

Gli idrocarburi e il petrolio

Le proprietà degli atomi di carbonio di legarsi fra loro mediante legami semplici, doppi, tripli, formando catene stabili delle più diverse forme e lunghezze rende praticamente illimitato il numero di composti organici

Gli idrocarburi sono i composti organici più semplici, sono cioè quelli costituiti soltanto da carbonio e idrogeno, e gran parte degli altri composti organici può essere immaginata come derivata da questa famiglia.

Stabilità della catena di atomi di carbonio.

Legame	Energia di legame KJ · mol ⁻¹
C—C	350
C—H	410
C—N	290
C—O	350
C—S	260
C—F	480
C—Cl	330
C—Br	280
C—I	210

Questo elevato valore del legame C—C impartisce ad una catena di atomi di carbonio la capacità di mantenersi unita attraverso molte reazioni chimiche, non resisterà però all'azione del fluoro (C—F: 480 kJ/mol) che può prevedersi distruttiva nei riguardi di un qualsiasi composto organico.

Proprietà generale degli idrocarburi

Il carbonio e l'idrogeno hanno valori di elettronegatività molto simili e i legami tra loro sono praticamente covalenti puri

Le molecole idrocarboniose sono attratte l'una all'altra dalle **forze di London**, forze causate dai dipoli indotti (il nucleo di un atomo carico positivamente, appartenente ad una molecola, attrae gli elettroni di atomi di un'altra molecola).

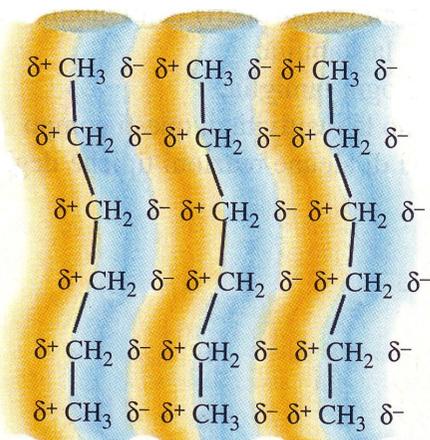
Considerazioni:

- Il dipolo indotto è solo temporaneo e le due molecole possono scambiarsi i ruoli
- Più la molecola è grande più interazioni di London si possono avere tra loro, maggiore sarà la forza di interazione tra le molecole

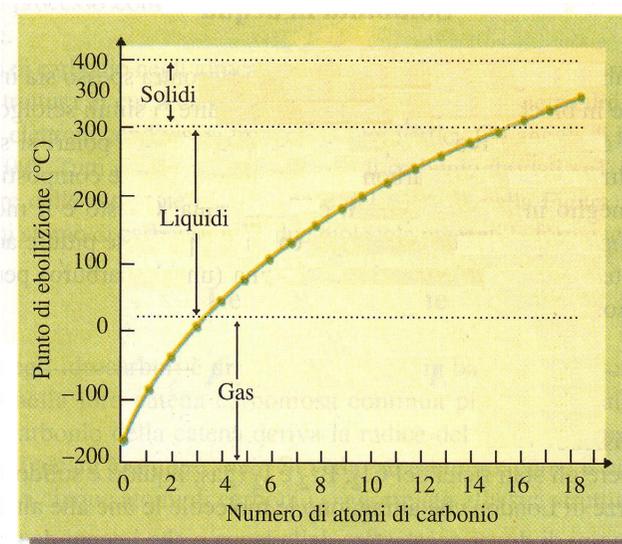
Una conseguenza dell'aumento del numero di interazioni tra le molecole, all'aumentare del numero di atomi di C che le compongono, è l'incremento del punto di ebollizione

Gli idrocarburi sono praticamente insolubili in acqua

Interazioni di London

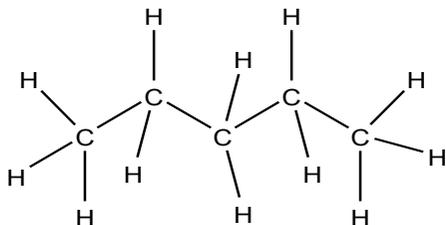


Interazioni deboli

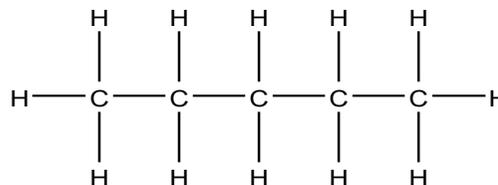


Gli Alcani C_nH_{2n+2} (n = 1, 2, 3...)

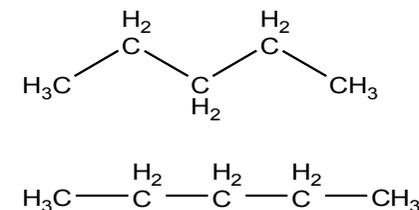
Rappresentazione convenzionale degli idrocarburi



Formula spaziale



Formula di struttura



Formule condensate

Scrittura a scheletro

- Minima informazione ma non ambigua
- I carboni non sono mostrati, si assume che siano all'intersezione di due o più linee e al termine di ogni linea
- Gli idrogeni non sono mostrati
- Tutti gli atomi diversi da C e H sono mostrati

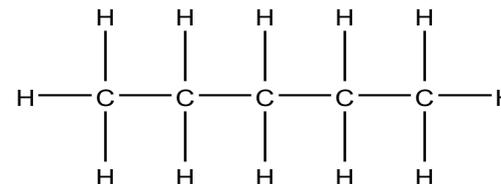


Gli Alcani C_nH_{2n+2} (n = 1, 2, 3...)

Nomenclatura:

Il nome degli idrocarburi è di solito assegnato in base al numero di atomi di carbonio nella loro catena carboniosa continua più lunga, da cui deriva **la radice del nome**, a questa si aggiunge il suffisso “**ano**”.

Esempio:

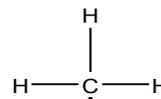


Radice del nome + ano = pentano

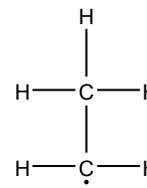
Radicali:

Il radicale si ottiene togliendo un idrogeno ad un idrocarburo e il nome del radicale è la radice del nome dell' alcano + il suffisso “**ile**”

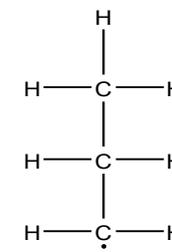
Di solito sono indicati **R**.



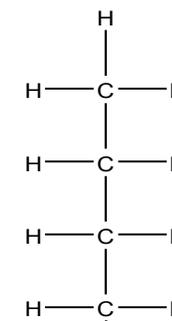
Metile



Etile



Propile



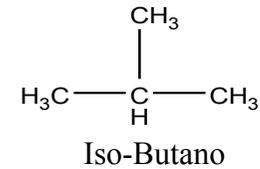
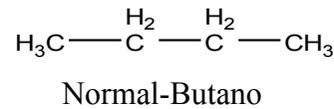
Butile

Isomeri

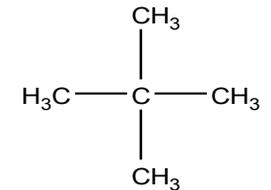
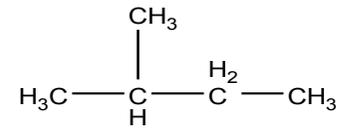
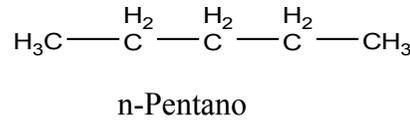
Gli isomeri sono idrocarburi che hanno stessa formula bruta ma diversa formula di struttura. (hanno lo stesso peso molecolare)

Esempi:

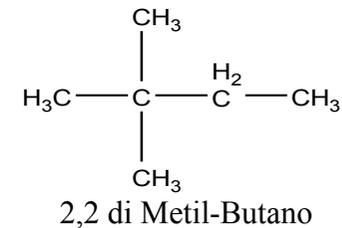
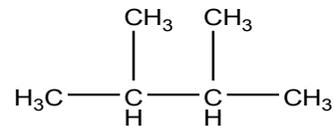
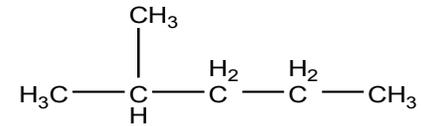
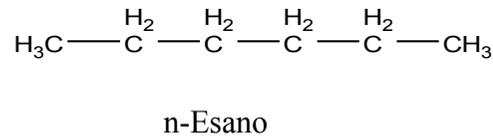
Butano C_4H_{10}

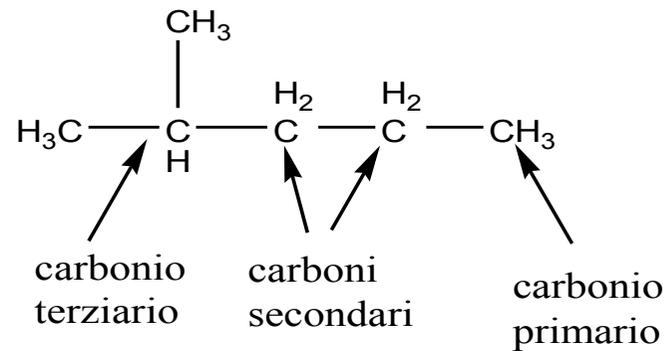


Pentano C_5H_{12}



Esano C_6H_{14}

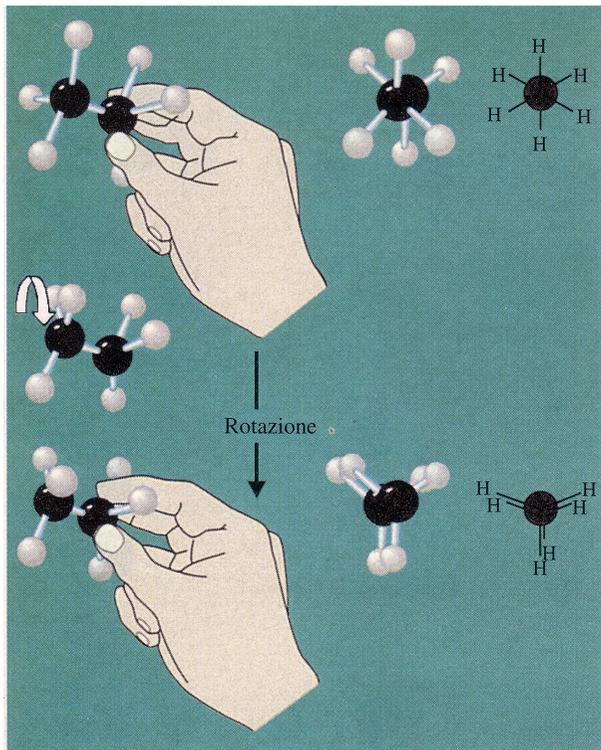




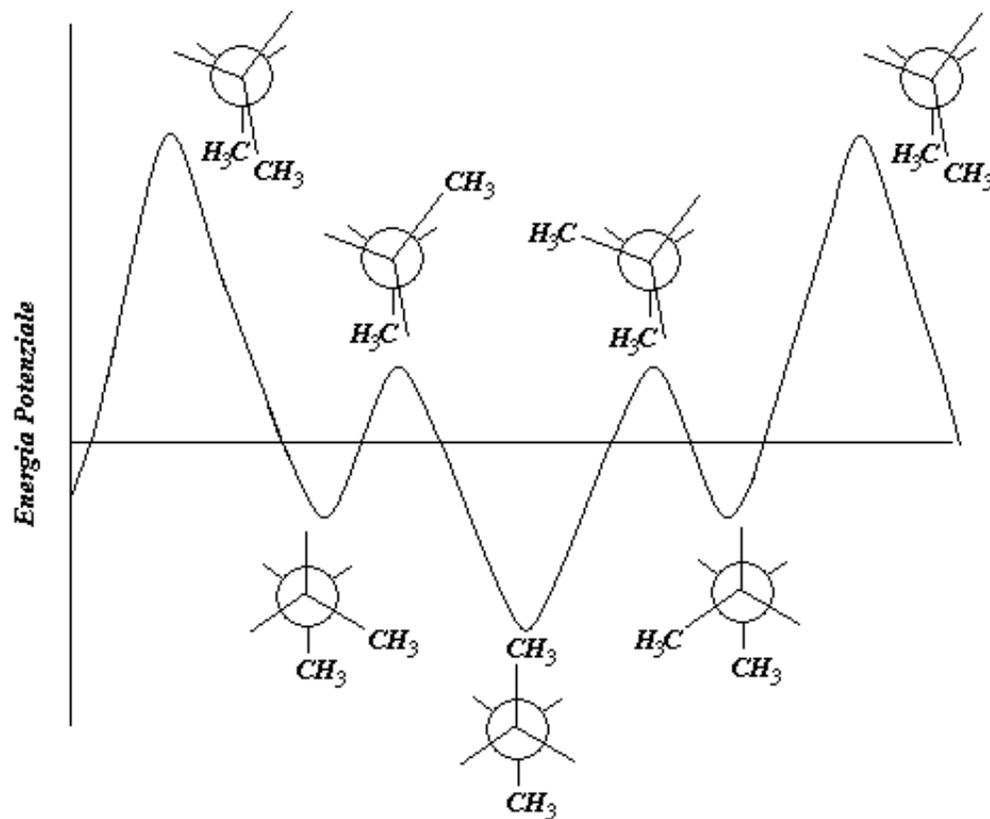
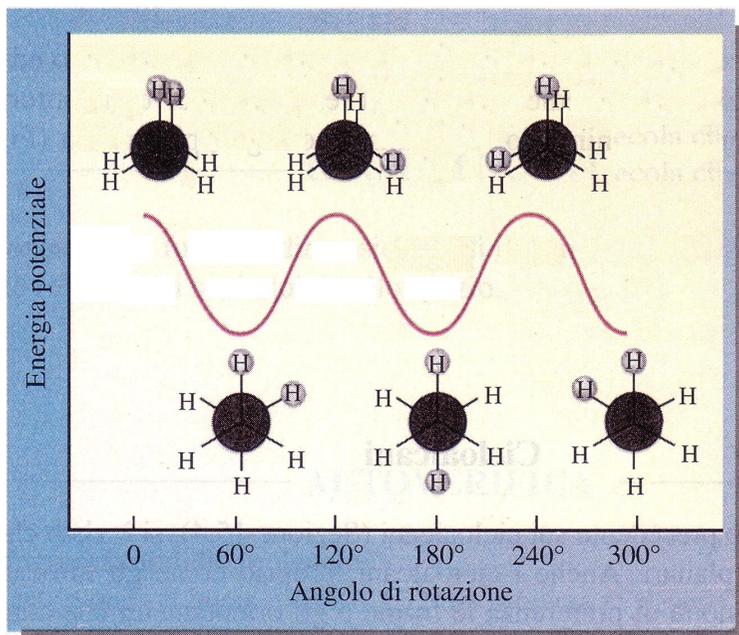
- **Si dice carbonio primario quando è legato ad un solo altro atomo dicarbonio**
- **Si dice carbonio secondario quando è legato a due altri atomi di carbonio**
- **Si dice carbonio terziario quando è legato a tre altri atomi di carbonio**

Di riflesso si individuano

- *Idrogeni primari (1°) quando sono legati ad un carbonio primario*
- *Idrogeni secondari (2°) quando sono legati ad un carbonio secondario*
- *Idrogeno terziario (3) quando è legato ad un carbonio secondario*



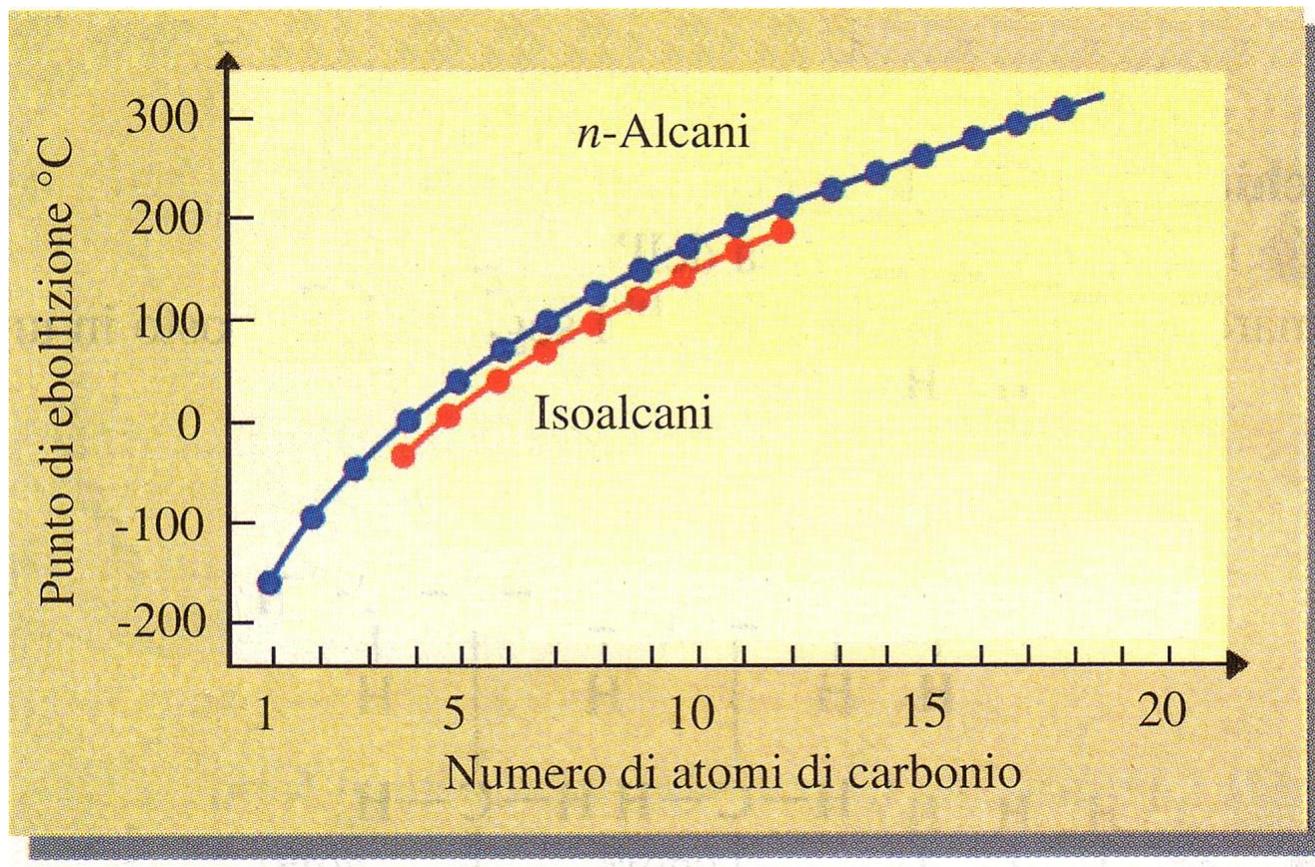
Lungo i legami σ , i tetraedri possono ruotare liberamente l'uno rispetto all'altro.



Proprietà fisiche degli alcani

Idrocarburo	Formula (C_nH_{2n+2})	Temperatura ebollizione (°C)	Stato di aggregazione a 25 °C	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Metano	CH_4	-164	gassoso	-50.8
Etano	C_2H_6 $H_3C - CH_3$	-88.63	“	-32.9
Propano	C_3H_8 $H_3C - CH_2 - CH_3$	-42.07	“	-23.5
Butano	C_4H_{10} $H_3C - (CH_2)_2 - CH_3$	-0.5	“	-15.7
Pentano	C_5H_{12} $H_3C - (CH_2)_3 - CH_3$	36.07	liquido	-8.2
Esano	C_6H_{14} $H_3C - (CH_2)_4 - CH_3$	68.95	“	+0.21
Eptano	C_7H_{16} $H_3C - (CH_2)_5 - CH_3$	98.42	“	+8.7
Ottano	C_8H_{18} $H_3C - (CH_2)_6 - CH_3$	125.66	“	-17.3
Nonano	C_9H_{20} $H_3C - (CH_2)_7 - CH_3$	150.80	“	+25.8
Triacotano	$C_{30}H_{62}$ $H_3C - (CH_2)_{28} - CH_3$	450.0	solido	-
Pentacontano	$C_{50}H_{102}$ $H_3C - (CH_2)_{48} - CH_3$	decomp.	solido	-

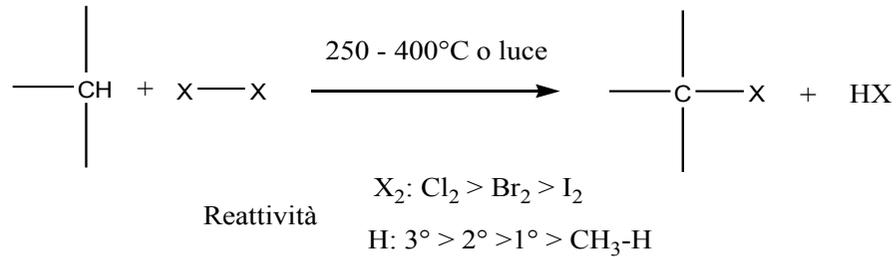
Punti di ebollizione degli alcani in funzione del numero di atomi di C



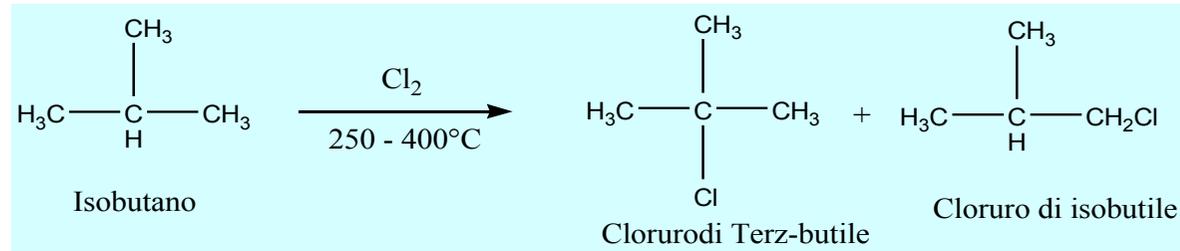
A causa dell'influenza delle forze di London sul punto di ebollizione degli idrocarburi, gli isomeri a catena lineare hanno temperature di ebollizione più alte rispetto a quelli ramificati. Negli isomeri ramificati c'è una minor possibilità di avere un contatto omogeneo della superficie tra le molecole.

Reazioni chimiche degli alcani

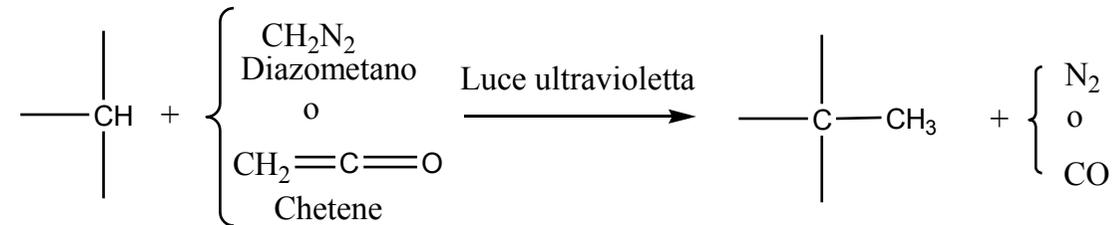
Alogenazione



Esempio



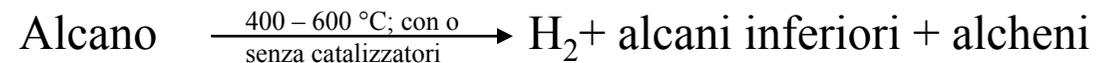
Inserimento del metilene (CH₂) per avere una catena più lunga



Combustione



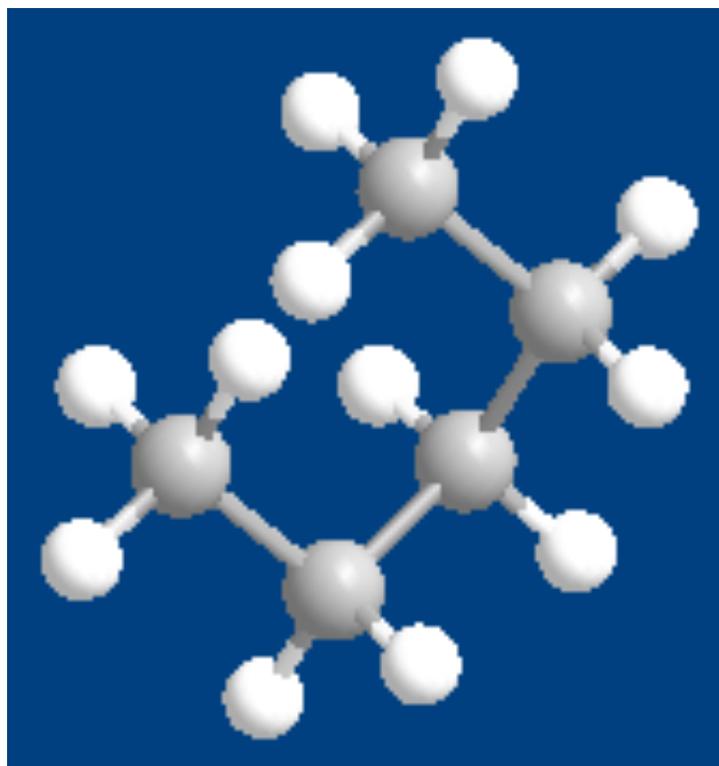
Pirolisi

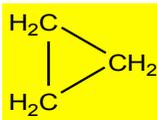
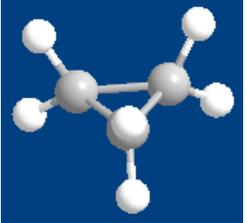
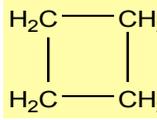
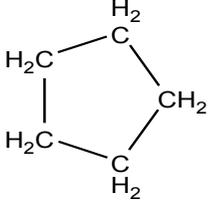
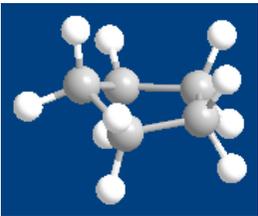
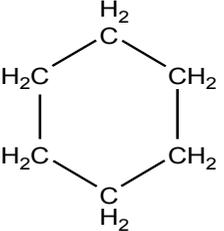
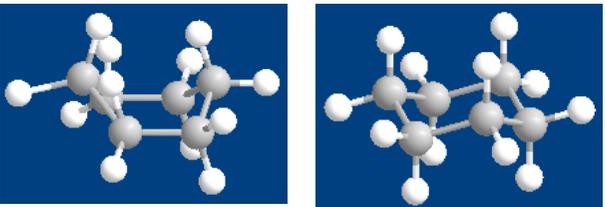


Cicloalcani C_nH_{2n} (n = 1, 2, 3...)

A causa della **forma tetraedrica dell'atomo di carbonio**, e della presenza di **tutti legami σ** , i vari tetraedri che compongono la catena idrocarburica hanno la possibilità di ruotare ciascuno rispetto agli altri raggiungendo così delle configurazioni in cui la testa della molecola viene a contatto con la coda.

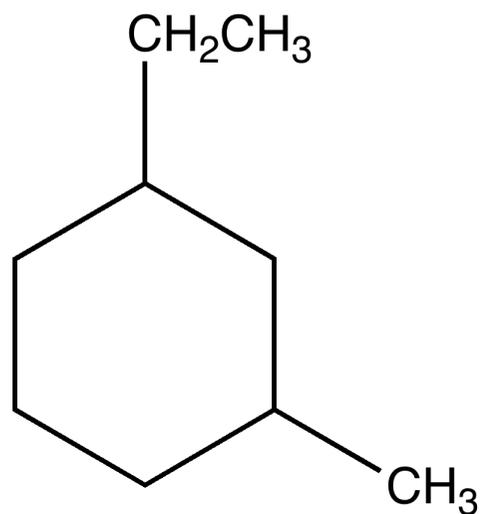
Esistono quindi degli idrocarburi in cui tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^3 che presentano una chiusura ad anello della catena. Questi composti si chiamano **cicloalcani**.



Nome	Angolo di legame richiesto	Angolo di legame reale	Struttura planare	Struttura spaziale
Ciclopropano	60°	60°		
Ciclobutano	90°	88°		
Ciclopentano	108°	105°		
Cicloesano	120°	109°		

Nomenclatura dei cicloalcani

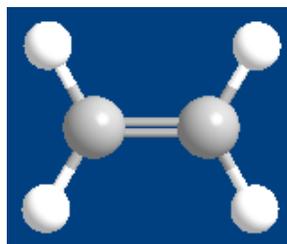
La nomenclatura segue le stesse regole adottate per gli alcani. Si premette il prefisso ***ciclo-*** al nome dell'***idrocarburo*** e l'anello viene numerato in modo d'avere i numeri più bassi per i sostituenti.



1-etil-3-metilcicloesano

Gli Alcheni C_nH_{2n} ($n = 2, 3\dots$)

Gli alcheni sono quegli idrocarburi che hanno nella catena due atomi di carbonio ibridizzati sp^2 adiacenti, che quindi formano tra loro un doppio legame.

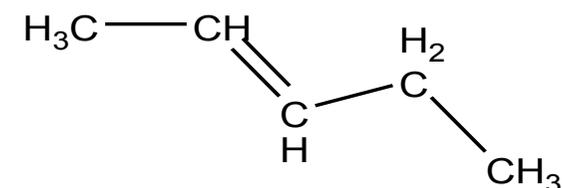


L'alchene più piccolo è l'etene o etilene

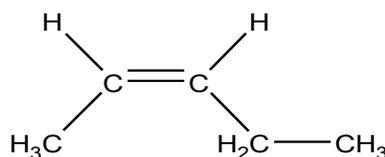
Nomenclatura:

Il nome di questi idrocarburi è si ricava prendendo la catena più lunga di atomi di carbonio che contiene il doppio legame, da cui deriva **la radice del nome**, a questa si aggiunge il suffisso “ene”. Si antepone al nome un numero (il più piccolo possibile) che identifica il primo carbonio che forma il doppio legame.

Esempio:

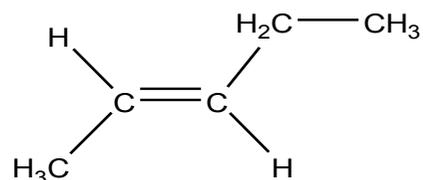


(N) Radice del nome + ene = 2 pentene



Isomero cis-

Cis-2 pentene



Isomero trans-

Trans-2 pentene

Proprietà fisiche degli alcheni

Nome	Formula	P. f., °C	P. eb., °C	Densità (a 20 °C)
Etilene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-102	
Propilene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-185	- 48	
1-Butene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		- 6,5	
1-Pentene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		30	0,643
1-Esene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-138	63,5	,675
1-Eptene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	93	,698
1-Ottene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-104	122,5	,716
1-Nonene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		146	,731
1-Decene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	- 87	171	,743
<i>cis</i> -2-Butene	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-139	4	
<i>trans</i> -2-Butene	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-106	1	
Isobutilene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	- 7	
<i>cis</i> -2-Pentene	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-151	37	,655
<i>trans</i> -2-Pentene	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		36	,647
3-Metil-1-butene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-135	25	,648
2-Metil-2-butene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-123	39	,660
2,3-Dimetil-2-butene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	- 74	73	,705

Reazioni chimiche degli alcheni

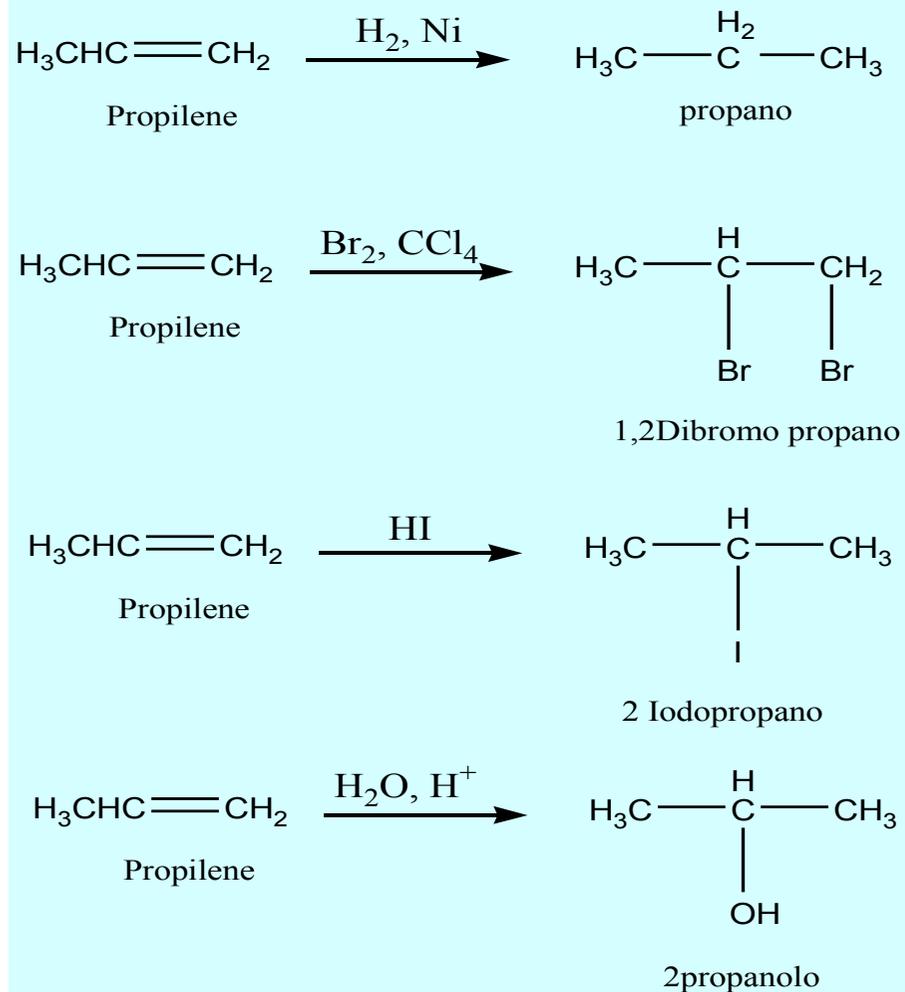
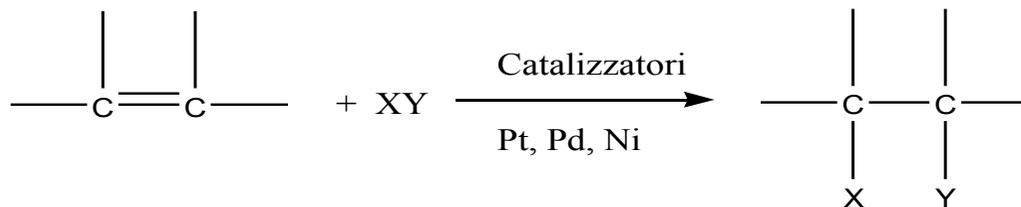
Reazioni di addizione

In cui XY può essere:

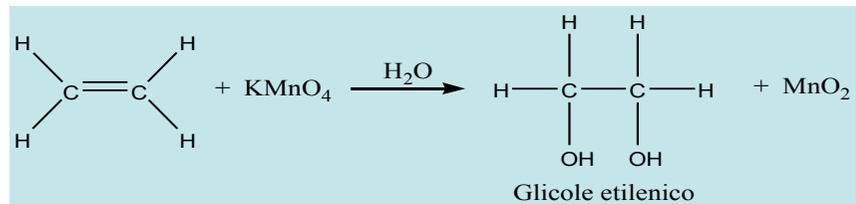
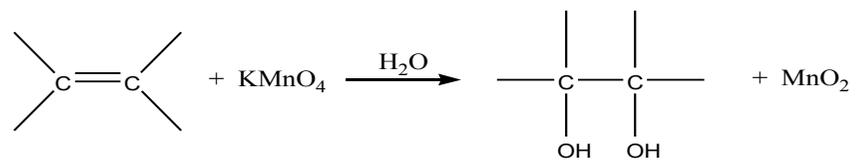
H_2 , X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2), HX

HOH

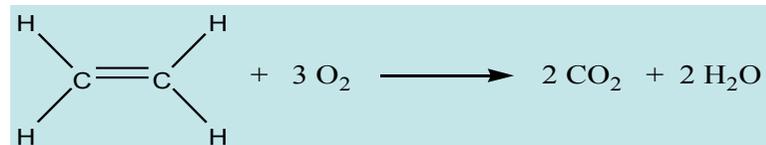
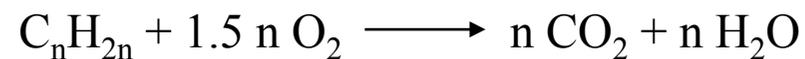
Esempi



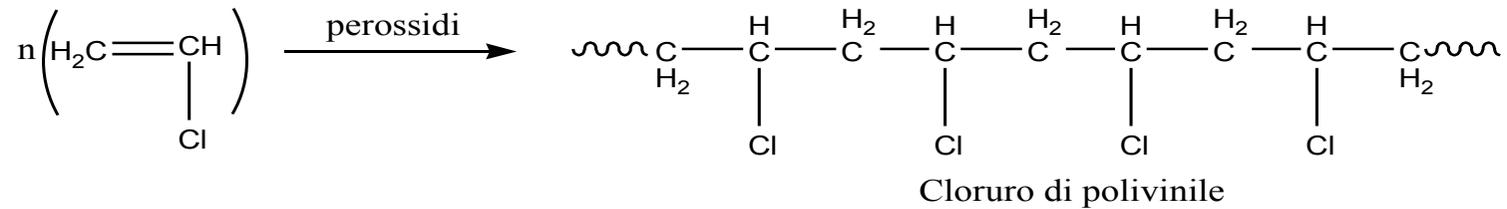
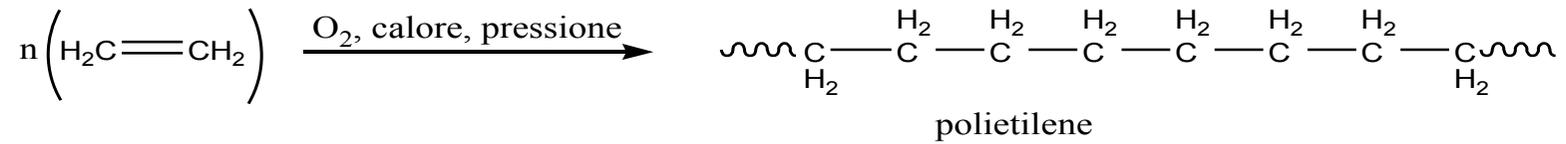
Reazione di ossidazione



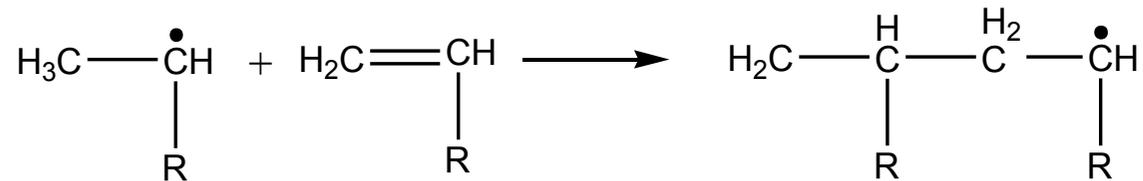
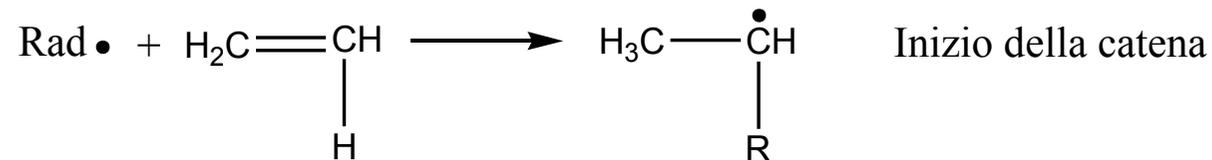
Reazione di Combustione



Reazioni di polimerizzazione



Meccanismo della reazione di polimerizzazione radicalica

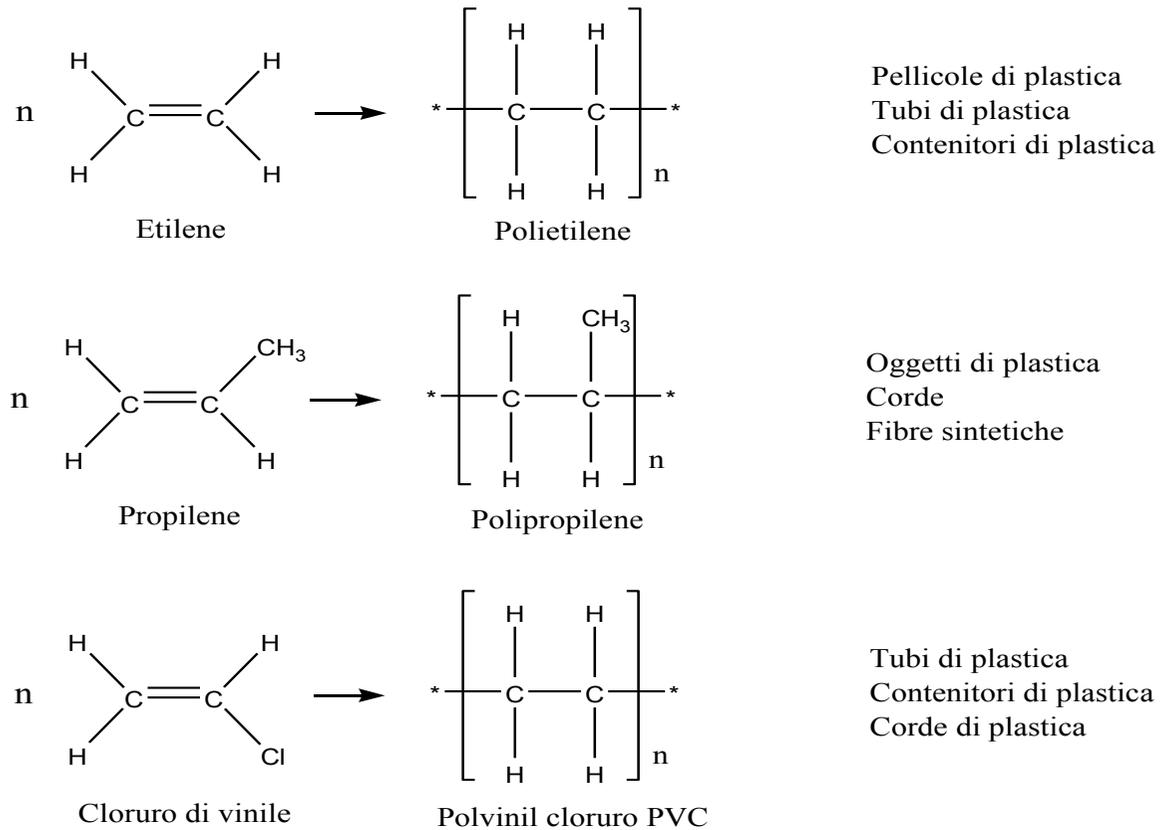


Altri esempi di reazione di polimerizzazione

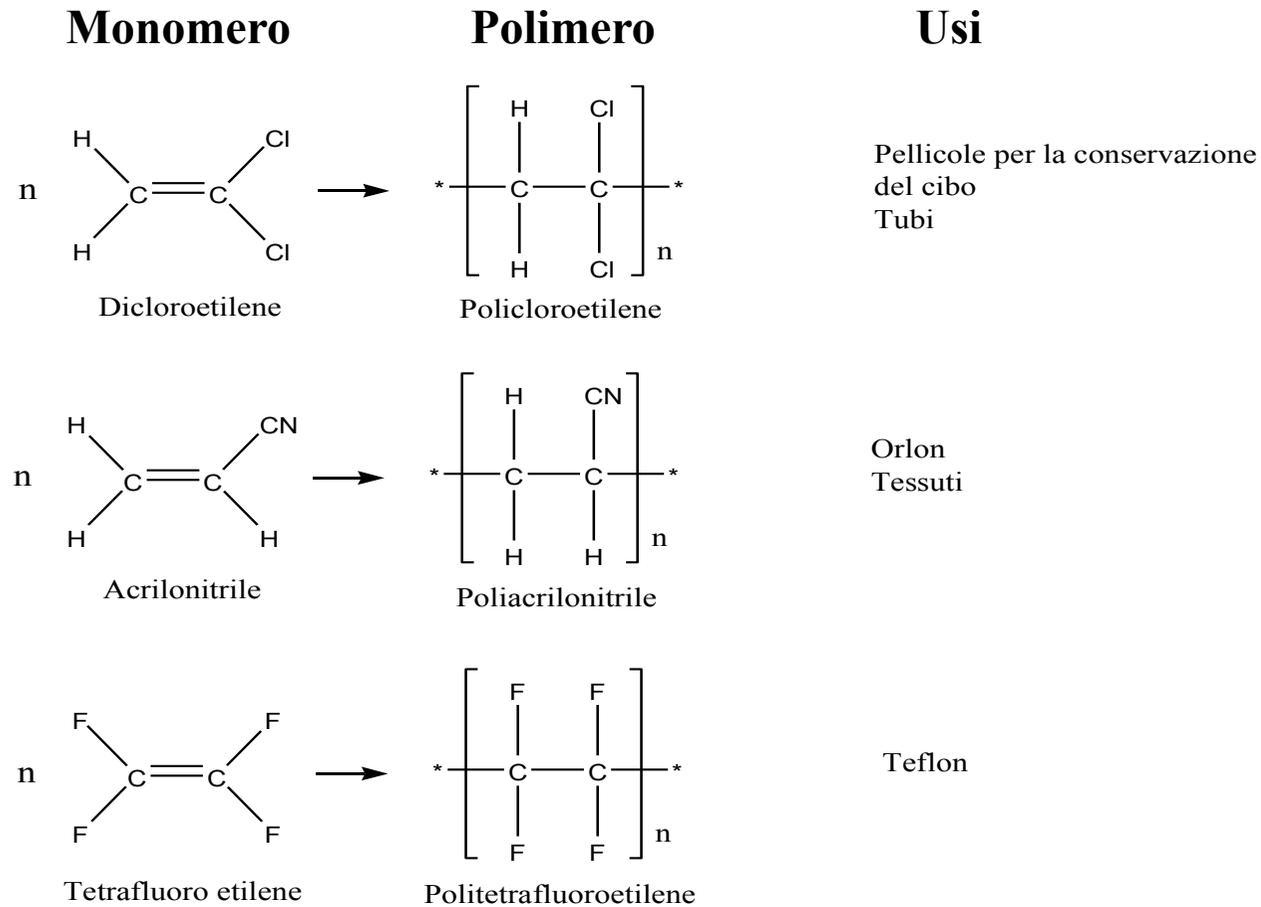
Monomero

Polimero

Usi

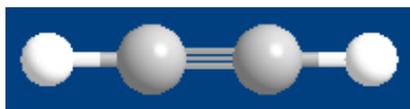


Altri esempi di reazione di polimerizzazione



Gli Alchini C_nH_{2n-2} ($n = 1, 2, 3...$)

Gli alchini sono quegli idrocarburi che hanno nella catena due atomi di carbonio ibridizzati sp adiacenti, che quindi formano tra loro un triplo legame.



L'alchino più piccolo è l'etino o acetilene

Nomenclatura:

Il nome di questi idrocarburi si ricava prendendo la catena più lunga di atomi di carbonio che contiene il triplo legame, da cui deriva **la radice del nome**, a questa si aggiunge il suffisso “**ino**”. Si antepone al nome un numero (il più piccolo possibile) che identifica il primo carbonio che forma il triplo legame.

Esempio:



(N) Radice del nome + ino = 2 pentino

Spesso si nominano i due radicali alchilici presenti a sinistra e a destra del triplo legame e li si associa all'acetilene. Il 2 pentino è anche detto: **metil-etil acetilene**

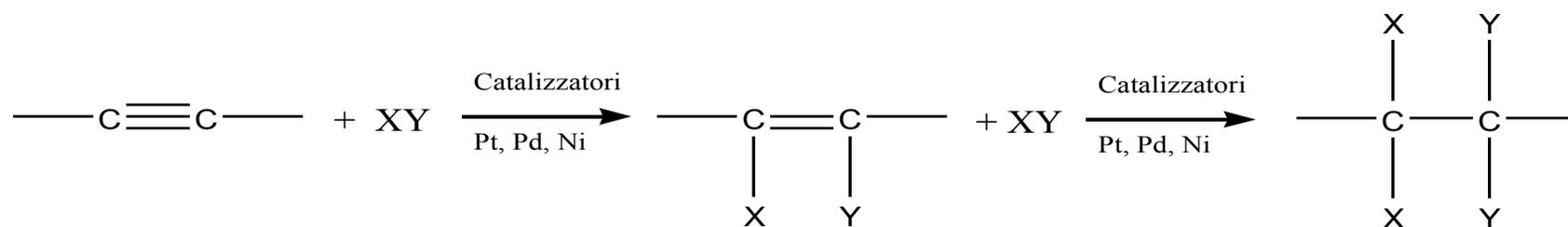
Proprietà fisiche degli alchini

Nome	Formula	P. f. °C	P. eb. °C	Densità (a 20°)
Acetilene	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	— 82	— 75	
Propino	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$	—101,5	— 23	
1-Butino	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	—122	9	
1-Pentino	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	— 98	40	0,695
1-Esino	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	—124	72	,719
1-Eptino	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	— 80	100	,733
1-Ottino	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	— 70	126	,747
1-Nonino	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	— 65	151	,763
1-Decino	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	— 36	182	,770
2-Butino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	— 24	27	,694
2-Pentino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	—101	55	,714
3-Metil-1-butino	$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$		29	,665
2-Esino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	— 92	84	,730
3-Esino	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	— 51	81	,725
3,3-Dimetil-1-butino	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	— 81	38	,669
4-Ottino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		131	,748
5-Decino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		175	,769

Reazioni chimiche degli alchini

Le reazioni degli alchini sono le reazioni del triplo legame.

Reazioni di addizione



In cui XY può essere:

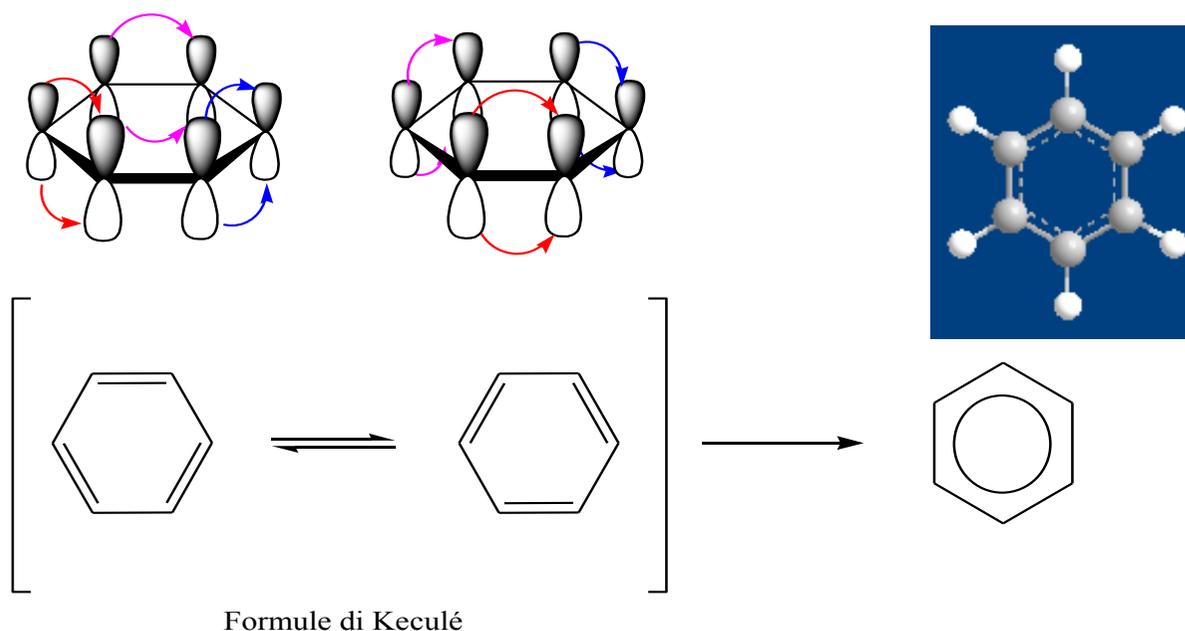
H₂, X₂ (Cl₂, Br₂, I₂), HX

HOH

Idrocarburi aromatici

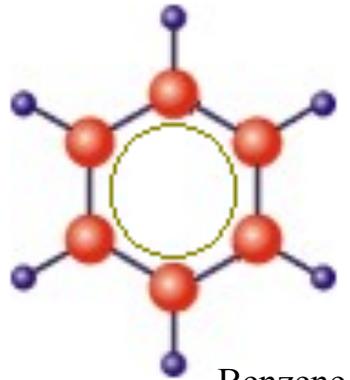
Si dicono composti aromatici, gli idrocarburi in cui in cui sono presenti più atomi di C adiacenti ibridizzati sp^2 , tale che si vengono a trovare vicini un numero di elettroni p da soddisfare la formula $4n+2$.

Il capostipite degli idrocarburi aromatici è il **benzene** (C_6H_6), ma il carattere aromatico esiste in ogni molecola contenente almeno un sestetto aromatico, comunque originato.

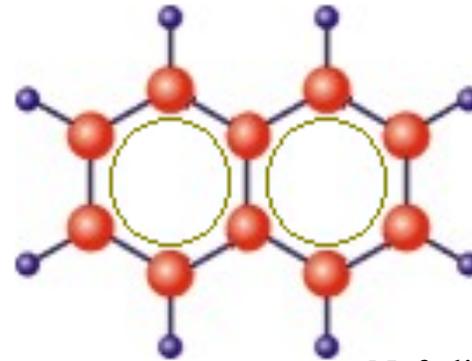


Il carattere aromatico di un idrocarburo si manifesta con una **notevole resistenza agli agenti ossidanti** e con la facilità di dar luogo a reazioni di sostituzione anziché di addizione, nonostante il carattere insaturo della molecola.

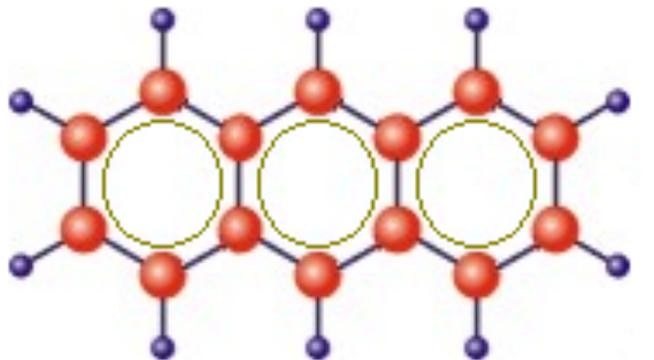
I composti aromatici policiclici sono planari; la complanarità dei diversi anelli benzeneci è determinata dalla interazione dei loro elettroni delocalizzati, la cui delocalizzazione si estende così a tutta la molecola.



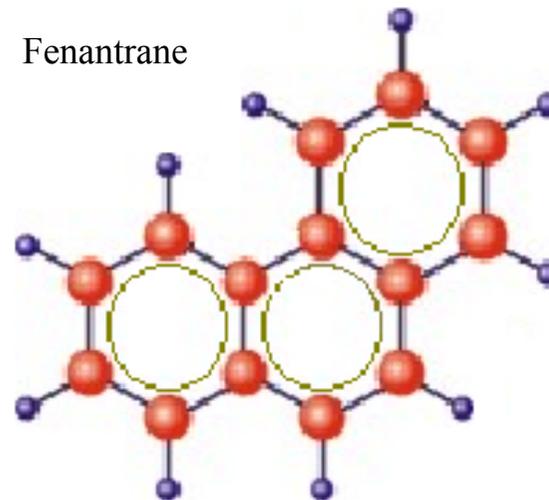
Benzene



Naftalina



Antracene

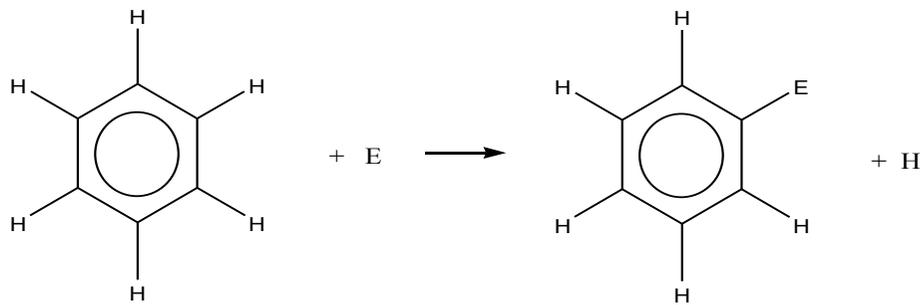


Fenantrane

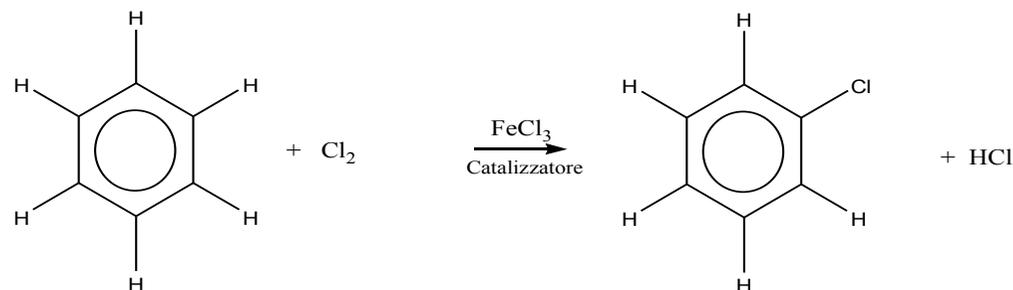
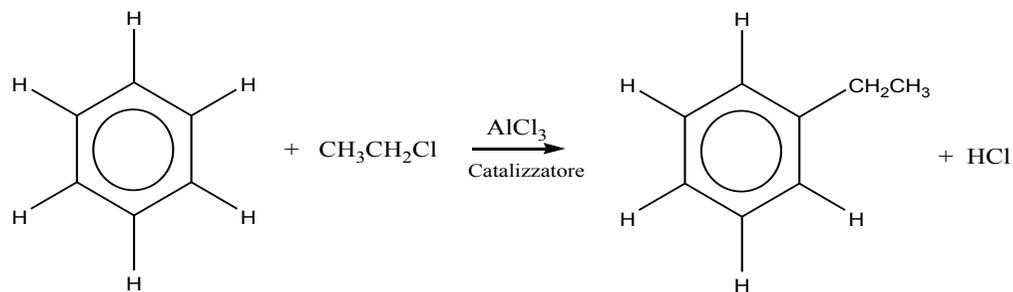
Reazioni chimiche dei composti aromatici

I composti aromatici danno esclusivamente reazione di sostituzione.

La reazione di addizione implica la rottura del sestetto aromatico, avviene con assorbimento di energia, mentre **la reazione di sostituzione**, che lascia il sestetto intatto, avviene con cessione di energia.



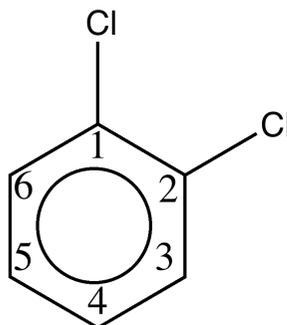
Esempi



Idrocarburi aromatici: nomenclatura

La nomenclatura dei derivati del benzene è simile a quella usata per i sistemi ciclici saturi.

In presenza di più sostituenti la loro posizione è indicata con i numeri

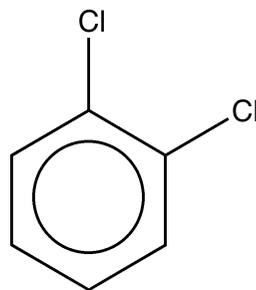


1,2-diclorobenzene

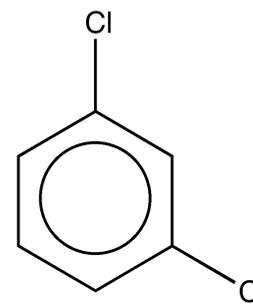
Si possono anche usare i prefissi

orto- (*o-*) sostituenti adiacenti; **meta-** (*m-*) sostituenti distanziati da un atomo di C;

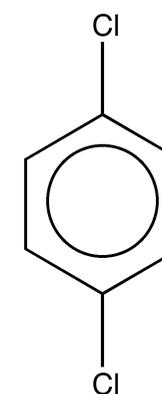
para- (*p-*) sostituenti contrapposti



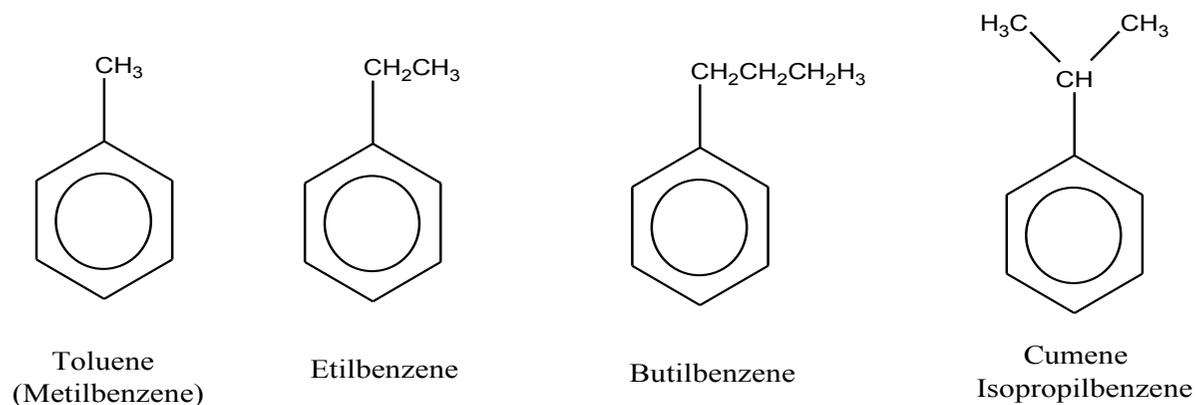
1,2 diclorobenzene
o-diclorobenzene



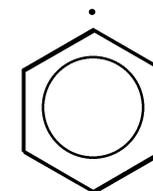
1,3 diclorobenzene
m-diclorobenzene



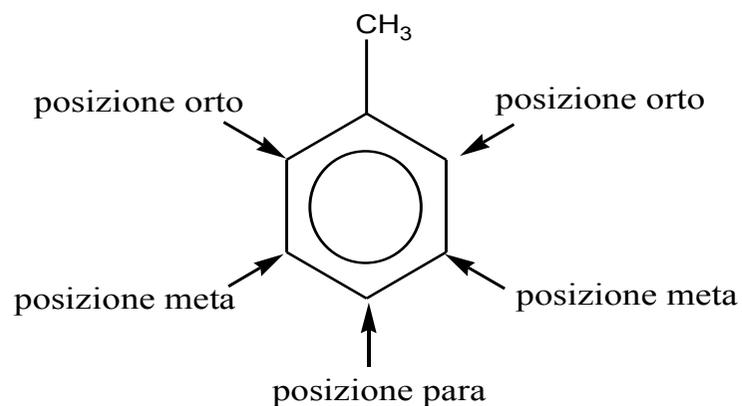
1,4 diclorobenzene
p-diclorobenzene



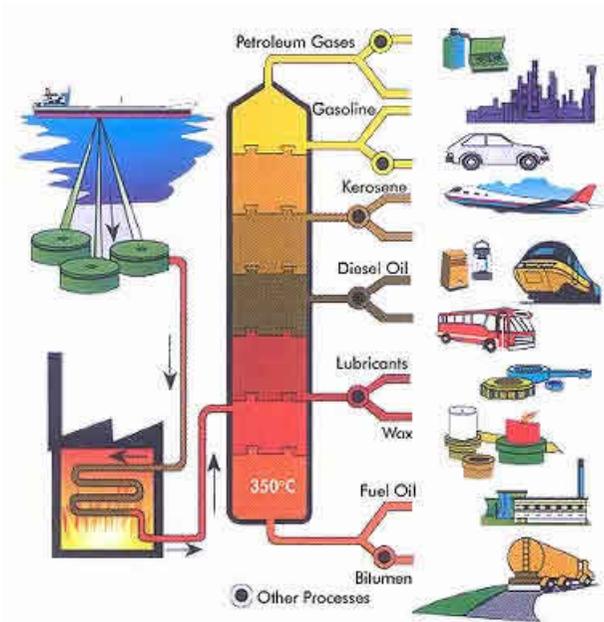
Quando il benzene funge da sostituito è detto gruppo **fenile**.



È importante notare che se nella molecola C_6H_6 si sostituisce un atomo H con un altro atomo o gruppo atomico viene a cessare l'equivalenza degli altri 5 atomi C, perché la distribuzione della carica elettrica delocalizzata non è più simmetrica.



Il petrolio



Il **petrolio** è un liquido denso, viscoso, costituito da migliaia di componenti, principalmente idrocarburi, formatosi per decomposizione di antiche specie marine e vegetali.

Le raffinerie producono composti utili dalle migliaia di differenti idrocarburi presenti nella miscela.

Il processo di separazione nella raffinazione è rappresentato da una **distillazione frazionata**.

Il petrolio è fondamentalmente una miscela di idrocarburi e la composizione elementare del petrolio grezzo è abbastanza costante e indipendente dall'origine geografica.

Elemento	%
Carbonio	83 -87
Idrogeno	11.4 – 11.8
Zolfo	0.05 – 8
Ossigeno	0.05 – 3
Azoto	0.02 – 1.3

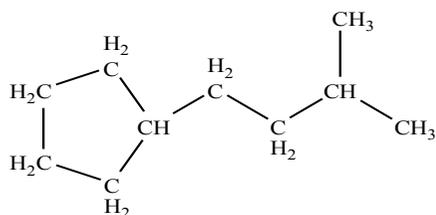
La valutazione di un grezzo non è comunque fatta sulla sua composizione elementare, ma sulla distribuzione delle **serie di idrocarburi presenti**

- **PARAFFINE** : idrocarburi saturi a catena aperta (ALCANI)
- **NAFTENI o CICLOPARAFFINE** : idrocarburi saturi contenenti almeno un anello (CICLOALCANI)
- **AROMATICI** : idrocarburi che contengono almeno un anello benzenico
- **NON SATURI o OLEFINE** : idrocarburi nei quali 2 o più atomi di C sono tenuti insieme da legami doppi o tripli (ALCHENI e ALCHINI).

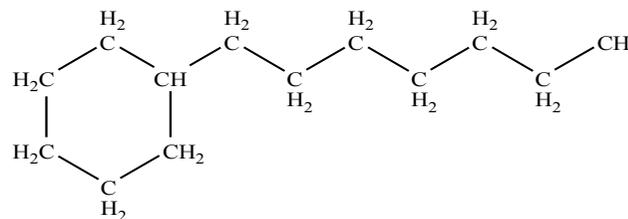
NAFTENI o CICLOPARAFFINE

Gli idrocarburi naftenici sono idrocarburi saturi costituiti da uno o più anelli di atomi di carbonio, ai quali possono essere unite catene laterali paraffiniche.

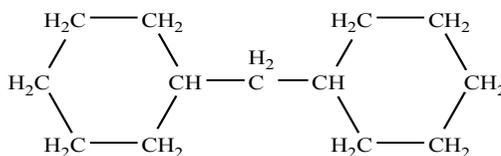
La formula generale è $C_nH_{2n+2-2R_n}$ in cui R_n è il numero di anelli presenti nella molecola. Gli anelli più stabili sono quelli a 5 (ciclopentano) o 6 (cicloesano) atomi di C che si trovano infatti in abbondanza nei petroli.



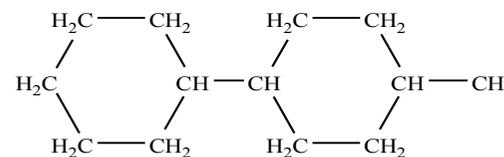
Alchilciclopentano



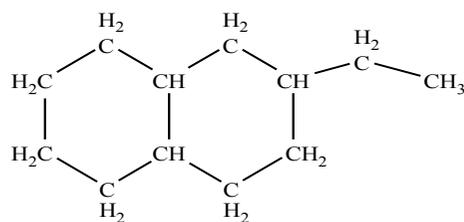
Alchilcicloesano



Alcan dicitcloesil



Nafteni coniugati



Nafteni condensati

Idrocarburi Aromatici

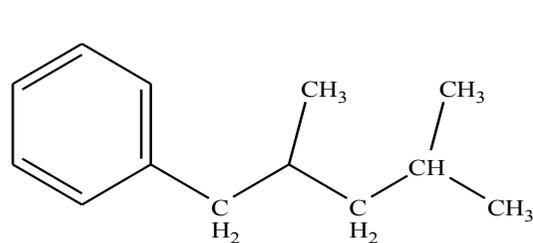
Gli idrocarburi aromatici contengono nella molecola uno o più anelli aromatici ai quali possono essere unite catene laterali paraffiniche e/o anelli saturi.

Nelle frazioni leggere di petrolio i soli aromatici presenti sono il benzene C_6H_6 e alcuni alchilbenzeni come il toluene $C_6H_5-CH_3$.

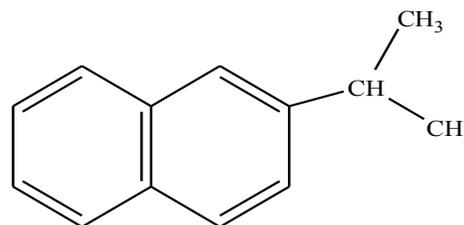
Si distinguono diverse classi:

1) ad anelli isolati; 2) ad anelli pericondensati; 3) ad anelli catacondensati.

Questi ultimi, che hanno due atomi di C vicini in comune tra due anelli (naftalina, fenantrene, antracene ecc.), sono particolarmente abbondanti nei grezzi



Aromatici monociclici

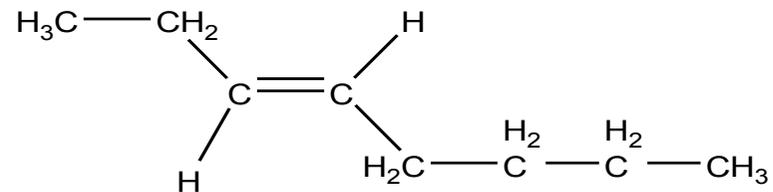


Aromatici condensati

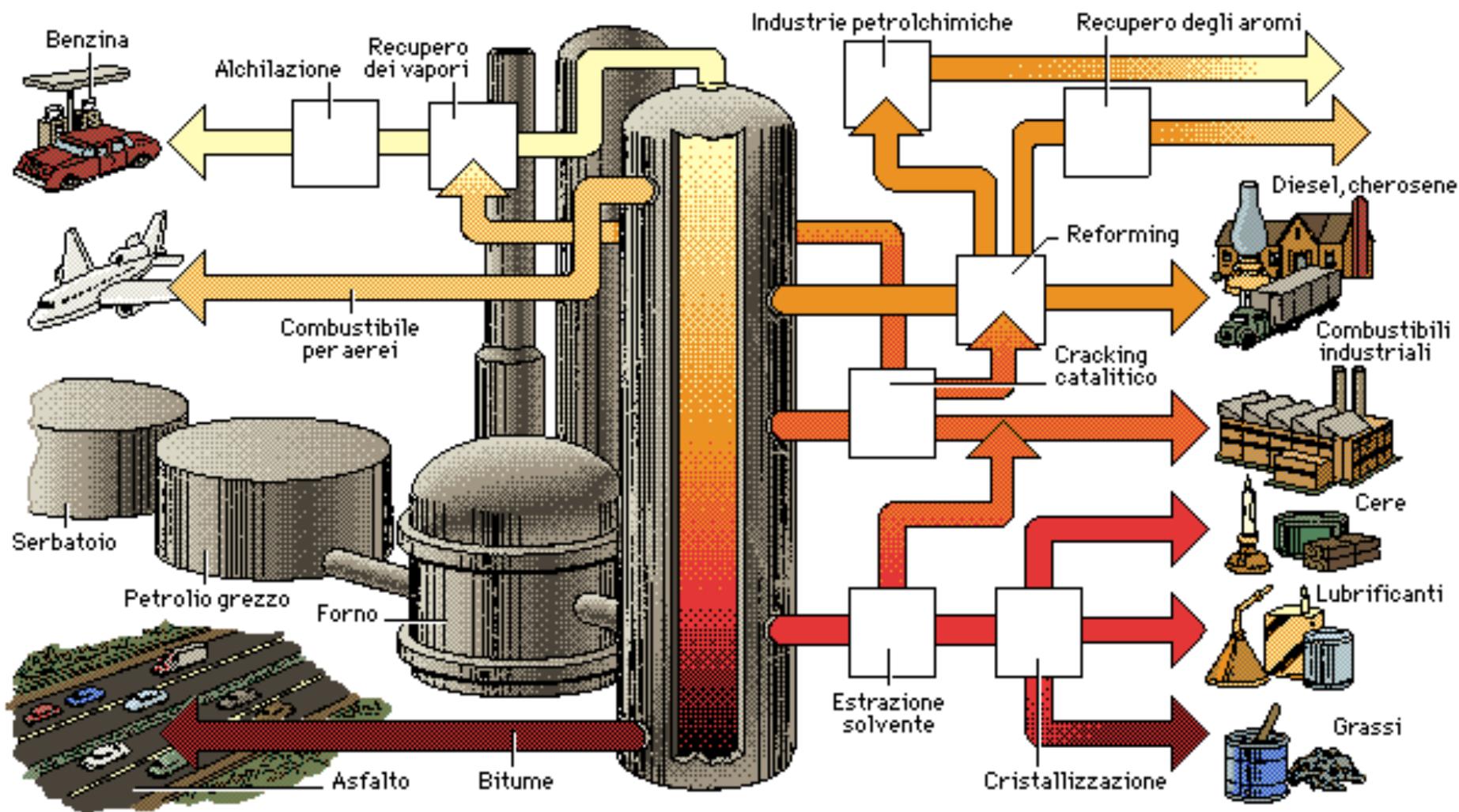
Idrocarburi non saturi

Gli idrocarburi non saturi non costituiscono una componente fondamentale nella composizione del grezzo.

Essi sono invece presenti in percentuali rilevanti nei prodotti di trasformazione termica e catalitica, come per esempio **le olefine** che sono idrocarburi insaturi caratterizzati dalla presenza di un doppio legame C=C.



Distillazione frazionata

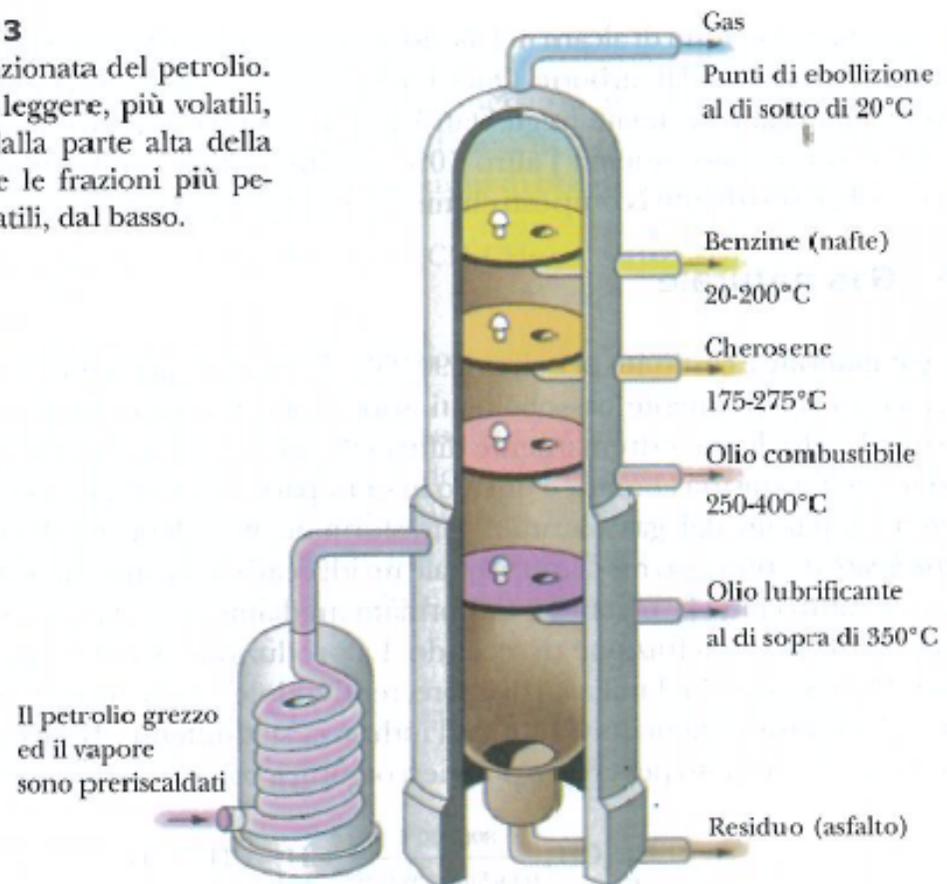


Le frazioni sono le seguenti:

- 1) **I gas che bollono al di sotto dei 20 °C** e sono idrocarburi come propano, butano e isobutano che possono essere liquefatte a t.a. e raccolte in bombole (GPL che si usa in cucina o per riscaldare ambienti).
- 2) **Le nafte**, idrocarburi con p.e. 20-200 °C (che rappresenta la fonte principale della benzina).
- 3) **Il cherosene**, idrocarburi da C₉ a C₁₅ con p.e. 175-275 °C.

Figura 3.13

Distillazione frazionata del petrolio. Le frazioni più leggere, più volatili, sono rimosse dalla parte alta della colonna mentre le frazioni più pesanti, meno volatili, dal basso.



- 4) **L'olio combustibile**, idrocarburi da C15 a C18 con p.e. 250-400 °C. E' il carburante per i motori diesel.
- 5) **L'olio lubrificante e combustibile pesante**, idrocarburi p.e. superiori a 350 °C.
- 6) **L'asfalto** è il residuo nero, catramoso che si ottiene dopo rimozione di tutte le frazioni volatili.

La benzina è una miscela complessa di idrocarburi da C₆ a C₁₂

Figura 3.13

Distillazione frazionata del petrolio. Le frazioni più leggere, più volatili, sono rimosse dalla parte alta della colonna mentre le frazioni più pesanti, meno volatili, dal basso.

