

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.*

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 libere di muoversi.
- Pertanto, esse sono cattivi 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 (H₂O, 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.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti reticolari

- Si chiamano *sostanze covalenti reticolari* o solidi reticolari quelle sostanze solide che derivano dall'unione di atomi legati fra loro con legami covalenti polari o non polari in un reticolo tridimensionale esteso indefinitamente.
- Esempi di tale sostanze sono il diamante, il quarzo, ecc.
- Nel diamante ogni atomo di carbonio è legato ad altri 4 atomi di carbonio disposti a tetraedro, mediante legami covalenti non polari, in un reticolo esteso indefinitamente.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti reticolari

- Nel quarzo, SiO_2 , gli atomi di silicio sono legati agli atomi di ossigeno mediante legami covalenti polari.
- Le sostanze di questo tipo hanno proprietà molto diverse da quelle dei solidi molecolari.
- La loro fusione richiede la rottura di legami covalenti molto stabili e pertanto i solidi reticolari hanno temperature di fusione molto alte.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti reticolari

- Le sostanze covalenti reticolari sono caratterizzate anche da notevole durezza e sono praticamente insolubili nei comuni solventi, sia polari che apolari.
- Alcuni solidi hanno una struttura intermedia tra quella dei cristalli molecolari e quella dei solidi reticolari.
- Tali sostanze hanno spesso strutture cristalline a strati, cioè sono costituite da strati di atomi legati fra loro con legami covalenti ed estesi indefinitamente in 2 dimensioni.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti reticolari

- Un esempio di sostanze con struttura a strati è la grafite, che è costituita da strati, indefinitamente estesi, di atomi di carbonio, collegati fra loro da forze di Van der Waals.
- Gli atomi di ciascuno strato sono legati fra loro con legami covalenti, semplici o doppi.
- Tali sostanze sono generalmente poco dure e hanno caratteristiche intermedie tra quelle dei cristalli molecolari polari e quelle dei solidi reticolari.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti reticolari

- Esistono anche solidi cristallini aventi strutture intermedie tra quelle dei solidi ionici e quelle dei solidi reticolari.
- Appartengono a questo gruppo molti silicati minerali, che contengono aggregati di anioni silicati, indefinitamente estesi.
- Talvolta, l'aggregato di anioni è esteso indefinitamente in 2 dimensioni e forma così una struttura del tipo a strati.
- In altri casi, l'aggregato si estende indefinitamente in una sola dimensione e forma una struttura a catena.

Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

Sostanze covalenti reticolari

- Le proprietà di tali silicati dipendono direttamente dalla loro struttura.
- Le miche, in cui gli atomi sono disposti a strati, mostrano una tendenza a sfaldarsi in scaglie o lamelle.
- L'amianto, che contiene anioni disposti a catena, mostra invece una caratteristica struttura filamentosa.

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., H₂O, HF, ecc.) presentano temperature di ebollizione e di fusione relativamente elevate.
- Per esempio, a temperatura ambiente, l'acqua è liquida, mentre i suoi omologhi (H₂S, 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.

Esercitazioni di Laboratorio

Materiale fornito allo studente da non restituire

- 1 Vademecum per la sicurezza
- 1 Guida relativa alle misure comportamenti da seguire nei laboratori chimici
- 1 Guida relativa al rischio chimico nelle sostanze e miscele pericolose
- 1 Paio di occhiali di sicurezza
- 1 Maschera facciale filtrante (mascherina) EN149

Esercitazioni di Laboratorio

Luoghi, orari e turni

- Laboratorio Didattico di Analisi dei Medicinali, primo piano
Vecchio Edificio di Chimica Farmaceutica, Edificio CU019.
- Turno A: lunedì 11.00 - 14.00 e mercoledì 11.00 - 14.00
- Turno B: martedì 11.00 - 14.00 e giovedì 11.00 - 14.00

Esercitazioni di Laboratorio

Materiale fornito allo studente da restituire

- 1 Becker da 25 ml
- 1 Beuta da 25 ml
- 1 Mortaio di porcellana con pestello
- 1 Capsula di porcellana
- 1 Pinza in metallo
- 1 Pinza in legno
- 2 Spatole in acciaio inox
- 2 Vetrini da orologio
- 2 Bacchette di vetro

Esercitazioni di Laboratorio

Materiale fornito allo studente da restituire

- 1 Piastra in porcellana
- 1 Vetrino al cobalto
- 1 Imbuto di vetro
- 1 Porta provette
- 1 Porta tubicini
- 5 Provette da centrifuga (fondo conico)
- 5 Provette da batteriologia (fondo tondo)
- 2 Tettarelle in lattice

Esercitazioni di Laboratorio

Materiale acquistato dallo studente

- 1 Pennarello vetrografico (Sharpie)
- 1 Quaderno di laboratorio in formato A5
- 1 Paio di forbici con punta arrotondata
- 1 Panno
- 1 Spugnetta
- 1 Cartina indicatrice universale per la misurazione del pH
- 1 Filo di platino su bacchetta di vetro
- 1 Camice

Esercitazioni di Laboratorio

Materiale acquistato dallo studente

- 1 Accendino