

COMPLEMENTI A

Formule empiriche e formule molecolari

Nella prima metà del diciannovesimo secolo J.J. Berzelius, J.B. A. Dumas, Justus Liebig e Stanislao Cannizzaro misero a punto i metodi per la determinazione delle formule dei composti organici. Anche se le procedure sperimentali per queste analisi sono state successivamente raffinate, i metodi fondamentali per la determinazione della composizione elementare di un composto organico oggi sono sostanzialmente gli stessi. Una quantità del composto da analizzare, pesata accuratamente, è trasformata per ossidazione completa in biossido di carbonio e acqua. Dalle quantità accuratamente pesate di biossido di carbonio e di acqua, si risale alle percentuali di carbonio e di idrogeno presenti nel composto iniziale. La percentuale di azoto è in genere determinata misurando il volume di azoto (N₂) liberato in un esperimento distinto.

Sono state sviluppate tecniche speciali per determinare la composizione percentuale di altri elementi tipicamente presenti nei composti organici, ma la valutazione diretta della percentuale di ossigeno è alquanto difficile. Tuttavia, se è nota la composizione percentuale di tutti gli altri elementi presenti in un dato composto, la percentuale di ossigeno può essere ricavata per differenza. Gli esempi successivi illustrano come eseguire simili calcoli.

ESEMPIO A

In base all'analisi elementare, un nuovo composto organico è costituito da:

Carbonio	67,95%
Idrogeno	5,69
Azoto	<u>26,20</u>
Totale:	99,84%

Poiché la somma complessiva delle percentuali è molto vicina al 100% (entro l'errore sperimentale), è lecito assumere che non siano presenti ulteriori elementi. Ai fini del calcolo conviene ragionare con 100 g di campione. 100 g di campione contengono:

- 67,95 g di carbonio
- 5,69 g di idrogeno
- 26,20 g di azoto

In altri termini, si utilizzano le percentuali *in peso* per ottenere i rapporti *in peso* degli elementi presenti nella sostanza. Per scrivere la formula della sostanza, però, bisogna esprimere i rapporti *in moli*.

A2 COMPLEMENTI A FORMULE EMPIRICHE E FORMULE MOLECOLARI

Dividendo i rapporti in peso dei singoli elementi ciascuno per la massa atomica dell'elemento corrispondente, si ottengono le moli di ciascun elemento presenti in 100 g del composto. Le seguenti operazioni forniscono i rapporti in moli degli elementi presenti nella sostanza:

$$\text{C} \quad \frac{67,95 \text{ g}}{12,01 \text{ g mol}^{-1}} = 5,66 \text{ mol}$$

$$\text{H} \quad \frac{5,69 \text{ g}}{1,008 \text{ g mol}^{-1}} = 5,64 \text{ mol}$$

$$\text{N} \quad \frac{26,20 \text{ g}}{14,01 \text{ g mol}^{-1}} = 1,87 \text{ mol}$$

Una possibile formula per il composto è quindi $\text{C}_{5,66}\text{H}_{5,64}\text{N}_{1,87}$.

Per convenzione, nelle formule si riportano numeri *interi*, quindi bisogna convertire i numeri frazionali di moli in numeri interi dividendo ciascuno di essi per 1,87, il numero più piccolo.

$$\text{C} \quad \frac{5,66}{1,87} = 3,03 \text{ which is } \sim 3$$

$$\text{H} \quad \frac{5,64}{1,87} = 3,02 \text{ which is } \sim 3$$

$$\text{N} \quad \frac{1,87}{1,87} = 1,00$$

Quindi, entro l'errore sperimentale, i rapporti in moli sono 3 C a 3 H a 1 N, e la formula empirica del composto è $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$. Per *formula empirica*, si intende la formula i cui pedici sono gli interi più piccoli che esprimono il rapporto degli atomi presenti nel composto. Al contrario, una formula molecolare svela la composizione effettiva di una molecola. La formula *molecolare* del composto in esame potrebbe essere $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ o un multiplo intero di $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$, vale a dire $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$ e così via. Se in un esperimento distinto si trova che la massa molecolare del composto è 108 ± 3 , si può concludere con certezza che la formula molecolare è $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$.

<u>FORMULA</u>	<u>MASSA MOLECOLARE</u>
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	53,06
$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$	106,13 (rientra nell'intervallo 108 ± 3)
$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$	159,19
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$	212,26

Il metodo più accurato per la determinazione della massa molecolare si basa sulla spettrometria di massa ad alta risoluzione. Per determinare la massa molecolare di un composto si può ricorrere ad un'ampia gamma di metodi alternativi basati sull'abbassamento del punto crioscopico, sull'innalzamento del punto ebullioscopico, sulla pressione osmotica e sulla densità del vapore.

ESEMPIO B

L'istidina, un amminoacido, presenta la seguente analisi elementare:

carbonio	46,38%
idrogeno	5,90
azoto	<u>27,01</u>
Totale:	79,29
Differenza	<u>20,71</u> (si assume essere ossigeno)
	100,00%

Poiché nell'istidina non sono presenti altri elementi oltre al carbonio, all'idrogeno e all'azoto si assume che la differenza sia imputabile all'ossigeno. Di nuovo, supponiamo di avere 100 g di campione e dividiamo la massa di ciascun elemento per la corrispondente massa atomica. In questo modo si ottengono i rapporti in moli

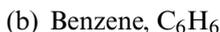
	(A)	(B)	(C)
C	$\frac{46,38}{12,01} = 3,86$	$\frac{3,86}{1,29} = 2,99$	$\times 2 = 5,98 \sim 6$ atomi di carbonio
H	$\frac{5,90}{1,008} = 5,85$	$\frac{5,85}{1,29} = 4,53$	$\times 2 = 9,06 \sim 9$ atomi di idrogeno
N	$\frac{27,01}{14,01} = 1,93$	$\frac{1,93}{1,29} = 1,50$	$\times 2 = 3,00 = 3$ atomi di azoto
O	$\frac{20,71}{16,00} = 1,29$	$\frac{1,29}{1,29} = 1,00$	$\times 2 = 2,00 = 2$ atomi di ossigeno

Dividendo le moli di ciascun elemento (A) per il numero più piccolo di moli, non si ottiene un insieme di numeri molto vicini a interi. Moltiplicando ciascun numero della colonna (B) per due, si ottiene l'insieme di numeri (C) prossimi a interi. La formula empirica dell'istidina è quindi $C_6H_9N_3O_2$.

In un altro esperimento si è trovato che la massa molecolare dell'istidina è 158 ± 5 . La massa che corrisponde alla formula empirica dell'istidina (155,15) rientra in tale intervallo, quindi la formula molecolare del composto coincide con la formula empirica.

PROBLEMI

A.1 Qual è la formula empirica di ciascuno dei seguenti composti?



A4 COMPLEMENTI A FORMULE EMPIRICHE E FORMULE MOLECOLARI

- A.2 Calcolate la formula molecolare di ciascuno dei seguenti composti a partire dalla formula empirica e dalla massa molecolare.

<u>FORMULA EMPIRICA</u>	<u>MASSA MOLECOLARE</u>
(a) CH ₂ O	179 ± 5
(b) CHN	80 ± 5
(c) CCl ₂	410 ± 10

- A.3 L'analisi elementare della penicillina G, un comune antibiotico è: C, 57,45%; H, 5,40%; N, 8,45%; S, 9,61%. La massa molecolare di G è 330 ± 10. Assumendo che non siano presenti altri elementi ad eccezione dell'ossigeno, calcolate la formula empirica e quella molecolare del composto.
- A.4 Calcolate la composizione percentuale di ciascuno dei seguenti composti.
- (a) C₆H₁₂O₆
 - (b) CH₃CH₂NO₂
 - (c) CH₃CH₂CBr₃
- A.5 Il composto organometallico ferrocene contiene il 30,02% di ferro. Qual è la massa molecolare minima del ferrocene?
- A.6 Dall'analisi elementare di un composto gassoso si ottengono i seguenti dati: C = 40,04%, H = 6,69%. A temperatura e pressione standard, 1,00 g del gas occupa un volume di 746 mL. Qual è la formula molecolare del composto?
- A.7 A pressione e temperatura standard, un idrocarburo gassoso ha una densità di 1,251 g L⁻¹. Dalla combustione completa di un campione di 1 L dell'idrocarburo si ottengono 3,926 g di biossido di carbonio e 1,608 g di acqua. Qual è la formula molecolare dell'idrocarburo?
- A.8 La nicotinammide, una vitamina che previene l'insorgenza della pellagra, ha la seguente analisi elementare: C, 59,10%, H, 4,92%, N, 22,91%. La massa molecolare della nicotinammide, determinata nel corso di un altro esperimento, è pari a 120 ± 5. Qual è la formula molecolare della nicotinammide?
- A.9 L'antibiotico cloramfenicolo ha la seguente analisi elementare C, 40,88%, H, 3,74%, Cl, 21,95%, N = 8,67%. La massa molecolare dell'antibiotico è 300 ± 30. Qual è la formula molecolare del cloramfenicolo?

SOLUZIONI

 A.1 (a) NH_2 (b) CH (c) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (d) $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ (e) CH_2 (f) CH

A.2	<u>FORMULA EMPIRICA</u>	<u>MASSA FORMULA EMPIRICA</u>	$\left(\frac{\text{MASSA MOLECOLARE}}{\text{MASSA FORM. EMP.}} \right)$	<u>FORMULA MOLECOLARE</u>
(a)	CH_2O	30	$\frac{179}{30} \cong 6$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
(b)	CHN	27	$\frac{80}{27} \cong 3$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$
(c)	CCl_2	83	$\frac{410}{83} \cong 5$	C_5Cl_{10}

A.3 In un campione di 100 g le quantità degli elementi sono:

	<u>MASSA</u>	<u>Moli (A)</u>	<u>(B)</u>
C	57,45	$\frac{57,45}{12,01} = 4,78$	$\frac{4,78}{0,300} = 15,9 \cong 16$
H	5,40	$\frac{5,40}{1,008} = 5,36$	$\frac{5,36}{0,300} = 17,9 \cong 18$
N	8,45	$\frac{8,45}{14,01} = 0,603$	$\frac{0,603}{0,300} = 2,01 \cong 2$
S	9,61	$\frac{9,61}{32,06} = 0,300$	$\frac{0,300}{0,300} = 1,00 = 1$
O*	19,09	$\frac{19,09}{16,00} = 1,19$	$\frac{1,19}{0,300} = 3,97 \cong 4$
	<u>100,00</u>		

(* ricavato per differenza da 100)

La formula empirica è quindi $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_4$. La massa corrispondente alla formula empirica (334,4) rientra nell'intervallo dei possibili valori per la massa molecolare (330 ± 10), quindi la formula molecolare della penicillina G coincide con la formula empirica del composto.

A.4 (a) Per calcolare la composizione percentuale a partire dalla formula molecolare, si determina dapprima la massa di ciascun elemento presente in 1 mole del composto. Per $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,

$$\begin{aligned} \text{C}_6 &= 6 \times 12,01 = 72,06 & \frac{72,06}{180,2} &= 0,400 = 40,0\% \\ \text{H}_{12} &= 12 \times 1,008 = 12,10 & \frac{12,10}{180,2} &= 0,0671 = 6,7\% \\ \text{O}_6 &= \frac{6 \times 16,00 = 96,00}{\text{Massa molecolare } 180,16} & \frac{96,00}{180,2} &= 0,533 = 53,3\% \end{aligned}$$

Quindi, si determina la percentuale di ciascun elemento con la formula:

$$\text{Percentuale di A} = \frac{\text{massa di A}}{\text{massa molecolare}} \times 100$$

$$(b) \quad C_2 = 2 \times 12,01 = 24,02 \quad \frac{24,02}{75,07} = 0,320 = 32,0\%$$

$$H_5 = 5 \times 1,008 = 5,04 \quad \frac{5,04}{75,07} = 0,067 = 6,7\%$$

$$N = 1 \times 14,01 = 14,01 \quad \frac{14,01}{75,07} = 0,187 = 18,7\%$$

$$O_2 = 2 \times 16,00 = \underline{32,00} \quad \frac{32,00}{75,07} = 0,426 = 42,6\%$$

$$\text{Totale} = 75,07$$

$$(c) \quad C_3 = 3 \times 12,01 = 36,03 \quad \frac{36,03}{280,77} = 0,128 = 12,8\%$$

$$H_5 = 5 \times 1,008 = 5,04 \quad \frac{5,04}{280,77} = 0,018 = 1,8\%$$

$$Br_3 = 3 \times 79,90 = \underline{239,70} \quad \frac{239,70}{280,77} = 0,854 = 85,4\%$$

$$\text{Totale} = 280,77$$

A.5 Poiché il composto contiene ferro, ciascuna molecola deve contenere almeno un atomo di ferro e 1 mole del composto deve contenere 55,85 g di ferro, quindi:

$$\begin{aligned} \text{Massa molecolare del ferrocene} &= 55,85 \frac{\text{g di Fe}}{\text{mol}} \times \frac{1,000 \text{ g}}{0,3002 \text{ g di Fe}} \\ &= 186,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

A.6 Dapprima si determina la formula empirica. Assumendo che la differenza da 100 della somma delle percentuali sia imputabile all'ossigeno, si ottiene:

$$\begin{array}{rcccl} C & 40,04 & \frac{40,04}{12,01} = 3,33 & \frac{3,33}{3,33} = 1 \\ H & 6,69 & \frac{6,69}{1,008} = 6,64 & \frac{6,64}{3,33} \cong 2 \\ O & \frac{53,27}{100,00} & \frac{53,27}{16,00} = 3,33 & \frac{3,33}{3,33} = 1 \end{array}$$

La formula empirica è CH_2O .

Per determinare la formula molecolare bisogna dapprima calcolare la massa molecolare. A temperatura e pressione standard, il volume occupato da 1 mole di gas ideale è

22,4 L. Assumendo un comportamento ideale,

$$\frac{1,00 \text{ g}}{0,746 \text{ L}} = \frac{\text{massa molecolare}}{22,4 \text{ L}}$$

$$\text{massa molecolare} = \frac{(1,00)(22,4)}{0,746} = 30,0 \text{ g}$$

La massa della formula empirica (30,0) è uguale alla massa molecolare, quindi la formula empirica coincide con la formula molecolare.

A.7 Come per il problema A.6, la massa molecolare si trova impostando l'equazione

$$\frac{1,251 \text{ g}}{1,00 \text{ L}} = \frac{\text{massa molecolare}}{22,4 \text{ L}}$$

$$\text{massa molecolare} = (1,251)(22,4)$$

$$\text{massa molecolare} = 28,02$$

Per determinare la formula empirica, bisogna calcolare la quantità di carbonio presente in 3,926 g di biossido di carbonio e la quantità di idrogeno presente in 1,608 g di acqua.

$$\text{C} \left(3,926 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2} \right) \left(\frac{12,01 \text{ g C}}{44,01 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2}} \right) = 1,071 \text{ g di carbonio}$$

$$\text{H} \left(1,608 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{2,016 \text{ g H}}{18,016 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \frac{0,180 \text{ g di idrogeno}}{1,251 \text{ g di campione}}$$

La massa complessiva di C e H in un campione di 1,251 g è 1,251 g. Pertanto, non sono presenti altri elementi.

Per determinare la formula empirica, si procede nel modo delineato nel Problema A.6, posto che la massa del campione è 1,251 g anziché 100 g.

$$\text{C} \quad \frac{1,071}{12,01} = 0,0892 \quad \frac{0,0892}{0,0892} = 1$$

$$\text{H} \quad \frac{0,180}{1,008} = 0,179 \quad \frac{0,179}{0,0892} = 2$$

La formula empirica è quindi CH_2 . La massa che compete alla formula empirica (14) è circa la metà della massa molecolare, quindi la formula molecolare del composto è C_2H_4 .

A.8 Seguendo il procedimento delineato nel Problema A.3:

$$\text{C} \quad 59,10 \quad \frac{59,10}{12,01} = 4,92 \quad \frac{4,92}{0,817} = 6,02 \cong 6$$

$$\text{H} \quad 4,92 \quad \frac{4,92}{1,008} = 4,88 \quad \frac{4,88}{0,817} = 5,97 \cong 6$$

A8 COMPLEMENTI A FORMULE EMPIRICHE E FORMULE MOLECOLARI

$$\text{N} \quad 22,91 \quad \frac{22,91}{14,01} = 1,64 \quad \frac{1,64}{0,817} = 2$$

$$\text{O} \quad 13,07 \quad \frac{13,07}{16,00} = 0,817 \quad \frac{0,817}{0,817} = 1$$

$$\frac{100,00}{100,00}$$

La formula empirica è $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. La massa che corrisponde alla formula empirica, 122,13, coincide entro l'errore sperimentale con la massa molecolare del composto, per cui la formula molecolare è uguale alla formula empirica.

A.9

$$\text{C} \quad 40,88 \quad \frac{40,88}{12,01} = 3,40 \quad \frac{3,40}{0,619} = 5,5 \quad 5,5 \times 2 = 11$$

$$\text{H} \quad 3,74 \quad \frac{3,74}{1,008} = 3,71 \quad \frac{3,71}{0,619} = 6 \quad 6 \times 2 = 12$$

$$\text{Cl} \quad 21,95 \quad \frac{21,95}{35,45} = 0,619 \quad \frac{0,619}{0,619} = 1 \quad 1 \times 2 = 2$$

$$\text{N} \quad 8,67 \quad \frac{8,67}{14,01} = 0,619 \quad \frac{0,619}{0,619} = 1 \quad 1 \times 2 = 2$$

$$\text{O} \quad 24,76 \quad \frac{24,76}{16,00} = 1,55 \quad \frac{1,55}{0,619} = 2,5 \quad 2,5 \times 2 = 5$$

$$\frac{100,00}{100,00}$$

La formula empirica è $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$. La massa corrispondente alla formula empirica (323) è uguale alla massa molecolare del composto, quindi la formula molecolare coincide con la formula empirica.
