

Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2011/2012*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legami chimici

- Quando 2 atomi si avvicinano, il loro assetto elettronico può subire delle modificazioni.
- Può accadere che il sistema costituito dall'insieme dei 2 atomi raggiunga uno stato più stabile rispetto al sistema costituito dai 2 atomi isolati.
- In questo caso, tra i 2 atomi si stabilisce una forza di attrazione, nota come *legame chimico*.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legami chimici

- Vi sono vari tipi di legami chimici, ma si possono prima di tutto distinguere il *legame ionico* ed il *legame covalente*.
- Il *legame ionico* è caratterizzato da un trasferimento di elettroni da un atomo all'altro.
- Il *legame covalente* è costituito da elettroni messi a comune dagli atomi.
- Nella formazione di questi legami, ogni atomo tende ad assumere una configurazione elettronica completa, cioè generalmente una configurazione elettronica esterna con 8 elettroni (ottetto, s^2p^6).

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame ionico

- Un legame ionico si forma tra 2 atomi di cui uno ha un basso potenziale di ionizzazione e l'altro ha un'elevata affinità elettronica, es. sodio e cloro.
- Quando questi 2 atomi interagiscono:
 - il sodio perde il suo elettrone di valenza, restando carico positivamente;
 - il cloro aumenta i suoi elettroni di valenza, assumendo una carica negativa.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame ionico

- Si formano così un catione ed un anione, che avendo carica opposta, si attraggono per attrazione elettrostatica (forze coulombiane), formando tra loro un legame ionico.
- La formazione di questo legame si può immaginare che avvenga in 3 stadi:
 - 1) $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$
 - 2) $\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$
 - 3) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame ionico

- Il primo processo richiede un'energia uguale al potenziale di ionizzazione del sodio.
- Il secondo processo sviluppa un'energia uguale all'affinità elettronica del cloro.
- Il terzo processo sviluppa energia a causa dell'attrazione elettrostatica tra i 2 ioni di carica opposta.
- Il legame ionico si forma solo in quanto l'energia sviluppata nelle reazioni 2 e 3 è maggiore di quella richiesta dalla reazione 1.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame ionico

- Il campo di forza elettrostatica di ogni particella carica si estende in tutte le direzioni nello spazio.
- Le coppie di ioni formatesi possono ancora interagire tra loro formando un aggregato che si estende ordinatamente nello spazio e che viene chiamato *reticolo cristallino*.
- Un reticolo cristallino è tanto più stabile quanto maggiore è il numero delle coppie ioniche che lo compongono, sino ad un limite di stabilità e di estensione.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

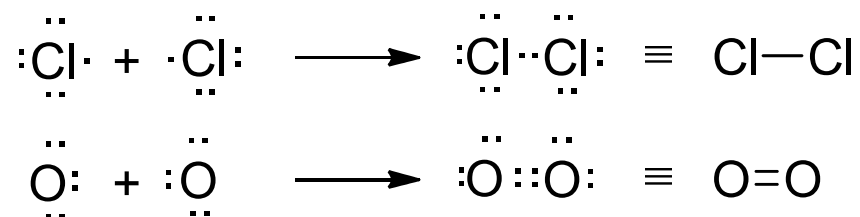
Legame ionico

- Così nel caso di NaCl, ogni ione Cl^- risulta legato a 6 ioni Na^+ , e ogni ione Na^+ risulta legato a 6 ioni Cl^- in una struttura a cubo a facce centrate.
- I legami ionici si formano generalmente tra elementi dei primi gruppi del sistema periodico (metalli alcalini e alcalino-terrosi) con elementi del VII e VI gruppo (alogeni, ossigeno).
- Tali composti hanno varie proprietà simili a quelle di NaCl: per esempio, sono tutti solidi cristallini, generalmente bianchi, altofondenti, solubili in acqua, ecc.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente

- In numerose sostanze, il legame chimico non si può spiegare ammettendo un trasferimento completo e definitivo di elettroni da un atomo ad un altro.
- Nel caso del *legame covalente*, il legame chimico si stabilisce in quanto ciascun atomo mette in compartecipazione uno o più elettroni formando una molecola in cui i 2 atomi sono legati tra loro da una o più coppie di elettroni.



Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

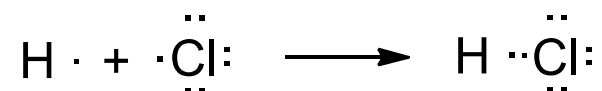
Legame covalente

- Nel caso del legame ionico, l'energia del sistema diminuisce principalmente a causa delle attrazioni elettrostatiche tra gli ioni di carica opposta.
- Nel caso del legame covalente, l'energia diminuisce perché ogni elettrone della molecola, condiviso tra 2 atomi, si trova sotto l'azione di 2 nuclei, e non di uno soltanto, come avviene negli atomi originari.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- Anche nella formazione di HCl, l'atomo di idrogeno e l'atomo di cloro mettono in comune 2 elettroni, formando un legame singolo covalente:



- In questo caso, tuttavia, i 2 atomi legati sono diversi, nel senso che il cloro è più elettronegativo dell'idrogeno.
- Il doppietto elettronico del legame risulta condiviso in maniera diseguale.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- Ciò rende possibile che la distribuzione delle cariche elettriche in un legame covalente può risultare più o meno asimmetrica.
- I legami covalenti si distinguono in legami covalenti *polari* e legami covalenti *apolari*.
- Nelle molecole in cui gli atomi sono uguali (es., H_2 , Cl_2), i legami sono apolari.
- Nelle molecole costituite da atomi diversi (es., HCl , HBr), i legami sono polari.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- Una molecola in cui vi sono 2 centri di cariche (es., HCl) costituisce un dipolo.
- Un dipolo è formato da una certa carica positiva e da una uguale carica negativa situate ad una determinata distanza.
- Il prodotto del valore della carica per la distanza tra i centri delle 2 cariche si chiama *momento dipolare*.
- Il momento dipolare dà un'indicazione della tendenza di un dipolo ad orientarsi sotto l'azione di un campo elettrico, permettendo di distinguere fra molecole polari e molecole non polari.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- Il momento dipolare si può determinare misurando la *costante dielettrica* della sostanza in esame.
- La costante dielettrica di una sostanza è definita come il rapporto tra la capacità elettrica di un condensatore che contiene la sostanza in esame e la capacità del medesimo condensatore quando è vuoto.
- Le sostanze polari hanno un'elevata costante dielettrica.
- La polarità di un legame risulta tanto maggiore quanto maggiore è la differenza di elettronegatività fra i 2 atomi.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- Nel caso di sostanze costituite da più atomi, non è altrettanto facile prevederne il carattere polare.
- Anche se nella molecola ciascun legame è polare, il composto nel suo insieme può risultare non polare.
- Nel caso di CO_2 , l'ossigeno è più elettronegativo del carbonio e quindi ciascun legame C—O è polare.
- Tuttavia, poiché la molecola è lineare, l'effetto di un dipolo viene annullato dalla presenza dell'altro .

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- L'acqua ha un'elevata costante dielettrica.
- Ciò dimostra che nella molecola $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ i tre atomi non sono allineati, ma sono disposti ad un angolo di circa 105 gradi.
- La struttura con gli atomi in linea retta, infatti, darebbe origine ad una molecola apolare, poiché il momento risulterebbe nullo.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- Tra sostanze ioniche e sostanze covalenti non esiste una netta distinzione.
- I legami tra 2 atomi, secondo la natura di questi, possono essere:
 - nettamente ionici;
 - nettamente covalenti;
 - possono avere tutte le infinite gradazioni di polarità comprese fra i 2 gradi estremi.

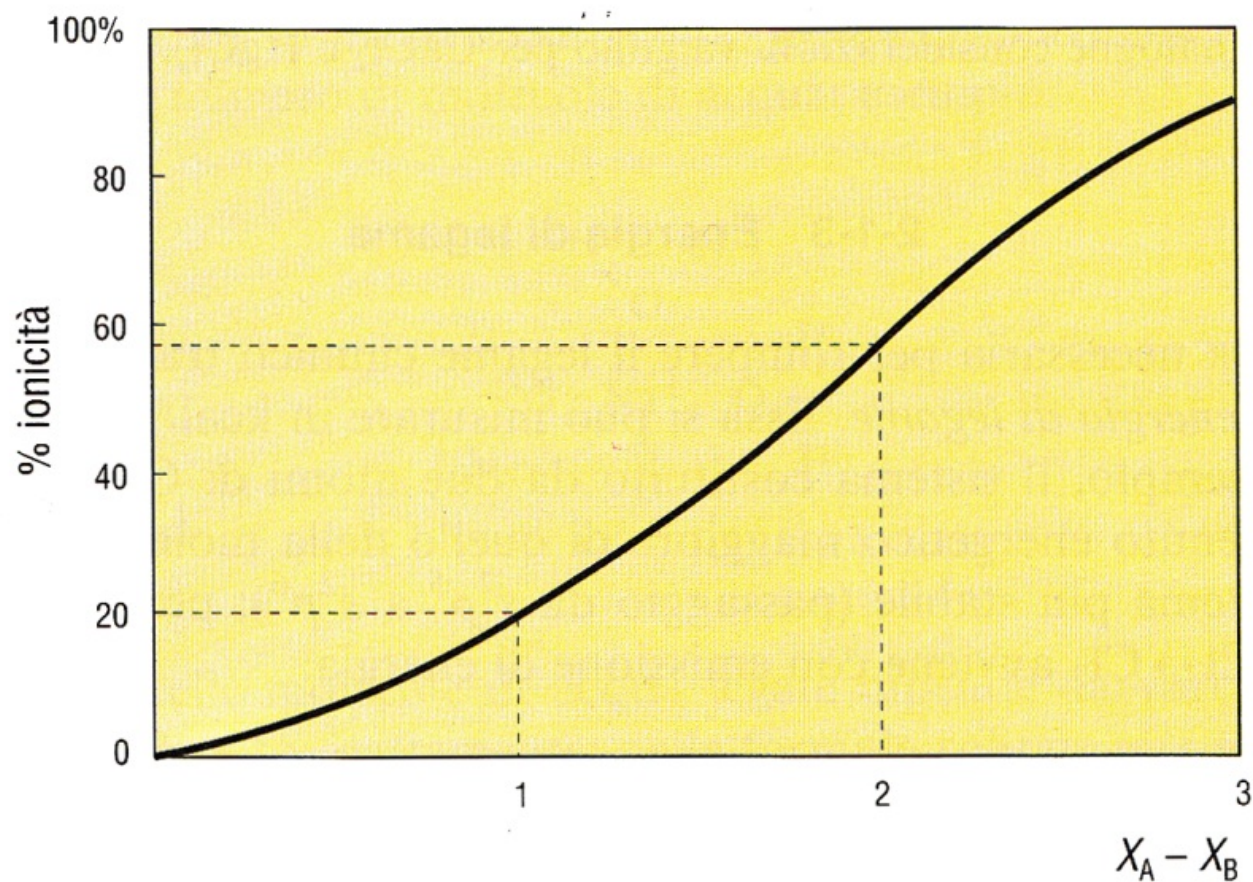
Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

- Nel caso di atomi aventi elettronegatività diverse, nel legame risulta presente una certa percentuale di carattere ionico, che è tanto maggiore quanto maggiore è la differenza di elettronegatività.
- E' possibile determinare la percentuale di carattere ionico in un legame covalente, conoscendo la differenza di elettronegatività ($X_A - X_B$) tra 2 atomi A e B partecipanti al legame.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari



Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

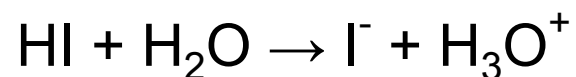
Legame covalente: legami polari e apolari

- I legami fortemente ionici si formano tra atomi che presentano grande differenza di elettronegatività (es., fluoruri).
- Altri fattori che favoriscono il carattere ionico sono:
 - nel caso dei cationi, grandi dimensioni, basso numero di ossidazione e bassa carica;
 - nel caso degli anioni, piccole dimensioni.
- Ad esempio, SnCl_2 è un composto prevalentemente ionico, mentre SnCl_4 è prevalentemente covalente.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legame covalente: legami polari e apolari

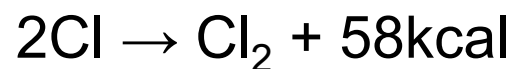
- Il grado di carattere ionico di un composto non può essere valutato dall'attitudine del composto stesso a ionizzarsi in un determinato solvente.
- Ad esempio, HI è una molecola quasi del tutto covalente, ma si ionizza quasi completamente in acqua, secondo la reazione:



Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Energia di legame

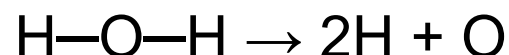
- L'energia necessaria per rompere il legame chimico tra 2 atomi è definita come *energia di legame*, espressa in kcal/mole.
- Ad esempio, il sistema costituito da 2 atomi di Cl separati ha un contenuto energetico maggiore di quello della molecola Cl₂, che è un sistema più stabile ($s^2p^5 \rightarrow s^2p^6$).
- La seguente reazione avviene con emissione di energia:



Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Energia di legame

- Per scindere una molecola di acqua nei singoli atomi che la costituiscono occorre fornire 220 kcal/mol.

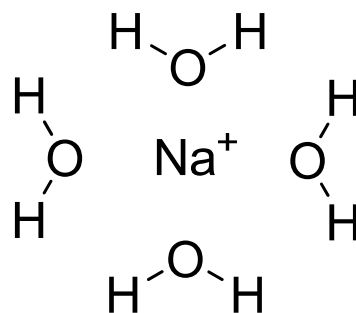


- Poiché tale valore di energia corrisponde alla rottura di 2 legami O—H, per l'energia di un singolo legame O—H si assume il valore $220/2 = 110$ kcal/mole.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legami dipolari. Forze di Van der Waals

- Esistono altri legami di tipo elettrostatico, frutto di interazioni elettrostatiche fra ioni e dipoli o fra molecole e dipoli.
- Ad esempio, gli ioni positivi possono attrarre il polo negativo di molecole polari come H_2O , NH_3 , ecc.



Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legami dipolari. Forze di Van der Waals

- Le molecole non polari, trovandosi in presenza di dipoli, possono acquistare, anche solo provvisoriamente, una certa polarità.
- I dipoli, infatti, generando un campo elettrico, possono dare origine ad una *polarizzazione indotta*.
- Essi possono dare origine a cariche indotte, di segno contrario, anche in molecole di natura non polare, comportandosi come *dipoli indotti*.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legami dipolari. Forze di Van der Waals

- Di particolare importanza sono le interazioni tra un dipolo indotto e un altro dipolo indotto.
- Queste interazioni indicano che esiste una mutua attrazione fra molecole o atomi, anche se essi sono uguali tra loro e anche se sono di natura non polare.
- Tali attrazioni sono note come *forze di Van der Waals*.

Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

Legami dipolari. Forze di Van der Waals

- Le forze di Van der Waals non sono molto intense ed i loro effetti sono sensibili solo tra particelle che si trovino a brevissima distanza.
- Tuttavia, esse possono avere sensibili effetti sulle proprietà delle sostanze.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze ioniche

- Nelle sostanze ioniche, i vari ioni positivi e negativi tendono ad assumere una disposizione geometrica regolare, che dà luogo ad un reticolo tridimensionale, detto *reticolo cristallino ionico*.
- E' importante notare che in questo tipo di disposizione non esiste un'unità strutturale analoga alla molecola neutra.
- La molecola si forma fra 2 o più atomi uniti con legami covalenti.
- Le unità strutturali del cristallo ionico, invece, sono i singoli ioni, la cui disposizione dipende dalla formula del composto e dalle dimensioni degli ioni stessi.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- Per fondere un solido è necessario vincere le forze di attrazione che tengono legate nel reticolo le unità che lo costituiscono.
- Poiché le forze di attrazione elettrostatica tra gli ioni sono relativamente intense, per fondere una sostanza ionica è necessaria una quantità di energia termica che si può ottenere solo a temperature relativamente alte.
- Per tali motivi, le sostanze ioniche sono generalmente altofondenti e caratterizzate da una notevole durezza.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- Il tipo di legame determina il tipo di solvente più adatto a solubilizzare una determinata sostanza.
- La forza di attrazione tra 2 particelle cariche è inversamente proporzionale alla costante dielettrica del mezzo in cui le particelle si trovano immerse.
- Quanto maggiore è la costante dielettrica del solvente, tanto minore è la forza di attrazione tra le particelle del soluto.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- La costante dielettrica dell'acqua è relativamente grande, circa 80, mentre quella dell'aria è circa 1.
- Questo significa che la forza con cui 2 ioni si attraggono nell'acqua è circa 80 volte minore della forza con cui essi si attraggono nell'aria.
- Per sciogliere una sostanza ionica in un liquido si debbono superare le forze che legano gli ioni tra loro.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- Le sostanze ioniche, pertanto, tendono a sciogliersi più facilmente nei solventi che hanno un'elevata costante dielettrica.
- L'acqua, ad esempio, con la sua elevata costante dielettrica, è un ottimo solvente per molte sostanze ioniche.
- Il benzene, invece, avendo una costante dielettrica molto bassa (2,5) è un solvente inadatto per le sostanze ioniche.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze ioniche

- Benché i cristalli ionici siano formati da ioni positivi e negativi, le sostanze ioniche allo stato solido non conducono l'elettricità.
- Per essere un buon conduttore, una sostanza deve contenere particelle cariche che possano muoversi per trasportare la corrente.
- Gli ioni contenuti nei cristalli ionici sono fissati alle loro posizioni nel reticolo cristallino e, quindi, non possono trasportare l'elettricità.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- Se la sostanza ionica viene fusa, gli ioni vengono a trovarsi in libertà nel liquido e la sostanza diventa un ottimo conduttore di elettricità.
- Analogamente, quando una sostanza ionica viene disciolta in un opportuno solvente, la soluzione ottenuta è un buon conduttore dell'elettricità, perché gli ioni in soluzione, essendo liberi di muoversi, possono trasportare la corrente.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- Non è facile trovare una relazione tra la differenza di elettronegatività degli atomi (cioè tra la percentuale di carattere ionico) e le proprietà delle sostanze.
- CaCl_2 , che presenta una differenza di elettronegatività tra Cl e Ca di $3-1 = 2$, è una sostanza solida, di carattere ionico, che fonde ad alta temperatura dando un liquido conduttore e si scioglie in acqua dando luogo a ioni Ca^{2+} e Cl^- senza idrolizzarsi.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- BF_3 , con la medesima differenza di elettronegatività tra fluoro e boro ($4-2 = 2$), è un gas incolore, che liquefa a bassissima temperatura dando un liquido non conduttore, reagisce con l'acqua idrolizzandosi.
- Per tale motivo, BF_3 è da considerarsi propriamente come una sostanza costituita da molecole covalenti con legami polari.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti apolari

- Nelle sostanze formate da molecole covalenti apolari (es., I_2 , S_8 , ecc.), le forze che tengono unite le molecole tra di loro sono soltanto le deboli forze di Van der Waals.
- In tali sostanze, mentre i legami intramolecolari sono forti, quelli intermolecolari sono molto deboli.
- Le sostanze solide di questo tipo sono generalmente tenere, bassofondenti e molto volatili.
- I liquidi sono bassobollenti, hanno caratteristiche dielettriche molto basse e sono inadatti come solventi di sostanze ioniche.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti apolari

- Le sostanze covalenti apolari non contengono particelle cariche liberi di muoversi.
- Pertanto, esse sono cattivo conduttori di elettricità, sia allo stato solido che a quello liquido.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti polari

- Le forze di attrazione che si manifestano tra molecole polari (H_2O , HF , ecc.) sono di solito più intense di quelle che si manifestano tra molecole non polari.
- Ciò accade poiché, oltre alle forze di Van der Waals, si manifesta anche un'attrazione elettrostatica, generalmente molto forte, tra il polo positivo di una molecola ed il polo negativo di una molecola vicina.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti polari

- Le sostanze covalenti polari, allo stato solido, formano cristalli più duri delle sostanze covalenti apolari, e presentano temperature di fusione e di ebollizione più alte.
- In genere, esse mostrano proprietà intermedie fra quelle delle sostanze molecolari apolari e quelle delle sostanze ioniche.