppi e tripli tra atomi di carbonio sono detti **insaturi** (Figura 7.11). L'etilene (C_2H_4) ha un legame doppio tra i suoi due atomi di carbonio ed è un **alchene**. L'**alchino** più semplice è l'acetilene (C_2H_2), che ha un triplo legame tra i suoi atomi di carbonio. Per dare un nome a questi composti, il suffisso *-ano* del corrispondente alcano è sostituito da *-ene* quando è presente un legame doppio e da *-ino* quando è presente un legame triplo. Etino è così il nome sistematico per l'acetilene, anche se si continua ad utilizzare il nome comune. Per ogni composto con una struttura a quattro o più atomi di carbonio, è necessario specificare dove si trova il doppio o triplo legame. Si procede numerando gli atomi di carbonio partendo dall'estremità della catena principale più vicina al legame multiplo. Il numero che indica il primo atomo di carbonio nel legame multiplo è quello che individua la posizione del legame stesso e precede nella nomenclatura il nome dell'alchene o dell'alchino. Pertanto, i due diversi alchini isomeri di formula molecolare C_4H_6 sono:



Il legame negli alcheni viene spiegato dal metodo VB con orbitali ibridi sp^2 su ogni atomo di carbonio. (Questo metodo è descritto nel Paragrafo 6.8 e rappresentato nelle Figure 6.42 e 6.43. Prima di continuare, sarebbe utile rivedere questo argomento). La Figura 7.12a mostra i tre orbitali ibridi sp^2 e il restante orbitale $2p_z$ non ibridizzato. Un legame σ si viene a formare tra gli atomi di carbonio per sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^2 di ogni atomo di carbonio e i restanti quattro orbitali sp^2 formano legami σ con i quattro atomi di idrogeno, come mostrato in Figura 7.12b. Gli orbitali non ibridizzati $2p_z$ dei due atomi di carbonio sono paralleli fra loro e si sovrappongono per formare un legame π (Figura 7.12c). Il risultato complessivo è la formazione di un legame doppio tra i due atomi di carbonio (Figura 7.12d).

Il legame negli alchini può essere spiegato dall'ibridizzazione sp (si veda la descrizione nel Paragrafo 6.8 e le rappresentazioni delle Figure 6.44 e 6.45).

FIGURA 7.11 Un modo per distinguere gli alcani dagli alcheni si basa sulla reazione con una soluzione acquosa di $KMnO_4$. Questo forte agente ossidante non dà reazione con l'esano e quindi il suo colore viola rimane inalterato (*sinistra*). Quando $KMnO_4$ si trova in presenza di 1-esene, ha luogo una reazione redox nella quale si forma MnO_2 , un solido di colore bruno (*destra*), e due gruppi $-OH$ si legano ai due atomi di carbonio del legame doppio dell'1-esene, dando un composto di formula $CH_3(CH_2)_3CH(OH)CH_2OH$.



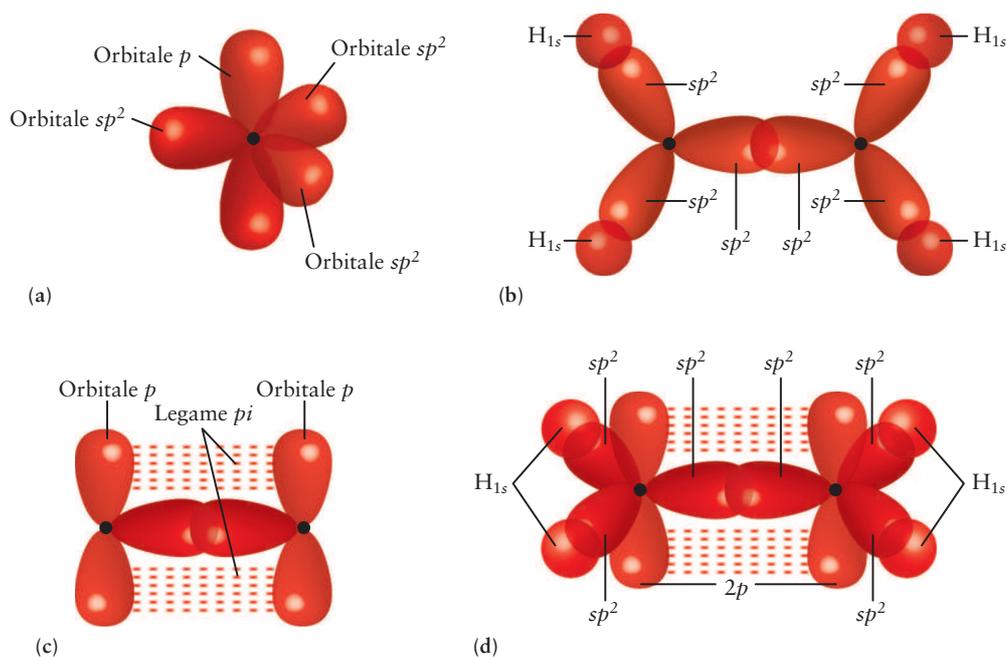
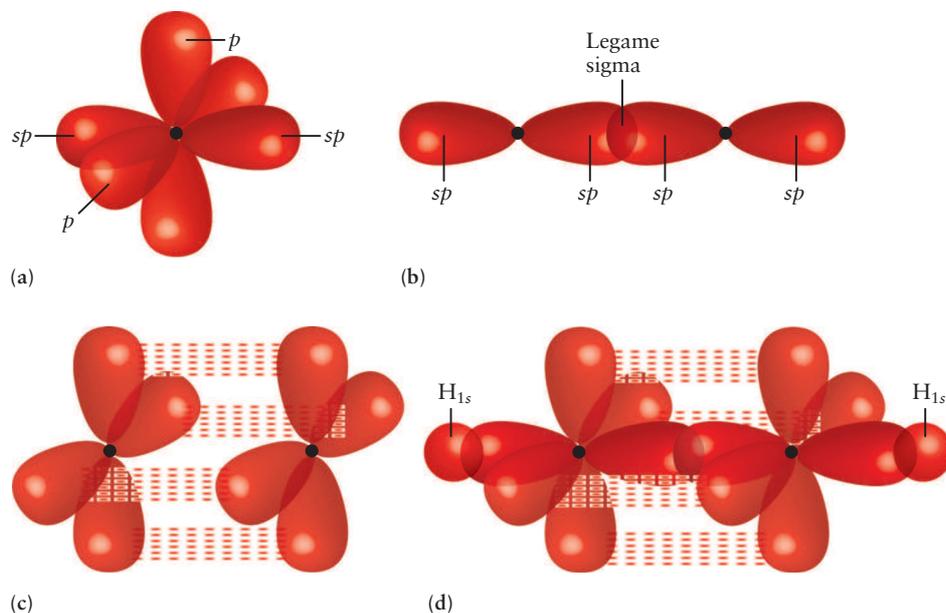


FIGURA 7.12 Legami nell'etilene. (a) I tre orbitali ibridi sp^2 e l'orbitale non ibridizzato $2p$ su ciascun atomo. (b) Visione dall'alto che mostra la formazione di un legame σ C—C per sovrapposizione di due orbitali ibridi sp^2 e quattro legami σ C—H per sovrapposizione tra quattro orbitali ibridi sp^2 del carbonio con i quattro orbitali $1s$ dell'idrogeno. (c) Sovrapposizione degli orbitali $2p$ paralleli per formare un legame π . (d) Lo schema di legame completo include un legame doppio C=C e quattro legami singoli C—H.

Nella Figura 7.13a si riportano due orbitali ibridi sp , nonché gli orbitali atomici non ibridizzati $2p_x$ e $2p_y$. Un legame σ tra due atomi di carbonio si forma per sovrapposizione dei due orbitali ibridi sp di ciascun carbonio come mostrato in Figura 7.13b. Gli orbitali atomici non ibridizzati $2p_x$ e $2p_y$ sui due atomi di carbonio adiacenti sono paralleli a due a due; ogni coppia si sovrappone per formare un legame π come indicato in Figura 7.13c. Il risultato è il legame triplo dell'a-

FIGURA 7.13 Legame nell'acetilene. (a) Due orbitali sp su ciascun atomo di carbonio con gli orbitali non ibridizzati $2p_x$ e $2p_y$. (b) Sovrapposizione di due orbitali ibridi sp per formare il legame singolo C—C. (c) Sovrapposizione di due coppie di orbitali p non ibridizzati, tra loro perpendicolari, per formare due legami π perpendicolari. (d) Lo schema di legame completo include un triplo legame C≡C e due legami singoli C—H.



etilene, analogo al legame triplo della molecola di N_2 mostrato in Figura 6.31. La Figura 7.13d, infine, mostra lo schema completo di legame con la formazione di due legami C—H per sovrapposizione del rimanente orbitale sp di ogni carbonio con i due orbitali $1s$ degli atomi di idrogeno.

Come verrà spiegato successivamente in questo capitolo, la rotazione intorno al legame doppio carbonio-carbonio non avviene facilmente. Molti alcheni esistono perciò in forme isomeriche differenti, a seconda che gruppi sostituenti si trovino dalla stessa parte (*cis*) oppure da parte opposta (*trans*) rispetto al legame doppio.

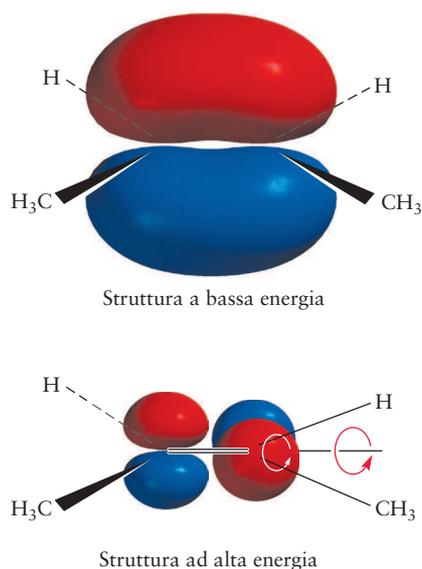
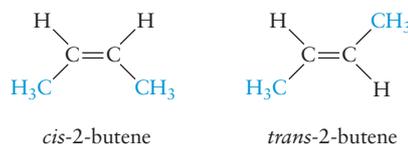
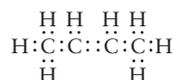


FIGURA 7.14 La sovrapposizione tra due orbitali p diminuisce quando la molecola del 2-butene è ruotata attorno al legame C—C. L'orbitale molecolare di legame diventa un orbitale molecolare non legante e l'energia della molecola aumenta.



Questi composti differiscono per i punti di ebollizione e fusione, per la densità e per altre proprietà fisiche e chimiche.

Le strutture e i legami negli alcheni e negli alchini sostituiti si possono descrivere utilizzando la descrizione combinata della teoria degli orbitali molecolari (MO) con quella del legame di valenza (VB) discussa nel Paragrafo 6.11, che utilizza i legami localizzati della teoria VB per descrivere la struttura molecolare e gli orbitali molecolari delocalizzati della teoria MO per gli elettroni π . Appliciamo questo metodo al 2-butene ($CH_3CHCHCH_3$) e cerchiamo di comprendere gli isomeri discussi in precedenza. La formula di Lewis per il 2-butene è:



Per la teoria della repulsione delle coppie elettroniche nel guscio di valenza (VSEPR), il numero sterico dei due atomi di carbonio terminali è 4 (sono ibridizzati sp^3) e quello dei due atomi di carbonio centrali è 3 (sono ibridizzati sp^2). La disposizione dei legami attorno ai due atomi di carbonio terminali è tetraedrica e attorno a quelli centrali è trigonale planare. Ogni legame σ localizzato impegna due elettroni e ne risulta un legame singolo tra ogni coppia di atomi legati. Nel caso del 2-butene, i legami σ impegnano 22 dei 24 elettroni di valenza disponibili e si ottengono un totale di 11 legami singoli.

Gli orbitali p rimanenti, che non sono coinvolti nell'ibridizzazione, si combinano per formare orbitali molecolari π . Gli orbitali p_z dei due atomi di carbonio centrali possono combinarsi per formare un orbitale molecolare π (legante) e un orbitale molecolare π^* (antilegante). I due rimanenti elettroni di valenza si posizionano sull'orbitale π e si ottiene un legame doppio tra i due atomi di carbonio centrali. Se l'orbitale p_z di uno di questi atomi ruota attorno all'asse del legame C—C, la sovrapposizione con l'orbitale p_z dell'altro atomo di carbonio cambia (Figura 7.14). La sovrapposizione è maggiore, e l'energia minima, quando i due orbitali p_z sono paralleli tra loro. Nella geometria molecolare più stabile, gli atomi di idrogeno sugli atomi di carbonio centrali giacciono sullo stesso piano dello scheletro di atomi di carbonio C—C—C—C. Questa previsione è verificata sperimentalmente.

La Figura 7.15 mostra le strutture degli isomeri *cis*-2-butene e *trans*-2-butene. Si può passare da una forma all'altra rompendo il legame centrale π (ruotando i due orbitali p_z di 180° l'uno rispetto all'altro, come mostrato in Figura 7.14) e poi riformandolo nell'altra configurazione. Poiché rompere un legame π richiede molta energia, entrambe le configurazioni *cis* e *trans* sono stabili a temperatura ambiente e il passaggio dall'una all'altra è lento. L'isomerizzazione *cis-trans* si può realizzare tuttavia per via fotochimica (si veda Paragrafo 20.6). Molecole come il *trans*-2-butene possono assorbire la luce ultravioletta, che eccita un elettrone dall'orbitale molecolare π a quello π^* . Nello stato elettronico eccitato del *trans*-2-butene, il legame doppio carbonio-carbonio si riduce effettivamente ad un legame singolo, e un gruppo CH_3 può ruotare per formare il *cis*-2-butene.

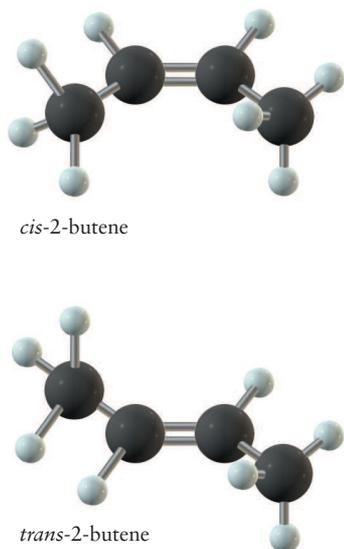


FIGURA 7.15 I due isomeri *cis-trans* del 2-butene.

Oxtoby • Gillis • Butler

Chimica Moderna

Accedi all'ebook e ai contenuti digitali > Espandi le tue risorse > con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere alla versione **ebook** del testo e agli ulteriori servizi. L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.



www.edises.it



€ 53,00

