

Jacobus Hendricus van't Hoff

Jacobus Hendricus van't Hoff nacque a Rotterdam nel 1852 e vi morì nel 1911. Insegnò a Utrecht, ad Amsterdam (1878-1896) e a Berlino. Van't Hoff fu il primo chimico a ricevere il Premio Nobel nel 1901, come riconoscimento del suo lavoro nei campi della stereochimica, della cinetica chimica e della termodinamica.



■ La stereochimica

Nel 1874, lo scienziato olandese presentò lo scritto che doveva renderlo famoso, intitolato *Proposta di sviluppare nello spazio le attuali formule strutturali chimiche, con osservazioni sui rapporti tra potere rotatorio e costituzione chimica nei composti organici*. Quasi nello stesso periodo, partendo da premesse diverse, il francese Joseph Achille Le Bel arrivava alle stesse conclusioni di van't Hoff e cioè che l'atomo di carbonio del metano (e di tutti gli altri composti con quattro sostituenti) ha struttura tetraedrica.

Per la verità, nel 1869 Emanuele Paternò aveva già proposto un modello tetraedrico dell'atomo di carbonio, senza ottenere l'attenzione della comunità scientifica internazionale.

L'idea che la molecola del metano fosse tetraedrica fu una vera rivoluzione, e non fu accettata da tutta la comunità scientifica. Molti infatti ritenevano che non avesse senso parlare della forma di un oggetto invisibile come una molecola. Nel 1877 il grande chimico tedesco Adolf Kolbe arrivò a pubblicare un articolo pieno di invettive contro il giovane van't Hoff. Le ricerche successive tuttavia finirono per dare ragione a van't Hoff e a Le Bel.

Il più importante uso pratico della stereochimica fu la spiegazione della natura degli isomeri delle molecole di zucchero, grazie all'opera di Emil Fischer (1852-1919). Egli usò la fenilidrazina per preparare composti derivati degli zuccheri da usare nei suoi esperimenti.

■ Termodinamica: l'equazione di van't Hoff e le proprietà colligative delle soluzioni

Van't Hoff ebbe una carriera scientifica straordinaria. Dopo la stereochimica si occupò di chimica fisica, dedicandosi a studi di cinetica chimica e di termodinamica.

Nel 1884 apparve il suo libro sugli *Studi di dinamica*

chimica, contenente la trattazione della velocità di reazione e l'applicazione della termodinamica alla chimica. Nel libro enunciò il principio dell'equilibrio mobile: *ogni equilibrio fra due sistemi è spostato, dall'abbassamento della temperatura, nella direzione in cui si produce calore*.

Da ogni equilibrio chimico, otteniamo un'informazione importante sulla variazione di energia libera. Infatti, all'equilibrio, $\Delta G = 0$.

Nelle condizioni standard di pressione, la variazione dell'energia libera è correlata alla costante di equilibrio K :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Il simbolo in alto a destra di G° indica la condizione standard di pressione a una determinata temperatura. La variazione dell'energia libera varia con la temperatura; fu van't Hoff a trovare l'equazione corrispondente, detta *equazione isocora di van't Hoff*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

Questa equazione (che possiamo scrivere in forme diverse) ci permette di calcolare il modo in cui la costante di equilibrio varia con la temperatura, se è nota ΔH° . Inoltre, sapendo come ΔH° varia con la temperatura, integrando l'equazione è possibile conoscere la costante di equilibrio a qualsiasi temperatura.

Van't Hoff studiò anche la pressione osmotica delle soluzioni e, più in generale, le proprietà colligative delle soluzioni. Nel 1886, nel suo lavoro sulle soluzioni diluite, egli dimostrò che la pressione osmotica esercitata da una sostanza in soluzione è uguale alla pressione esercitata da un gas occupante lo stesso volume della soluzione.

Le ricerche di van't Hoff sulla pressione osmotica gli suggerirono di considerare le soluzioni molto diluite come miscele gassose. Pertanto, la pressione osmotica segue la legge dei gas ideali:

$$\pi V = knT$$

dove k è uguale alla costante dei gas R . In questo modo, *a uguali pressioni osmotiche e temperature, uguali volumi di soluzioni contengono lo stesso numero di molecole che ci sono, alla stessa temperatura e pressione, in un uguale volume di gas*.

Applicando i principi della termodinamica, van't Hoff fu capace di dedurre un collegamento quantitativo fra la pressione osmotica e l'abbassamento del punto di fusione o l'abbassamento della tensione di vapore di una soluzione.