Verifica di fine parte I

Scienze naturali 5 · Parte I · La chimica organica: struttura, reattività, materiali · versione 1.0
Verifica: Verifica di fine parte I · pagine 177–182 del volume completo · estratto per lo studio

La chimica organica: struttura, reattività, materiali (parte I: capitoli 1–6). Tempo: 100 minuti. Punteggio totale: 100 punti. Puoi usare la calcolatrice e le tavole dell'appendice (costanti, ordine di priorità dei gruppi funzionali, costanti di acidità). Nei calcoli scrivi i passaggi e indica sempre le unità di misura; dai i risultati con il numero corretto di cifre significative. Nei meccanismi disegna le frecce curve dalla coppia di elettroni all'atomo o al legame verso cui si spostano.

Punteggio. Scelta multipla: 2 punti per ogni risposta corretta (24 punti). Vero o falso: 2 punti ciascuno; 1 punto se la risposta è giusta ma la correzione dell'affermazione falsa manca o è sbagliata (12 punti). Applicare: 5 punti ciascuno, di cui 3 per l'impostazione (il meccanismo o il metodo) e 2 per il risultato corretto (40 punti). Indagare e argomentare: 6 punti ciascuno, 2 per i concetti scientifici corretti, 2 per la completezza del ragionamento, 2 per la chiarezza e l'uso del lessico specifico (24 punti).

Comprendere e ricordare (12 × 2 punti)

1. ● Quale di queste specie si comporta da elettrofilo?
   - **A.** NH_3
   - **B.** CN^-
   - **C.** H_2O
   - **D.** $(CH_3)_3C^+$

2. ●● Il nome IUPAC del composto $HO–CH_2–CH_2–COOH$ è:
   - **A.** acido 2-idrossipropanoico
   - **B.** 3-carbossipropan-1-olo
   - **C.** acido 3-idrossipropanoico
   - **D.** 3-idrossipropanale

3. ● Quale di queste trasformazioni è un'ossidazione del carbonio?
   - **A.** etanolo → etanale
   - **B.** etene → etano
   - **C.** propanone → propan-2-olo
   - **D.** acido etanoico → etanale

4. ● Il (*R*)-butan-2-olo e il (*S*)-butan-2-olo hanno:

   A. temperature di ebollizione diverse

   B. formule di struttura diverse

   C. rotazioni specifiche uguali in valore assoluto e di segno opposto

   D. la relazione di diastereoisomeri

5. ●● Quanti stereoisomeri esistono del 2,3-dibromobutano, $CH_3–CHBr–CHBr–CH_3$?

   A. 2

   B. 3

   C. 4

   D. 6

6. ●● L'1-bromo-1-cloroetene, $CH_2=CBrCl$, presenta isomeria *E*/*Z*?

   A. sì: esiste un isomero *E* e un isomero *Z*

   B. sì, ma si descrive solo con cis/trans

   C. no, perché contiene atomi di alogeno

   D. no, perché uno dei carboni del doppio legame porta due atomi uguali

7. ● Nell'addizione di HBr al propene, l'intermedio che porta al prodotto principale è:

   A. il carbocatione primario $CH_3CH_2CH_2^+$

   B. il carbocatione secondario $CH_3C^+HCH_3$

   C. lo ione bromonio

   D. un radicale secondario

8. ●● La nitrazione del nitrobenzene dà come prodotto principale:

   A. l'1,3-dinitrobenzene

   B. l'1,2-dinitrobenzene

   C. l'1,4-dinitrobenzene

   D. quantità uguali di 1,2- e 1,4-dinitrobenzene

9. ●● Quale di questi alogenoderivati reagisce più rapidamente per S_N2 con lo ione ioduro in propanone?

   A. 2-bromo-2-metilpropano

   B. 2-bromopropano

   C. bromobenzene

   D. bromometano

10. ●●● Il butan-2-olo, scaldato a temperatura elevata con acido solforico concentrato, dà come prodotto principale:
    A. il but-1-ene
    B. il but-2-ene
    C. il butanone
    D. il 2-metilpropene

11. ● Quale di questi composti è un emiacetale?
    A. $CH_3CH(OH)OCH_3$
    B. $CH_3CH(OCH_3)_2$
    C. CH_3COOCH_3
    D. CH_3OCH_3

12. ●● Un polimero amorfo, usato a una temperatura superiore alla sua temperatura di transizione vetrosa, è:
    A. rigido e fragile
    B. fuso e liquido
    C. gommoso e flessibile
    D. cristallino

Vero o falso (6 × 2 punti; correggi le affermazioni false)

13. ● I gruppi alchilici esercitano un effetto induttivo elettron-attrattore (−I).

14. ●● Una forma *meso* ruota il piano della luce polarizzata, perché contiene stereocentri.

15. ● In presenza di $FeBr_3$ il benzene reagisce con il bromo per sostituzione e non per addizione.

16. ●● L'ossirano reagisce con l'acqua molto più facilmente dell'etossietano, perché l'apertura del suo anello a tre atomi elimina la tensione d'anello.

17. ●● Le ammidi sono basi più forti delle ammine, perché contengono un atomo di azoto e un gruppo carbonilico.

18. ● In una polimerizzazione a stadi le catene diventano lunghe solo quando quasi tutti i gruppi funzionali hanno reagito.

Applicare (8 × 5 punti)

19. ●●● Calcola il pH e la percentuale di ionizzazione di una soluzione 0,20 mol/L di acido metanoico (pK_a 3,75) e di una soluzione 0,20 mol/L di acido etanoico (pK_a 4,76), con i dati della Tabella C.1. Spiega con gli effetti elettronici perché l'acido metanoico è più forte, anche se i due acidi differiscono solo per un gruppo CH_3.

20. ●● Un composto chirale puro ha rotazione specifica [α] = +40,0. Un campione dello stesso composto, sciolto alla concentrazione di 0,150 g/mL e posto in un tubo lungo 1,00 dm, ruota il piano della luce polarizzata di +4,20°. a) Calcola la rotazione specifica osservata. b) Calcola l'eccesso enantiomerico e la percentuale di ciascun enantiomero. c) Dal segno della rotazione puoi dedurre se l'enantiomero in eccesso è (*R*) o (*S*)? Perché?

21. ●●● Il 2-metilbut-2-ene, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$, reagisce con HCl. a) Scrivi i due carbocationi che possono formarsi e indica il più stabile, motivando. b) Disegna con le frecce curve il meccanismo che porta al prodotto principale e scrivine il nome IUPAC. c) Spiega perché il risultato rispetta la regola di Markovnikov.

22. ●● Prevedi il prodotto (o i prodotti) principale della sostituzione elettrofila aromatica e scrivine il nome: a) metilbenzene + Br_2, con $FeBr_3$; b) acido benzoico + HNO_3/H_2SO_4; c) bromobenzene + HNO_3/H_2SO_4. Per b) spiega l'orientazione con le strutture di risonanza dello ione arenio.

23. ●●● Il 2-bromo-3-metilbutano viene scaldato con una soluzione concentrata di idrossido di potassio in etanolo. a) Scrivi le formule e i nomi dei due alcheni che possono formarsi e indica il principale, con la regola che lo prevede. b) Scrivi la legge cinetica attesa per il meccanismo prevalente. c) Disegna con le frecce curve il passaggio che porta al prodotto principale, indicando la disposizione richiesta fra l'H e il Br.

24. ●●● Quattro flaconi, A, B, C e D, contengono i quattro alcoli isomeri di formula $C_4H_{10}O$. Con un ossidante forte in eccesso, A non reagisce; B dà un chetone; C e D danno acidi carbossilici, e D ha la catena ramificata. Scrivi le formule e i nomi IUPAC dei quattro alcoli e dei prodotti di ossidazione, e spiega perché A non si ossida.

25. ●●● 8,81 g di etanoato di etile vengono idrolizzati completamente a caldo con un eccesso di soluzione di idrossido di sodio. a) Scrivi l'equazione e indica il tipo di meccanismo. b) Calcola le masse dei due prodotti organici (come sale di sodio e come alcol). c) Alla fine si aggiunge acido cloridrico in eccesso: quale composto organico si forma dal sale, e perché?

26. ●● Un campione di PET, il poliestere delle bottiglie, ha massa molare media di 30 000 g/mol; l'unità ripetitiva si forma da una molecola di acido benzene-1,4-dicarbossilico e da una di etan-1,2-diolo, con perdita di due molecole d'acqua. a) Scrivi la formula di struttura dell'unità ripetitiva, la sua formula molecolare e la sua massa molare. b) Calcola il numero medio di unità ripetitive per catena. c) Con l'equazione di Carothers calcola la conversione dei gruppi funzionali raggiunta nella sintesi.

Indagare e argomentare (4 × 6 punti)

27. ●●● Quattro provette senza etichetta contengono soluzioni acquose diluite di etanolo, 2-metilpropan-2-olo, acido etanoico e glucosio. Hai a disposizione una soluzione di idrogenocarbonato di sodio, il reattivo di Fehling e una soluzione diluita di permanganato di potassio acidificata, viola, che si decolora quando ossida un alcol (è uno degli ossidanti che oggi sostituiscono i reattivi al cromo(VI) del capitolo 4). Progetta una sequenza di saggi per identificare le quattro sostanze: per ogni saggio indica su quali provette lo esegui, che cosa ti aspetti di osservare e perché; spiega perché l'ordine dei saggi conta, quali prove di controllo esegui e quali precauzioni di sicurezza adotti.

28. ●●● Il benzene ha tre «doppi legami» nella formula di Kekulé, eppure non decolora l'acqua di bromo e con il bromo, in presenza di un catalizzatore, dà una sostituzione. Spiega il fatto usando l'energia di risonanza e il meccanismo della sostituzione elettrofila aromatica, e spiega poi perché il fenolo reagisce con il bromo molto più velocemente del benzene, anche senza catalizzatore, e in orto e para.

29. ●●● Il PET di una bottiglia si può riportare ai suoi monomeri per idrolisi, mentre una busta di polietilene no. Spiega la differenza confrontando i legami che uniscono le unità nei due polimeri, descrivi il meccanismo con cui l'acqua (o lo ione OH^-) attacca il legame idrolizzabile e indica quali prodotti si ottengono dall'idrolisi basica del PET.

30. ●●● Dallo stesso monomero, il propene, si ottengono un polipropilene rigido, con cui si stampano oggetti resistenti, e un polipropilene molle e appiccicoso. Spiega la differenza collegando: gli stereocentri della catena e la loro configurazione relativa; il tipo di polimerizzazione e di catalizzatore che controlla questa configurazione; la cristallinità e le proprietà meccaniche del materiale.

Soluzioni

1. D (2 punti). Il carbocatione ha un carbonio con un orbitale p vuoto: accetta una coppia di elettroni (acido di Lewis). Le altre tre specie hanno coppie solitarie e sono nucleofili.

2. C (2 punti). Il gruppo principale è –COOH (Tabella B.1), che dà il nome «acido -oico» e il locante 1; l'–OH è un prefisso sul carbonio 3.

3. A (2 punti). Il carbonio del gruppo funzionale passa da numero di ossidazione −1 (alcol primario) a +1 (aldeide): perde un legame con H e ne forma un altro con O. B e C sono riduzioni, D pure (da +3 a +1).

4. C (2 punti). Sono enantiomeri: stesse proprietà fisiche e stessa formula di struttura; differiscono per il segno della rotazione e per il comportamento verso altre molecole chirali.

5. B (2 punti). I due stereocentri portano gli stessi gruppi: (*R*,*R*) e (*S*,*S*) sono enantiomeri, (*R*,*S*) è una forma *meso*, achirale. Il massimo teorico $2^2 = 4$ non è raggiunto.

6. D (2 punti). Il carbonio CH_2 porta due atomi di H: scambiando i gruppi su quel carbonio si ottiene la stessa molecola, quindi non c'è stereoisomeria al doppio legame.

7. B (2 punti). Il doppietto π lega l'H^+ al carbonio terminale e si forma il carbocatione secondario, più stabile del primario per effetto +I e iperconiugazione; il Br^- vi si lega e dà il 2-bromopropano.

8. A (2 punti). Il gruppo $–NO_2$ è disattivante e meta-orientante: negli ioni arenio dell'attacco in orto e para una formula limite pone la carica positiva sul carbonio legato al gruppo elettronattrattore.

9. D (2 punti). La S_N2 richiede l'attacco dal retro: è più rapida sul substrato metilico, meno ingombrato; è impedita sul terziario e non avviene su un carbonio dell'anello aromatico.

10. B (2 punti). Disidratazione E1: si forma il carbocatione secondario e prevale l'alchene più sostituito (regola di Zaitsev). Il butanone si otterrebbe per ossidazione, non per disidratazione.

11. A (2 punti). Un emiacetale ha sullo stesso carbonio un –OH e un –OR. B è un acetale (due –OR), C un estere, D un etere.

12. C (2 punti). Sopra la T_g i tratti di catena si muovono: il materiale è gommoso ma resta solido (la T_g non è una fusione).

13. F (2 punti). I gruppi alchilici sono elettron-donatori (+I); per questo stabilizzano i carbocationi. Sono −I gli alogeni, l'ossigeno e l'azoto.

14. F (2 punti). Una forma *meso* ha un piano di simmetria interno ed è achirale: la sua rotazione è nulla, anche se contiene stereocentri.

15. V (2 punti). La sostituzione conserva il sestetto aromatico; un'addizione farebbe perdere l'energia di risonanza (circa 150 kJ/mol).

16. V (2 punti). Nell'ossirano gli angoli di legame sono di circa 60°, lontanissimi dai 109,5° di un carbonio sp^3: l'anello è teso e si apre facilmente quando un nucleofilo, qui l'acqua, attacca uno dei due carboni con una S_N2; si forma l'etan-1,2-diolo. Un etere aperto come l'etossietano non ha questa tensione ed è poco reattivo.

17. F (2 punti). Le ammidi in acqua non sono basiche: il doppietto dell'azoto è delocalizzato sul carbonile per risonanza. Le ammine sono basi deboli.

18. V (2 punti). Per l'equazione di Carothers, $X_n = 1/(1 - p)$: con $p = 0{,}99$ le catene contengono in media solo 100 unità.

19. Acido metanoico: $K_a = 10^{-3{,}75} = 1{,}78 \times 10^{-4}$; $[H_3O^+] \approx \sqrt{(1{,}78 \times 10^{-4} \times 0{,}20)} = 5{,}96 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 2,22; ionizzato il 3,0 % (l'approssimazione vale, < 5 %; con l'equazione di secondo grado $5{,}88 \times 10^{-3}$ mol/L, pH 2,23, 2,9 %: entrambi accettati). Acido etanoico:

$K_a = 1{,}74 \times 10^{-5}$; $[H_3O^+] = 1{,}9 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 2,73; ionizzato 0,93 %. Spiegazione: il gruppo CH_3 dell'acido etanoico ha effetto +I, spinge densità elettronica verso il carbossilato e ne destabilizza la carica negativa; nello ione metanoato al suo posto c'è un H. La base coniugata più stabile corrisponde all'acido più forte (K_a circa 10 volte maggiore). (3 punti impostazione, 2 risultati.)

20. a) $[\alpha]_{oss} = \alpha/(l \cdot c) = 4{,}20 / (1{,}00 \times 0{,}150) = +28{,}0$. b) ee = 28,0 / 40,0 = 0,700 = 70,0 %: l'enantiomero destrogiro è l'85,0 %, il levogiro il 15,0 % (85,0 − 15,0 = 70,0). c) No: (*R*)/(*S*) è una convenzione di nomenclatura legata alla disposizione dei gruppi, il segno della rotazione è un dato sperimentale; le due informazioni sono indipendenti. (3 + 2 punti.)

21. a) Se l'H^+ si lega al CH, si forma il carbocatione terziario $(CH_3)_2C^+–CH_2–CH_3$; se si lega all'altro carbonio, il carbocatione secondario $(CH_3)_2CH–C^+H–CH_3$. Il terziario è più stabile (tre gruppi alchilici +I e più iperconiugazione) e si forma più in fretta, perché lo stato di transizione che lo precede è più basso. b) Freccia dal legame π all'H dell'HCl, freccia dal legame H–Cl al Cl (che diventa $Cl^–$); poi freccia da una coppia solitaria del $Cl^–$ al carbonio positivo. Prodotto: 2-cloro-2-metilbutano, $(CH_3)_2CCl–CH_2CH_3$. c) L'H va sul carbonio del doppio legame che ha già più H (il CH, contro il C che non ne ha): è l'enunciato di Markovnikov, che il meccanismo spiega con la stabilità del carbocatione. (3 + 2 punti.)

22. a) $–CH_3$ è attivante e orto/para-orientante: 1-bromo-2-metilbenzene e 1-bromo-4-metilbenzene. b) –COOH è disattivante e meta-orientante: acido 3-nitrobenzoico. c) Gli alogeni disattivano ma orientano in orto e para: 1-bromo-2-nitrobenzene e 1-bromo-4-nitrobenzene. Per b): nell'attacco in orto e in para una delle tre formule limite dello ione arenio ha la carica positiva sul carbonio che porta il –COOH, il cui carbonio carbonilico è già δ+: formula molto sfavorita; nell'attacco in meta la carica non cade mai su quel carbonio, e l'intermedio meta è il meno destabilizzato. (3 + 2 punti.)

23. a) $CH_3–CHBr–CH(CH_3)–CH_3$ può perdere un H del CH_3 in posizione 1, dando il 3-metilbut-1-ene, $CH_2=CH–CH(CH_3)_2$, oppure l'H del carbonio 3, dando il 2-metilbut-2-ene, $CH_3–CH=C(CH_3)_2$. Prevale il 2-metilbut-2-ene, più sostituito (regola di Zaitsev). b) Substrato secondario, base forte, calore: E2, $v = k[RBr][OH^–]$. c) In un solo stadio: freccia da una coppia solitaria dell'$OH^–$ all'H del carbonio 3; freccia dal legame C–H al legame C–C (si forma il π); freccia dal legame C–Br al Br, che esce come $Br^–$. L'H e il Br devono essere anti-periplanari. (3 + 2 punti.)

24. A: 2-metilpropan-2-olo, $(CH_3)_3COH$, terziario: il carbonio dell'OH non porta H, quindi non può formare il C=O senza rompere un legame C–C. B: butan-2-olo, $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ → butanone, $CH_3COCH_2CH_3$. C: butan-1-olo, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ → (butanale →) acido butanoico. D: 2-metilpropan-1-olo, $(CH_3)_2CHCH_2OH$ → (2-metilpropanale →) acido 2-metilpropanoico. (3 + 2 punti.)

25. a) $CH_3COOCH_2CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COO^–Na^+ + CH_3CH_2OH$; sostituzione nucleofila acilica (addizione dell'$OH^–$ al carbonile, intermedio tetraedrico, uscita dell'etossido). b) $M(C_4H_8O_2) = 88{,}11$ g/mol → n = 8,81 / 88,11 = 0,100 mol; etanoato di sodio (82,03 g/mol): 8,20 g; etanolo (46,07 g/mol): 4,61 g. c) Si forma l'acido etanoico: $CH_3COO^– + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$. Lo ione etanoato è la base coniugata di un acido debole (pK_a 4,76) e prende l'H^+ dall'acido cloridrico, acido forte. (3 + 2 punti.)

26. a) $–O–CH_2–CH_2–O–CO–C_6H_4–CO–$ (anello con i due gruppi in posizione 1,4): $C_8H_6O_4 + C_2H_6O_2 - 2\,H_2O = C_{10}H_8O_4$; $M_0 = 192{,}17$ g/mol. b) n = 30 000 / 192,17 = 156 unità ripetitive. c) Ogni unità deriva da due monomeri: $X_n = 2 \times 156 = 312$; $1 - p = 1/312 = 0{,}003\,20$, $p = 0{,}9968$, cioè il 99,7 % dei gruppi ha reagito. (3 + 2 punti.)

27. Traccia di risposta. Saggio 1, su tutte le provette (qualche goccia di soluzione di $NaHCO_3$): effervescenza di CO_2 solo con l'acido etanoico, l'unico abbastanza acido da reagire con lo ione idrogenocarbonato; gli alcoli e il glucosio no. Saggio 2, sulle altre tre (Fehling A + B, bagnomaria elettrico a circa 80 °C per qualche minuto): precipitato rosso mattone di Cu_2O solo con il glucosio, che in soluzione è in equilibrio con una piccola quantità di forma aperta, aldeidica; gli alcoli non riducono il Fehling. Saggio

3, sulle ultime due (poche gocce di permanganato acidificato, a temperatura ambiente o a bagnomaria tiepido): l'etanolo, alcol primario, si ossida (a etanale e poi ad acido etanoico) e il viola scompare; il 2-metilpropan-2-olo, terziario, non ha H sul carbonio dell'ossidrile e non si ossida: il colore resta. L'ordine conta perché il glucosio, che ha molti gruppi –OH, decolorerebbe anch'esso il permanganato: va riconosciuto prima. Controlli: ogni reattivo con sola acqua (negativo) e, per il Fehling, una soluzione di glucosio di identità nota (positivo). Sicurezza: occhiali e guanti (il Fehling B contiene idrossido di sodio, corrosivo; il permanganato è ossidante, macchia, ed è acidificato), piccoli volumi di soluzioni diluite preparate dall'insegnante; gli alcoli sono infiammabili, quindi nessuna fiamma, solo bagnomaria elettrico; le soluzioni con rame e manganese nel contenitore dei rifiuti con metalli, non nel lavandino. (Concetti 2, completezza 2, linguaggio 2.)

28. Traccia di risposta. I sei elettroni π del benzene sono delocalizzati sull'anello: il benzene reale è più stabile di circa 150 kJ/mol di un ipotetico cicloesatriene. Un'addizione distruggerebbe il sistema aromatico e richiederebbe di perdere questa stabilizzazione; per questo l'acqua di bromo non lo decolora. Con un elettrofilo forte (Br^+ generato dal Br_2 con $FeBr_3$) l'anello forma lo ione arenio, carbocatione delocalizzato e non aromatico (stadio lento), che poi perde H^+ e ritrova l'aromaticità: il risultato netto è una sostituzione. Il gruppo –OH del fenolo dona elettroni all'anello per risonanza (+M, più forte del suo effetto –I): rende l'anello più nucleofilo e, nell'attacco in orto e para, stabilizza lo ione arenio con una formula limite in più in cui la carica positiva sta sull'ossigeno, con tutti gli atomi che hanno l'ottetto. Per questo il fenolo reagisce rapidamente anche senza catalizzatore, in orto e para (fino al 2,4,6-tribromofenolo). (2 + 2 + 2.)

29. Traccia di risposta. Nel PET le unità sono unite da legami estere, nel polietilene da legami C–C. Il carbonio carbonilico dell'estere è elettrofilo: l'acqua (lentamente, catalizzata da acidi) o lo ione OH^- lo attacca con una sostituzione nucleofila acilica: addizione al C=O, intermedio tetraedrico, riformazione del C=O e uscita dell'alcossido (la catena si spezza). Un legame C–C fra carboni sp^3 non ha né un carbonio elettrofilo né un gruppo uscente: l'acqua non lo attacca. Dall'idrolisi basica completa del PET si ottengono lo ione benzene-1,4-dicarbossilato (come sale; acidificando, l'acido benzene-1,4-dicarbossilico) e l'etan-1,2-diolo, i monomeri da cui si può riformare un PET nuovo; nella forma basica la reazione è praticamente irreversibile. (2 + 2 + 2.)

30. Traccia di risposta. In ogni unità $–CH_2–CH(CH_3)–$ il carbonio che porta il metile è uno stereocentro; conta la configurazione relativa di stereocentri vicini (tatticità). Nel polipropilene isotattico, disegnando la catena distesa nel piano, tutti i metili stanno dallo stesso lato; nell'atattico sono disposti a caso. La polimerizzazione di coordinazione con i catalizzatori di Ziegler–Natta inserisce ogni monomero nel legame titanio–carbonio sempre con lo stesso orientamento e dà il polimero isotattico (Natta, 1954); senza controllo si ottiene l'atattico. Le catene regolari si impaccano in regioni cristalline: il materiale semicristallino è rigido e fonde intorno a 160 °C. Le catene irregolari non cristallizzano: il polimero è amorfo, molle e appiccicoso, perché le sue catene possono scorrere e muoversi a temperatura ambiente. (2 + 2 + 2.)