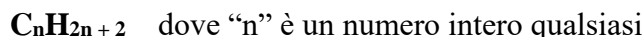


## Gli alcani

Gli alcani rappresentano la classe più semplice degli idrocarburi e sono caratterizzati dalla **formula bruta** generale:



Gli alcani sono idrocarburi:

- alifatici: gli atomi di carbonio sono legati fra di loro a formare catene lineari (esistono anche i cicloalcani);
- saturi: sono presenti solo legami C – C semplici

In questi composti tutti gli carbonio sono ibridati  $sp^3$  e quindi ogni atomo di carbonio forma quattro legami forti  $\sigma$  diretti ai vertici di un tetraedro con angoli di legame di  $109,5^\circ$ . Tutti i legami presenti (C – C e C – H) sono covalenti puri.

Gli alcani costituiscono una **serie omologa** cioè sono una serie di composti nella quale ogni termine differisce da quello successivo per una quantità costante che, in questo caso è il gruppo **CH<sub>2</sub>**.

L'alcano più semplice è il metano CH<sub>4</sub>, infatti se  $n = 1$ ,  $2n + 2$  vale 4. Proseguendo la serie:

$n = 2 \implies \text{C}_2\text{H}_6$  etano che si può scrivere, con una **formula di struttura** che evidenzia come si legano tra di loro gli atomi di carbonio, anche CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

$n = 3 \implies \text{C}_3\text{H}_8$  propano CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

$n = 4 \implies \text{C}_4\text{H}_{10}$  butano CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> anche CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

$n = 5 \implies \text{C}_5\text{H}_{12}$  pentano CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oppure CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

A partire dall'alcano con 4 atomi di carbonio, la versatilità del legame C – C permette l'esistenza di alcani a catena ramificata, per cui esistono 2 butani, 3 pentani, ecc.

## Regole IUPAC per la nomenclatura degli alcani

Agli albori della chimica organica ad ogni nuovo composto veniva assegnato un nome che, generalmente, si rifaceva all'origine o all'utilizzo della sostanza stessa (es: limonene,  $\alpha$  – pinene). Questo sistema non era però funzionale e il crescere esponenziale del numero dei composti rese ben presto indispensabile la nascita di un metodo sistematico di nomenclatura.

Le regole, stilate a partire dal 1892, dalla IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), hanno portato ad un solo ben preciso nome per ogni composto; conoscendo le regole, dalla struttura si può ricavare il nome sistematico e, viceversa, dal nome si può ricavare la struttura.

- 1) Il suffisso caratteristico degli alcani è **-ano**. I primi quattro alcani hanno mantenuto i nomi comuni:

CH<sub>4</sub>  
metano

CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>  
etano

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>  
propano

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>  
butano

Dal quinto termine in poi, i nomi sono costituiti dal corrispondente prefisso numerico seguito dal suffisso - ano:

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 5 atomi di C = **pentano**

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> 6 atomi di C = **esano**

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> 7 atomi di c = **eptano**

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub> 8 atomi di C = **ottano**

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> = nonano

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> = decano

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> = undecano

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> = dodecano

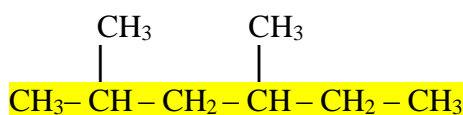
A partire dal butano, la versatilità dei legami singoli tetraedrici C - C provoca il fenomeno dell'**isomeria di catena** (alcani che presentano la stessa formula bruta, ma diversa disposizione degli atomi di carbonio) e di conseguenza, accanto agli alcani con una catena lineare, esistono quelli con catene ramificate.

- 2) Gli alcani lineari prendono il nome dal numero di atomi di carbonio eventualmente preceduto dalla lettera "n -".

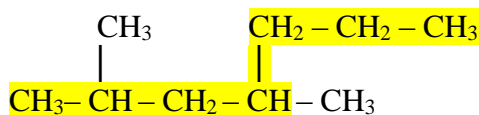
CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> n - pentano

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> n - esano

- 3) Per dare il nome agli alcani ramificati, il nome base, la **radice**, è quello della catena continua di atomi di carbonio più lunga



In questo caso la catena continua più lunga è di sei atomi di carbonio: quindi la sostanza, anche se ha in totale otto atomi di carbonio è un **esano** e ci sono due gruppi sostituenti.



In questo caso la catena continua più lunga non è quella lineare (5 atomi di C) ma quella colorata in giallo, formata da 7 atomi di C: l'alcano è quindi un **eptano** con due gruppi sostituenti.

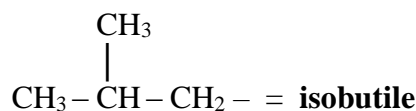
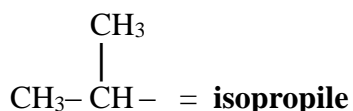
- 4) I gruppi legati alla catena principale si chiamano **sostituenti**. In particolare quelli saturi presenti negli alcani che contengono solo carbonio e idrogeno sono detti **gruppi alchilici** e derivano il loro nome da quello dell'alcano corrispondente con la sostituzione della desinenza **-ile** al posto di **-ano**:

CH<sub>3</sub> - = **metile** o **gruppo metilico**

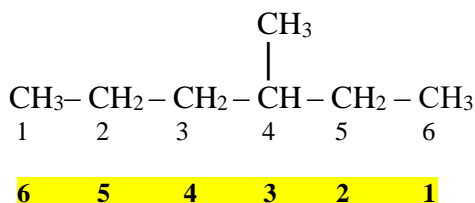
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> - = **etile** o **gruppo etilico**

CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - = **n - propile**

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - = **n - butile**



- 5) La catena principale è numerata in modo che il sostituito o i sostituiti abbiano il numero di posizione più bassa possibile, cioè si numera la catena più lunga a iniziare dall'estremità più vicina alla ramificazione. **Ogni sostituito viene quindi individuato con il suo nome e con il numero corrispondente all'atomo di carbonio con il quale è legato.**

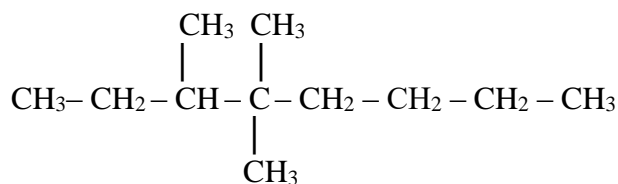


**3 - metilesano**

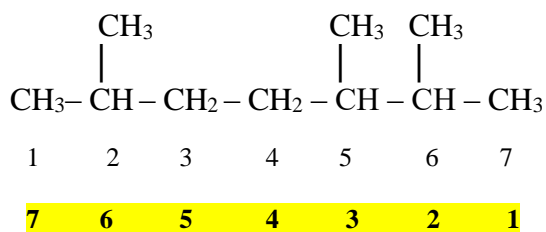
La catena principale è quella lineare formata da sei atomi di carbonio, quindi l'alcano è un **esano**.

È presente un sostituito, un **metile**. Per quanto riguarda il numero di posizione, se il carbonio n. 1 della catena principale fosse quello a sinistra, il sostituito avrebbe numero di posizione 4, mentre se si partisse da destra il sostituito avrebbe numero di posizione, 3.

- 6) Quando due o più gruppi identici sono legati alla catena principale, si devono utilizzare i prefissi, "di", "tri", "tetra", ecc. Ogni sostituito deve avere il suo nome e il suo numero, anche se più gruppi sono legati allo stesso atomo di carbonio.

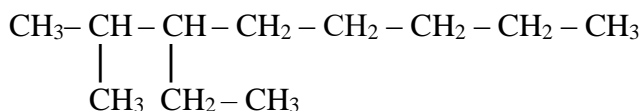


Il nome corretto è 3,4,4 - trimetilottano: infatti il composto, costituito da una catena base formata da 8 atomi di carbonio, ha, come sostituiti, tre gruppi metilici, uno legato all'atomo di carbonio 3 e due all'atomo di carbonio 4.



Il nome corretto è 2,3,6 - trimetileptano e non 2,5,6 - trimetileptano

- 7) Se sono presenti due o più sostituiti diversi questi vanno messi in ordine alfabetico, senza tener conto dei prefissi "di", "tri", ecc.



Il nome corretto è 3 - etil - 2 - metilottano

- 8) Anche la punteggiatura è importante. I nomi si scrivono con un'unica parola, i numeri vanno separati da virgole e un trattino deve separare i numeri dalle lettere. Tra il nome dell'ultimo sostituito e il nome base dell'alcano non va lasciato spazio.

## Proprietà fisiche degli alcani

I composti che appartengono ad una serie omologa hanno proprietà fisiche che variano in maniera regolare al variare della massa molecolare e della forma più o meno ramificata della molecola.

### 1) Stato di aggregazione

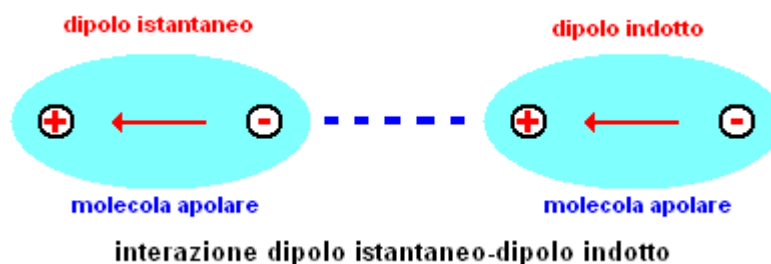
A temperatura e pressione ambiente, i primi quattro alcani (da  $C_1$  a  $C_4$ ) sono gassosi, fino a 15 atomi di carbonio sono liquidi mentre a partire da  $C_{16}$  diventano solidi.

### 2) Temperatura di ebollizione e di fusione

La **temperatura di ebollizione** aumenta all'aumentare della massa molecolare e quindi della lunghezza della catena mentre, a parità di numero di atomi di carbonio, **diminuisce mano che la catena si ramifica e quindi la forma si avvicina a quella di una sfera**.

Fatta eccezione per gli alcani più piccoli, la temperatura di ebollizione aumenta di 20 – 30 °C per ogni atomo di carbonio aggiunto alla catena e questo range di aumento si riscontra in tutte le serie omologhe.

Gli alcani hanno temperature di ebollizione più basse a parità di lunghezza di catena (o MM) della maggior parte dei composti organici perché le loro molecole, che comprendono solo legami covalenti puri disposti, per di più, in modo molto simmetrico, sono **apolari** e quindi le uniche interazioni che esistono fra di loro sono le **forze di Van der Waals**, tra i dipoli indotti che si formano “temporaneamente” a causa di una distribuzione non omogenea degli elettroni all'interno delle molecole. Queste forze sono solo debolmente attrattive ed agiscono a corta distanza coinvolgendo le superfici di molecole solo in stretto contatto.



Il processo di separazione tra le molecole che avviene durante la sosta termica nel processo dell'ebollizione richiede quindi, generalmente, una bassa energia per avvenire che:

- aumenta all'aumentare della lunghezza della catena perché aumenta la superficie delle molecole;
- diminuisce con la ramificazione perché, con la ramificazione, la forma della molecola tende ad avvicinarsi a quella della sfera con diminuzione della superficie.

Anche la **temperatura di fusione** degli alcani è molto bassa e aumenta all'aumentare della lunghezza della catena ma l'aumento del punto di fusione non è così regolare perché le forze molecolari di un solido non dipendono solo dalla dimensione delle molecole ma anche dalla loro disposizione nel reticolo cristallino.

### 3) Solubilità

**Gli alcani sono solubili nei solventi apolari** e insolubili in acqua o in solventi più o meno polari. Come solventi, gli alcani liquidi sciolgono composti apolari o, al massimo, molto debolmente polari.

La reciproca insolubilità degli alcani e dell'acqua viene sfruttata dalle piante: sono infatti alcani alcuni dei componenti della pellicola protettiva che riveste le foglie i frutti e ha proprio la funzione di impedire la perdita di acqua nella traspirazione. La buccia delle mele, per esempio, è ricoperta di “cere” costituite da  $n - C_{27}H_{56}$  e  $n - C_{29}H_{60}$ . Anche la cera delle api è formata da idrocarburi simili.

#### 4) Densità

La densità aumenta all'aumentare delle dimensioni dell'alcano, ma tende al valore limite di  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . Gli alcani (come gli idrocarburi e quasi tutti i composti organici) sono meno densi dell'acqua perché costituiti solo da carbonio e idrogeno. Per essere più denso dell'acqua, un composto organico deve contenere un atomo "pesante", come il bromo o più atomi di cloro.

## Reazioni degli alcani

La reattività degli alcani è strettamente dipendente dalla loro struttura caratterizzata da:

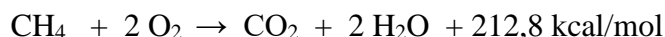
- Forti legami di tipo  $\sigma$  tra C – C o C – H (tutti i legami sono singoli e covalenti puri)
- Ibridazione  $sp^3$  con struttura tetraedrica e angolo di legame  $109^\circ$

Le molecole sono quindi estremamente stabili tanto che gli alcani sono anche noti con il termine di "paraffine", dal latino "poco affini" per la scarsa reattività generale e la loro inerzia chimica, in condizioni normali, anche nei confronti di acidi e basi forti e degli agenti ossidanti o riducenti più comuni. Le principali reazioni degli alcani sono la combustione e l'alogenazione.

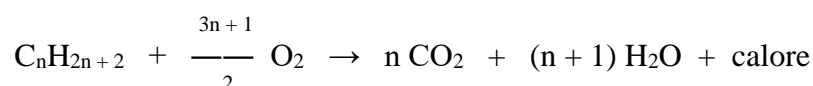
### a) Reazione di combustione (ossidazione)

Gli alcani, come tutti gli idrocarburi, sono dei combustibili e la relativa reazione è alla base del largo attuale impiego di tali sostanze nella produzione di energia termica. È necessario uno stadio iniziale, costituito, di solito, dall'accensione di una scintilla o la presenza di una fiamma (triangolo della combustione), poi la reazione procede in maniera spontanea ed esotermica.

Per il metano vale:



L'equazione generale di combustione per gli alcani è:



N.B. – Per avere una combustione completa, la reazione deve avvenire in eccesso di  $\text{O}_2$ . Negli alcani il C si trova nella sua forma più ridotta (numero di ossidazione più basso), mentre nel  $\text{CO}_2$  nella sua forma più ossidata (n.o. più alto, + 4), però il C può esistere anche in stati di ossidazione intermedi (per esempio in CO n.o. = + 2).

La reazione avviene in più stadi e, quindi, se la quantità di ossigeno non è sufficiente, l'ossidazione è parziale e la combustione avviene con formazione del pericolosissimo gas monossido di carbonio:

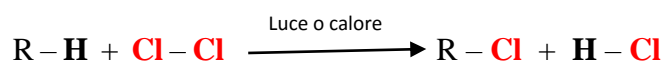


## b) Reazione di alogenazione

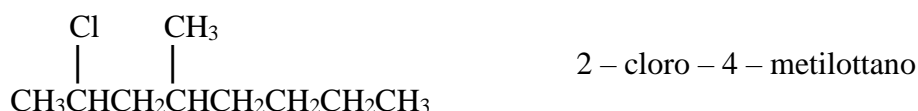
L'alogenazione è una **reazione di sostituzione radicalica** in cui uno o più atomi di H sono sostituiti da atomi di alogeni, principalmente cloro e bromo. La reazione avviene solo in presenza di luce (o calore) e presenta un meccanismo:

- 1) **radicalico**: in quanto si ha formazione di radicali liberi, cioè atomi o gruppi con elettroni singoli non accoppiati e quindi altamente reattivi;
- 2) **a catena**: perché ogni reazione genera una particella reattiva che, a sua volta, provoca, il passaggio successivo.

Se l'atomo sostituito è il cloro, si parla di "clorurazione", se è il bromo di "bromurazione". La reazione di clorurazione può, per esempio, essere rappresentata dalla equazione generale:



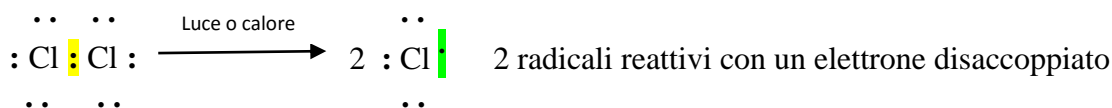
Se è presente un eccesso di alogeno, la reazione può proseguire per dare prodotti polialogenati cioè contenenti più atomi di alogeno. I prodotti di reazione sono detti **alogenuri alchilici** e il loro nome viene assegnato seguendo le regole della nomenclatura IUPAC considerando gli alogeni come normali sostituenti.



Il **meccanismo radicalico a catena** della reazione di alogenazione comporta tre stadi:

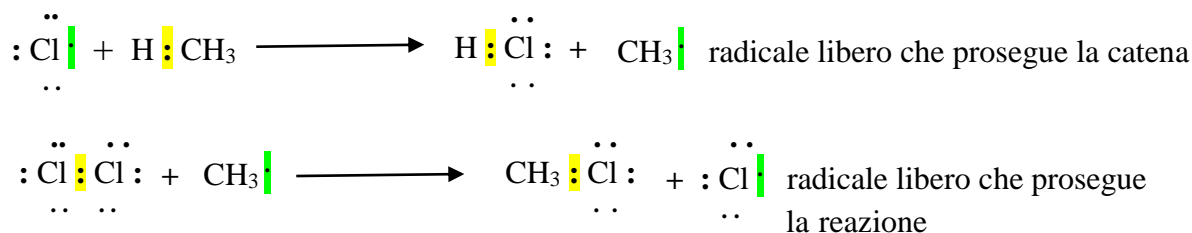
### 1) Inizio della catena

La luce provoca la rottura omopolare del legame covalente Cl-Cl e ogni atomo di cloro ha 7 elettroni esterni con formazione di radicali che, avendo un elettrone spaiato, sono specie altamente reattive e tenderanno a raggiungere l'ottetto:



### 2) Propagazione della catena

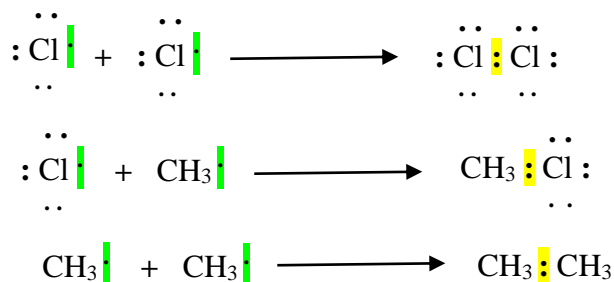
In tutti i passaggi si genera un radicale libero che provoca il passaggio successivo e la sequenza si ripete più volte. In un normale processo di clorurazione del metano ogni molecola di cloro forma due radicali liberi, ognuno dei quali inizia una catena che, in media, comprende almeno 5.000 ripetizioni dell'intero ciclo di reazioni.



### 3) Terminazione della catena

Sono i passaggi che provocano l'interruzione della catena radicalica nei quali le particelle

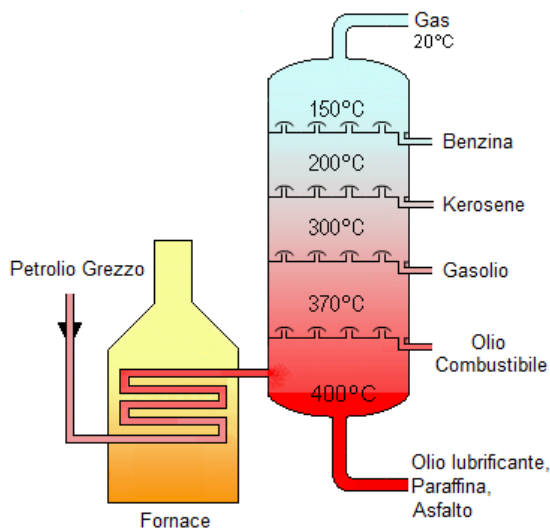
reattive sono consumate senza che se ne producano delle altre.



## Fonti degli alcani e distillazione del petrolio

Le principali fonti naturali degli alcani sono il petrolio e il gas naturale. Il **gas naturale**, che spesso si trova associato nei giacimenti al petrolio è formato essenzialmente da metano (circa 80 %) ed etano (5 – 10 %), mentre per il restante 10 – 15 % si tratta di alcani superiori. Si può separare il metano puro dagli altri componenti del gas naturale per distillazione frazionata. Il metano si forma in natura ovunque si verifica, ad opera dei batteri, la decomposizione di materiale organico in assenza di aria e quindi nelle paludi, acquitrini, ecc. In modo analogo il metano si forma nell'apparato digerente dei ruminanti ad opera di batteri là presenti.

Il **petrolio** è il prodotto finale di una decomposizione di residui vegetali e animali che ha richiesto ere geologiche in condizioni anaerobiche (assenza di O<sub>2</sub>) ed è una miscela liquida complessa di sostanze organiche la maggior parte delle quali sono alcani e cicloalcani (idrocarburi saturi in cui è presente almeno un anello di atomi di carbonio, la cui formula generale è C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> con n ≥ 3). Sono presenti anche piccole quantità di composti azotati, solforati e ossigenati.



La miscela che costituisce il petrolio viene separata, per **distillazione frazionata**, sfruttando opportuni range di temperature di ebollizione (che si ricorda sono dipendenti dalla lunghezza delle catene).

Nella raffineria il petrolio greggio preriscaldato viene introdotto in una torre di frazionamento che contiene un certo numero di piatti sui quali condensano le varie frazioni secondo i rispettivi p.e.

Le frazioni che si ottengono dal processo di raffinazione sono, a loro volta, miscele più o meno complesse essendo formate non solo da alcani con diverso numero di atomi di carbonio ma anche da isomeri più o meno ramificati.

Si ottengono le seguenti frazioni:

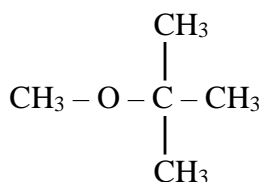
Frazione	Temperatura distillazione (C°)	Numero atomi carbonio
Gas	Sotto i 20	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>
Etere di petrolio	20 – 60	C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>
Ligroina	60 – 100	C <sub>6</sub> – C <sub>7</sub>
Benzina	40 – 205	C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub> e cicloalcani
Cherosene	175 – 325	C <sub>12</sub> – C <sub>18</sub> e aromatici
Gasolio	Sopra i 275	C <sub>12</sub> e superiori
Olio lubrificante	Liquidi non volatili	Lunghe catene
Asfalto	Solidi non volatili	Strutture policicliche

I prodotti ottenuti dalla distillazione del petrolio sono utilizzati soprattutto come combustibili: i prodotti gassosi per il riscaldamento, la benzina per le macchine a motore a scoppio cui occorre un combustibile volatile, il cherosene per i trattori e i motori a reazione, il gasolio per i motori Diesel.

Con il processo di **cracking catalitico**, una decomposizione provocata dal calore in presenza di un opportuno catalizzatore, si può trasformare la frazione del petrolio costituita da alcani a catena lunga in alcani a catena più corta aumentando la resa in benzina. Durante questo processo si formano anche alcheni a bassa massa molecolare.

Le benzine sono caratterizzate da un valore detto **numero di ottano** (NO) che misura il potere antidetonante della benzina nei motori a scoppio. La detonazione si verifica quando il carburante brucia in anticipo, cioè prima che il pistone abbia completato la sua corsa in fondo al cilindro e quindi il N.O. misura la comprimibilità di una miscela aria – benzina.

Al n – eptano CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> è stato assegnato potere antidetonante 0 mentre al 2,2,4 – trimetil pentano (chiamato anche isoottano) è stato assegnato potere antidetonante 100. Una benzina che ha numero di ottani 95 è come se fosse costituita dal 95 % di isoottano e il 5 % di n – eptano. Per migliorare il N.O. di una benzina, attualmente si utilizza il metil terz – butiletere.



Bibliografia essenziale:

R. T. Morrison, R. N. Boyd – Chimica organica – Casa Editrice Ambrosiana

G. Valitutti, G. Fornari, M.T. Gando – Chimica organica, biochimica e laboratorio – Zanichelli

H. Hart, C. Hadad, L. Craine, D. Hart – Chimica organica – Zanichelli