

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 2012/2013*

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.*

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame a idrogeno

- Molte sostanze che contengono atomi di idrogeno legati ad atomi piccoli e molto elettronegativi (es., H_2O , HF , ecc.) presentano temperature di ebollizione e di fusione relativamente elevate.
- Per esempio, a temperatura ambiente, l'acqua è liquida, mentre i suoi omologhi (H_2S , ecc.) sono gassosi.
- Questo comportamento è dovuto ad un'interazione elettrostatica tra l'atomo di idrogeno di una molecola e l'atomo molto elettronegativo di una seconda molecola.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame a idrogeno

- Tale attrazione è nota come *legame a idrogeno* e viene indicato con una linea tratteggiata:



- Esso non è forte come un legame covalente o come un legame ionico, ma è più forte delle forze di Van der Waals.
- L'ordine di grandezza dell'energia di legame è:
 - per i legami ionici e covalenti: 100 kcal/mole;
 - per i legami a idrogeno: 10 kcal/mole;
 - per le forze di Van der Waals 1 kcal/mole.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame a idrogeno

- Gli effetti del legame a idrogeno risultano notevoli in molte proprietà fisiche e chimiche delle sostanze.
- Ad esempio, esso determina la bassa volatilità dell'acqua, nel senso che favorisce l'associazione delle molecole, cioè la formazione di molecole multiple $(\text{H}_2\text{O})_n$.
- Per fondere il ghiaccio o per vaporizzare l'acqua, è necessario rompere tali legami a idrogeno; ciò richiede un supplemento di energia termica ottenibile solo a temperature relativamente elevate.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame metallico

- I metalli presentano strutture cristalline in cui gli atomi sono disposti in reticoli molto compatti.
- Le strutture fondamentali sono:
 - la struttura *cubica a corpo centrato* (es., Li, Na, K);
 - la struttura *cubica a facce centrate* (es., Ca, Sr, Al, ecc.);
 - la struttura *esagonale compatta* (es., Be, Mg, ecc.).
- Nelle strutture cubica a facce centrate ed esagonale compatta ogni atomo è circondato da 12 atomi, mentre in quella cubica a corpo centrato ogni atomo è legato a 8 atomi.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame metallico

- La struttura cubica a facce centrate ed esagonale compatta rappresentano l'impacchettamento più compatto che si possa realizzare, in quanto ogni atomo è circondato da 12 atomi.
- La struttura cubica a corpo centrato è un po' meno compatta, dal momento che ogni atomo è legato a 8 atomi.
- Le strutture dei metalli non si accordano con i tipi di legame presenti nelle altre sostanze, in quanto la natura dei legami non può essere considerata né ionica né covalente.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame metallico

- Per spiegare le proprietà dei metalli si può immaginare che un metallo sia costituito da un reticolo di ioni metallici positivi, circondati e legati tra loro da un fluido elettronico costituito dagli elettroni di valenza.
- Gli atomi dei metalli hanno numerosi orbitali vacanti nei loro strati esterni, i quali possono interagire con gli analoghi orbitali degli atomi vicini.
- Pertanto, ogni elettrone può spostarsi facilmente da un orbitale esterno di un atomo a un analogo orbitale di un altro atomo.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame metallico

- Si può dire che gli elettroni di valenza non appartengono ai singoli atomi, ma a tutto il cristallo nel suo complesso.
- Gli orbitali di valenza, fondendosi tra loro, danno luogo a livelli (o bande) elettronici di tipo particolare, che sono estesi a tutto il cristallo e risultano parzialmente occupati dagli elettroni di valenza.
- Gli elettroni presenti in questi livelli formano i legami che trattengono insieme gli atomi nel cristallo.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame metallico

- Tali legami si possono immaginare come di tipo covalente apolare, nel senso che sono costituiti da elettroni messi in comune da atomi uguali.
- Tuttavia, diversamente dai legami covalenti veri e propri, essi non sono direzionali, cioè non agiscono in direzioni preferenziali.
- Poiché i livelli elettronici sono occupati solo parzialmente dagli elettroni di valenza, questi ultimi hanno un'elevata mobilità.
- Questo spiega perché i metalli sono buoni conduttori di elettricità e di calore.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame metallico

- Poiché nei metalli gli elettroni di legame sono delocalizzati in tutto il cristallo e i legami non sono direzionali, gli atomi dei metalli possono subire notevoli spostamenti.
- I metalli possono subire deformazioni anche notevoli prima di raggiungere il limite di rottura, cioè sono duttili e malleabili.
- I piani del reticolo cristallino, costituiti dagli ioni, possono scorrere l'uno rispetto all'altro pur restando costantemente legati dagli elettroni delocalizzati.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Il legame metallico

- La sistemazione molto compatta degli atomi nei cristalli metallici spiega, infine, la densità generalmente elevata dei metalli.

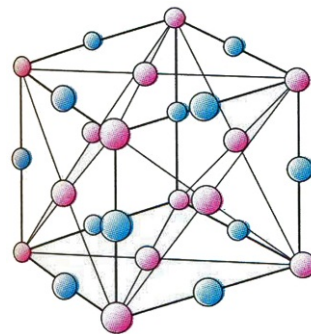
Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Classificazione delle sostanze

- In base a quanto detto, le sostanze solide, a seconda del tipo di legame con cui sono uniti gli atomi, si possono distinguere in:
 - sostanze ioniche;
 - sostanze covalenti polari;
 - sostanze covalenti apolari;
 - sostanze covalenti reticolari;
 - metalli.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze ioniche

- *Costituenti del reticolo cristallino*: ioni positivi e negativi.
- *Descrizione e condizioni di formazione*: si formano tra atomi aventi elettronegatività molto diverse.
- *Forze di attrazione*: elettrostatiche.
- *Esempi*: alogenuri alcalini, ossidi metallici, ecc.
- *Strutture tipiche*:



Cloruro di sodio
(NaCl)

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Sostanze ioniche*

- *Temperature di fusione e di ebollizione*: alte.
- *Caratteristiche fisiche*: sostanze dure e fragili.
- *Solubilità*: generalmente solubili nei liquidi polari, insolubili nei liquidi apolari.
- *Conducibilità elettrica*: molto bassa nello stato solido, alta in quello liquido.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

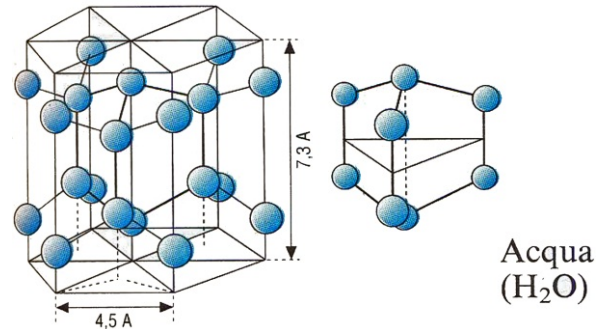
Sostanze covalenti polari

- *Costituenti del reticolo cristallino:* molecole polari.
- *Descrizione e condizioni di formazione:* sono formate da molecole contenenti legami polari distribuiti asimmetricamente nella molecola
- *Forze di attrazione:* elettrostatiche tra dipoli molecolari; talvolta legami a idrogeno.
- *Esempi:* $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{HF})_n$, CH_3COOH .

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti polari

- *Strutture tipiche:*



- *Temperature di fusione e di ebollizione:* intermedie.
- *Caratteristiche fisiche:* sostanze fluide o poco compatte.
- *Solubilità:* più solubili nei liquidi polari che nei liquidi apolari.
- *Conducibilità elettrica:* molto bassa.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

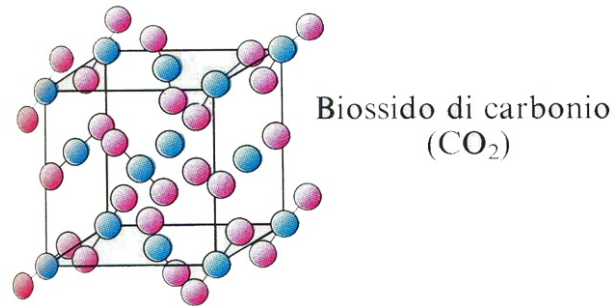
Sostanze covalenti apolari

- *Costituenti del reticolo cristallino*: molecole non polari.
- *Descrizione e condizioni di formazione*: sono formate da molecole simmetriche o contenenti solo legami apolari; tali legami si formano fra atomi uguali o diversi.
- *Forze di attrazione*: forze di Van der Waals.
- *Esempi*: H_2 , O_2 , Cl_2 , I_2 , CO_2 , CH_4 , CCl_4 .

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti apolari

- *Strutture tipiche:*



- *Temperature di fusione e di ebollizione:* basse.
- *Caratteristiche fisiche:* sostanze fluide o poco compatte.
- *Solubilità:* più solubili nei liquidi apolari che in quelli polari.
- *Conducibilità elettrica:* molto bassa.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

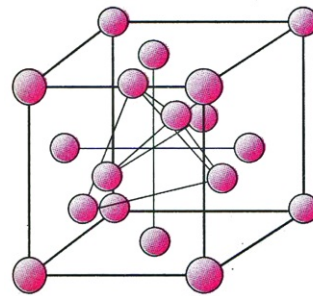
Sostanze covalenti reticolari

- *Costituenti del reticolo cristallino*: atomi in un reticolo di legami covalenti.
- *Descrizione e condizioni di formazione*: si stabiliscono quando le covalenze degli elementi tendono a formare reticoli estesi indefinitamente piuttosto che molecole singole.
- *Forze di attrazione*: legami covalenti.
- *Esempi*: SiO_2 , SiC .

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti reticolari

- *Strutture tipiche:*



Diamante
(C)

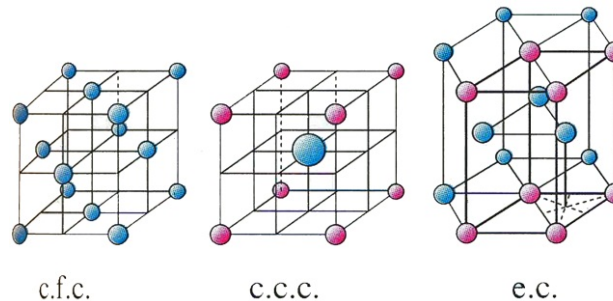
- *Temperature di fusione e di ebollizione:* molto alte.
- *Caratteristiche fisiche:* sostanze molto dure.
- *Solubilità:* generalmente insolubili.
- *Conducibilità elettrica:* molto bassa.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Metalli*

- *Costituenti del reticolo cristallino*: atomi ionizzati ed elettroni non localizzati.
- *Descrizione e condizioni di formazione*: si formano tra atomi uguali o diversi, aventi bassa elettronegatività.
- *Forze di attrazione*: legami metallici.
- *Esempi*: elementi metallici, leghe, composti intermetallici.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà *Metalli*

- *Strutture tipiche:*



- *Temperature di fusione e di ebollizione:* generalmente alte.
- *Caratteristiche fisiche:* malleabili e duttili; elevata conducibilità termica.
- *Solubilità:* insolubili nei liquidi comuni; attaccabili con reattivi ossidanti.
- *Conducibilità elettrica:* molto alta.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Proprietà degli ossidi

- Gli ossidi degli elementi si prestano molto bene per illustrare le proprietà generali chimiche e fisiche degli elementi nel quadro del sistema periodico.
- Gli ossidi principali degli elementi possono essere classificati innanzitutto in base alle loro proprietà acide o basiche.
- Gli ossidi degli elementi nettamente metallici hanno proprietà basiche o anfotere.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Proprietà degli ossidi

- Gli ossidi dei non metalli più elettronegativi hanno proprietà acide.
- Gli ossidi dei non metalli più pesanti e dei semimetalli hanno proprietà debolmente acide, basiche o anfotere.
- Alcuni ossidi (es., TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3) hanno proprietà basiche così deboli da risultare difficilmente solubili anche negli acidi.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Proprietà degli ossidi

- E' possibile definire una relazione tra le proprietà acide o basiche degli ossidi ed il loro carattere ionico o covalente:
 - gli ossidi degli elementi metallici hanno struttura ionica;
 - gli ossidi dei non metalli più elettronegativi sono costituiti da piccole molecole singole con legami covalenti, sia in fase gassosa che condensata;
 - gli ossidi dei non metalli più pesanti e dei semimetalli esistono spesso nella forma intermedia di un reticolo indefinito con legami prevalentemente covalenti.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Proprietà degli ossidi

- Nel caso di elementi che danno più ossidi:
 - gli ossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più bassi sono basici;
 - gli ossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più alti hanno carattere acido, cioè formano anioni;
 - gli ossidi corrispondenti a stati di ossidazione intermedi sono anfoteri.

Ossido	MnO	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
N. ossidazione	+2	+4	+6	+7
Carattere	Basico	Anfotero	Acido	Molto acido

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Proprietà degli ossidi

- Se si considerano gli ossidi degli elementi di un determinato periodo, si nota che, con la graduale variazione del carattere da ionico a covalente, variano anche le caratteristiche fisiche.
- Ad esempio, gli ossidi degli elementi del terzo periodo hanno le seguenti temperature di fusione:

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
p.f. (°C)	920	3800	2030	1700	360	17	-18

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Proprietà degli ossidi

Classificazione degli ossidi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
I A	II A											III B	IV B	V B	VI B	VII B
Li ₂ O	BeO											B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	O	F ₂ O
Na ₂ O	MgO											Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
		III A														
K ₂ O	CaO	Sc ₂ O ₃														
Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃														
Cs ₂ O	BaO	La ₂ O ₃														
			IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B					
			TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃ Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₇ MnO ₂ MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	Cu ₂ O	ZnO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₂	Br ₂ O
			ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	Tc ₂ O ₇	RuO ₂	Rh ₂ O ₃	PdO	Ag ₂ O	CdO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
			HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃	Re ₂ O ₇	OsO ₄	IrO ₂	PtO ₂	Au ₂ O	HgO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		
			Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃

Ossidi fortemente basici, solubili in acqua. Struttura ionica.

Ossidi debolmente basici, almeno quelli corrispondenti ai più bassi stati di ossidazione; solubili in acidi minerali. Struttura ionica.

Ossidi generalmente anfoteri; quelli corrispondenti ai più alti stati di ossidazione danno anioni. Struttura a molecole covalenti.

Ossidi di tipo acido: formano anioni. Struttura a molecole covalenti singole (p. es. CO₂) o polimerizzate (p. es. SiO₂)

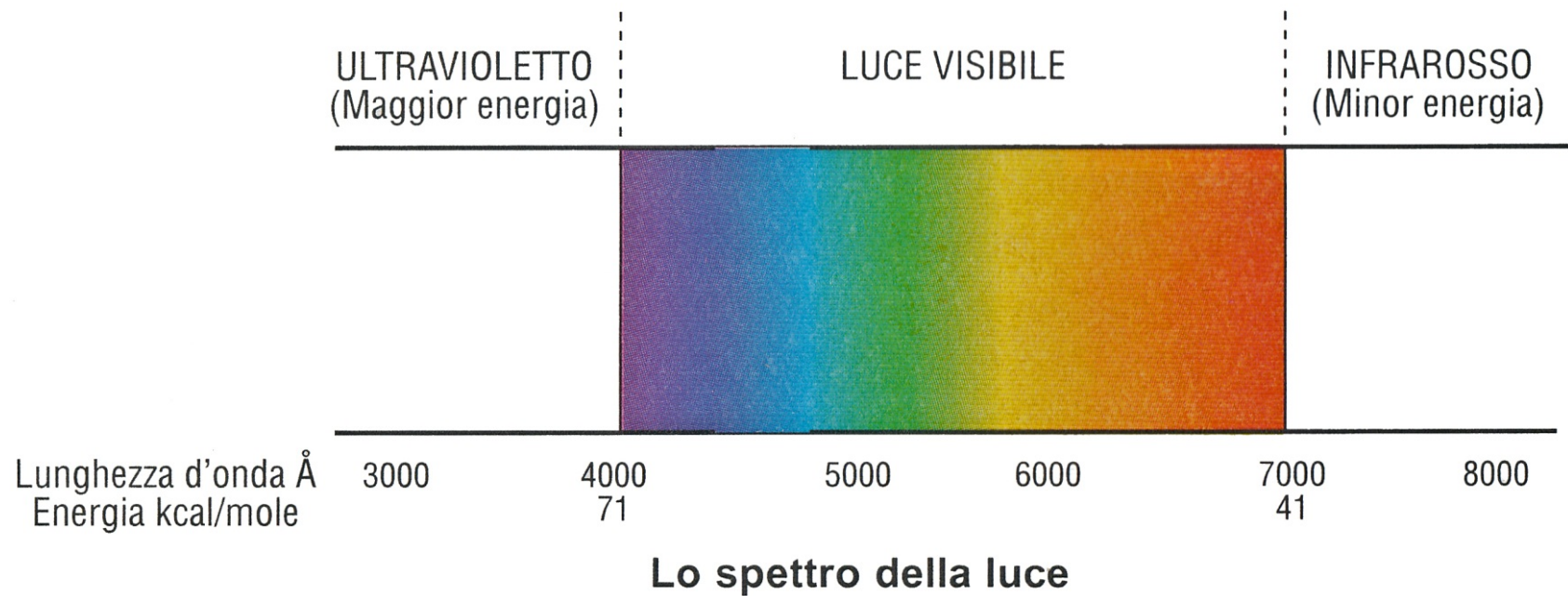
Il Colore delle Sostanze

Introduzione

- Il colore è una delle proprietà più caratteristiche delle sostanze chimiche al tal punto che alcune di esse vengono riconosciute attraverso di esso.
- Il colore delle sostanze dipende dalla struttura elettronica degli atomi.
- Una sostanza appare colorata se assorbe una parte dei raggi luminosi, cioè se assorbe energia di una lunghezza d'onda compresa nella parte visibile dello spettro della luce.

Il Colore delle Sostanze

Introduzione



Il Colore delle Sostanze

Introduzione

- L'energia che viene assorbita eccita gli elettroni della sostanza.
- Ciò può provocare il trasferimento di un elettrone ad un livello energetico superiore dell'atomo.
- Il colore della sostanza risulta essere complementare di quello assorbito.
- Ad esempio, CuSO_4 appare azzurro perché assorbe energia corrispondente alla zona rossa dello spettro.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Quando un metallo viene colpito dalla luce, i suoi atomi possono interagire con i fotoni incidenti, i quali, pertanto, vengono assorbiti oppure riflessi.
- Un fotone viene assorbito se la sua energia è sufficiente a promuovere un elettrone dal suo livello energetico ad un livello superiore.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Nel caso di Cu, ad esempio, alcuni fotoni della zona visibile dello spettro, avendo un'energia corrispondente alla differenza di energia tra un livello occupato e un livello vuoto più elevato, vengono facilmente assorbiti dal metallo.
- Il loro colore, quindi, risulta assente dall'insieme dei rimanenti fotoni non assorbiti.
- Poiché questi fotoni riflessi non hanno la distribuzione di energia che noi indichiamo come luce bianca, il rame appare colorato.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Cu, Ag e Au sono tutti metalli, ma hanno colori diversi, cioè non assorbono fotoni della stessa energia.
- Tali metalli, che appartengono al sottogruppo I-B del sistema periodico, presentano la medesima configurazione elettronica esterna.
- La diversità del loro colore deve, pertanto, dipendere non tanto dagli elettroni esterni, ma piuttosto da quelli interni.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Effettivamente, Cu, Ag e Au, nei loro composti possono comportarsi non solo da monovalenti cedendo l'elettrone più esterno, ma anche da bivalenti.
- In particolare, Au può comportarsi anche da trivalente.
- Ciò significa che tali metalli possono perdere elettroni anche dal penultimo strato.
- Per azione dei fotoni, non si ha perdita di elettroni, ma si può avere il passaggio di questi da un livello più basso ad uno più alto.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Nel caso di Ag, esso è quello che più difficilmente si comporta da bivalente, cioè i suoi elettroni interni sono trattenuti abbastanza fortemente.
- Se un fotone viene assorbito, deve essere necessariamente un fotone ad alto contenuto energetico, cioè un fotone della zona ultravioletta dello spettro.
- In altre parole, l'argento non assorbe fotoni nella zona visibile dello spettro, cioè riflette tutta la luce visibile ed appare, pertanto, bianco.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Cu e Au, invece, non assorbono i fotoni ultravioletti, in quanto per promuovere i loro elettroni interni su livelli energetici più elevati basta una minore energia.
- Questi metalli, pertanto, assorbono fotoni nella regione visibile dello spettro, sicché la luce riflessa risulta colorata.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- In base a quanto detto appare evidente che il colore dei metalli è in stretta relazione con la loro energia di legame.
- Se un metallo è sufficientemente polarizzabile, talché gli elettroni interni possano essere facilmente promossi a livelli energetici più alti da parte dei fotoni della zona visibile, allora alcuni fotoni che provocano una sensazione di colore nell'occhio umano, risultano assenti dalla luce riflessa.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Dal momento che questa luce non contiene fotoni di energia corrispondente alla luce bianca, la luce riflessa del metallo ci appare colorata.
- I metalli che, invece, trattengono fortemente gli elettroni interni, cioè i metalli meno polarizzabili, non possono assorbire fotoni della zona visibile dello spettro.
- Essi, pertanto, riflettono una luce bianca e quindi hanno un colore argenteo.

Esercitazioni di Laboratorio

Materiale acquistato dallo studente

- 1 Pennarello vetrografico
- 1 Quaderno di laboratorio
- 1 Paio di forbici con punta arrotondata
- 1 Spugnetta
- 1 Cartina indicatrice universale per la misurazione del pH
- 1 Filo di platino su bacchetta di vetro
- 1 Camice

Consegna materiale: Mercoledì 17 ottobre 2012 ore 11.00