

# 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 2015/2016*

**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

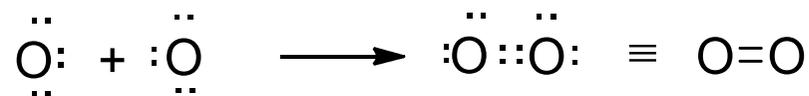
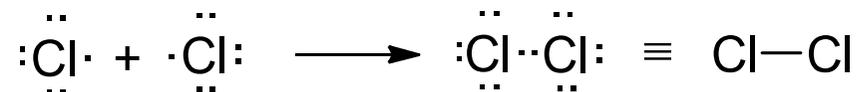
## *Legame ionico*

- Così nel caso di NaCl, ogni ione  $\text{Cl}^-$  risulta legato a 6 ioni  $\text{Na}^+$ , e ogni ione  $\text{Na}^+$  risulta legato a 6 ioni  $\text{Cl}^-$  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 VI e VII gruppo (ossigeno, alogeni).
- 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 possa 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  $\text{CO}_2$ , 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 H—O—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.

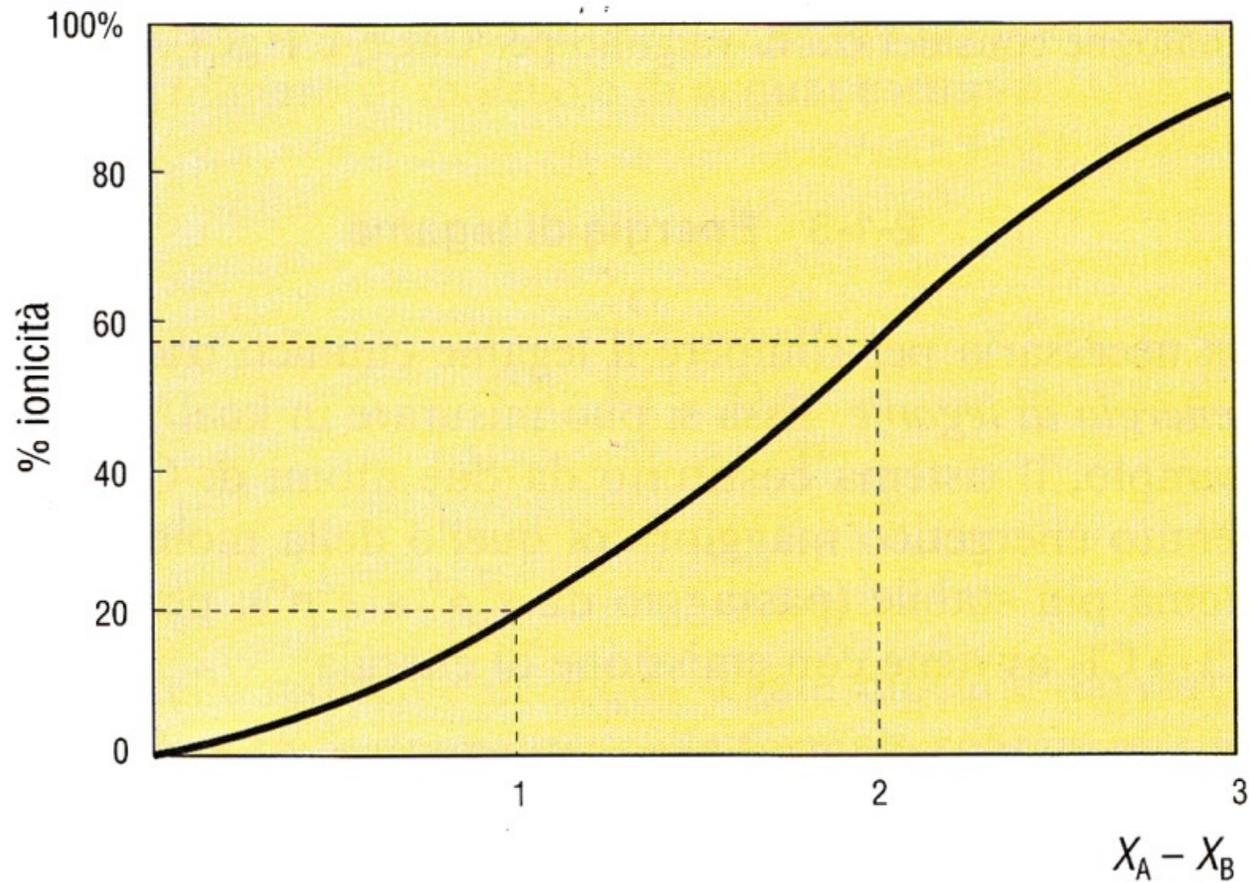
# Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

## *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

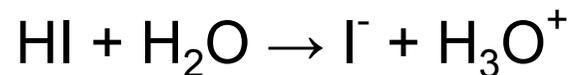
## *Legame covalente: legami polari e apolari*

- 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,  $\text{SnCl}_2$  è un composto prevalentemente ionico, mentre  $\text{SnCl}_4$  è prevalentemente covalente.

# Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

## *Legame covalente: legami polari e apolari*

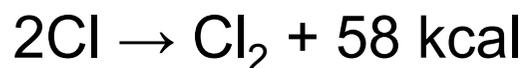
- Il grado di carattere ionico di un composto non può essere valutato dall'attitudine del composto stesso a ionizzarsi in un determinato solvente.
- Ad esempio, HI è una molecola quasi del tutto covalente, ma si ionizza quasi completamente in acqua, secondo la reazione:



# Proprietà e Caratteristiche dei Composti Inorganici

## *Energia di legame*

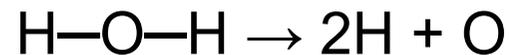
- L'energia necessaria per rompere il legame chimico tra 2 atomi è definita come *energia di legame*, espressa in kcal/mole.
- Ad esempio, il sistema costituito da 2 atomi di Cl separati ha un contenuto energetico maggiore di quello della molecola Cl<sub>2</sub>, che è un sistema più stabile ( $s^2p^5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

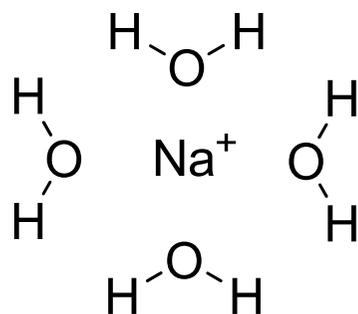


- Poiché tale valore di energia corrisponde alla rottura di 2 legami O—H, per l'energia di un singolo legame O—H si assume il valore  $220/2 = 110$  kcal/mole.

# 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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , 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 trovano a brevissima distanza.
- Tuttavia, esse possono avere sensibili effetti sulle proprietà delle sostanze.