

# 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

## *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.

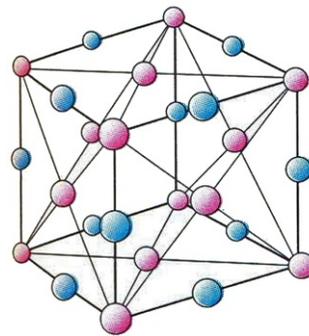
# Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

## *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

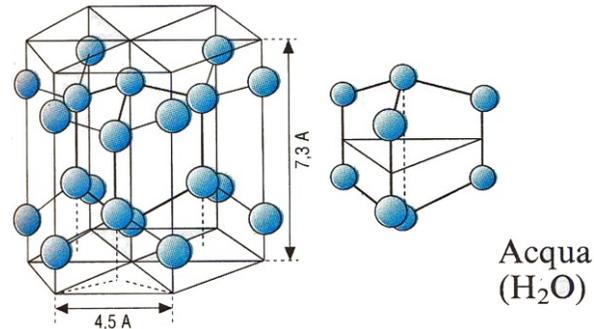
## *Sostanze covalenti polari*

- *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*:  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $(\text{HF})_n$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

# 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

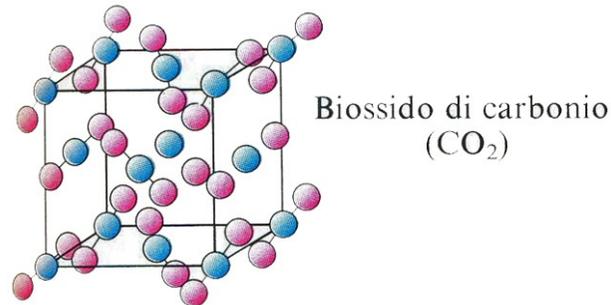
## *Sostanze covalenti apolari*

- *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

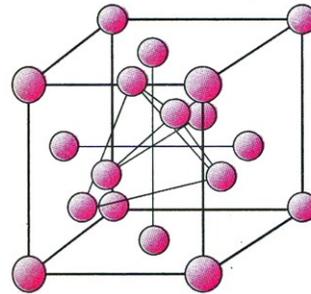
## *Sostanze covalenti reticolari*

- *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*:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ .

# Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

## *Sostanze covalenti reticolari*

- *Strutture tipiche:*



Diamante  
(C)

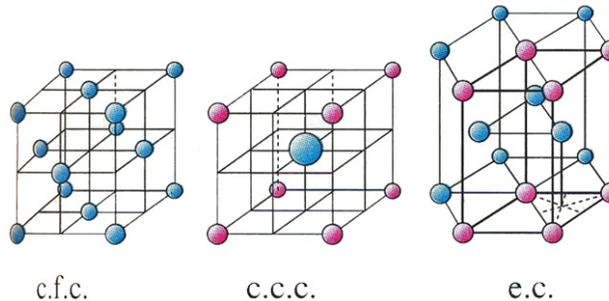
- *Temperature di fusione e di ebollizione:* molto alte.
- *Caratteristiche fisiche:* sostanze molto dure.
- *Solubilità:* generalmente insolubili.
- *Conducibilità elettrica:* molto bassa.

# 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.,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ) 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.

<i>Ossido</i>	MnO	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<i>N. ossidazione</i>	+2	+4	+6	+7
<i>Carattere</i>	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:

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
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 <sub>2</sub> O	BeO											B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O	F <sub>2</sub> O														
Na <sub>2</sub> O	MgO											Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>														
		III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII			I B	II B																			
K <sub>2</sub> O	CaO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> MnO <sub>2</sub> MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SeO <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> O														
Rb <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RuO <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO	Ag <sub>2</sub> O	CdO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>														
Cs <sub>2</sub> O	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	OsO <sub>4</sub>	IrO <sub>2</sub>	PtO <sub>2</sub>	Au <sub>2</sub> O	HgO	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>																
			<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Pm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> </tr> </table>														Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																	

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. CO<sub>2</sub>) o polimerizzate (p. es. SiO<sub>2</sub>)

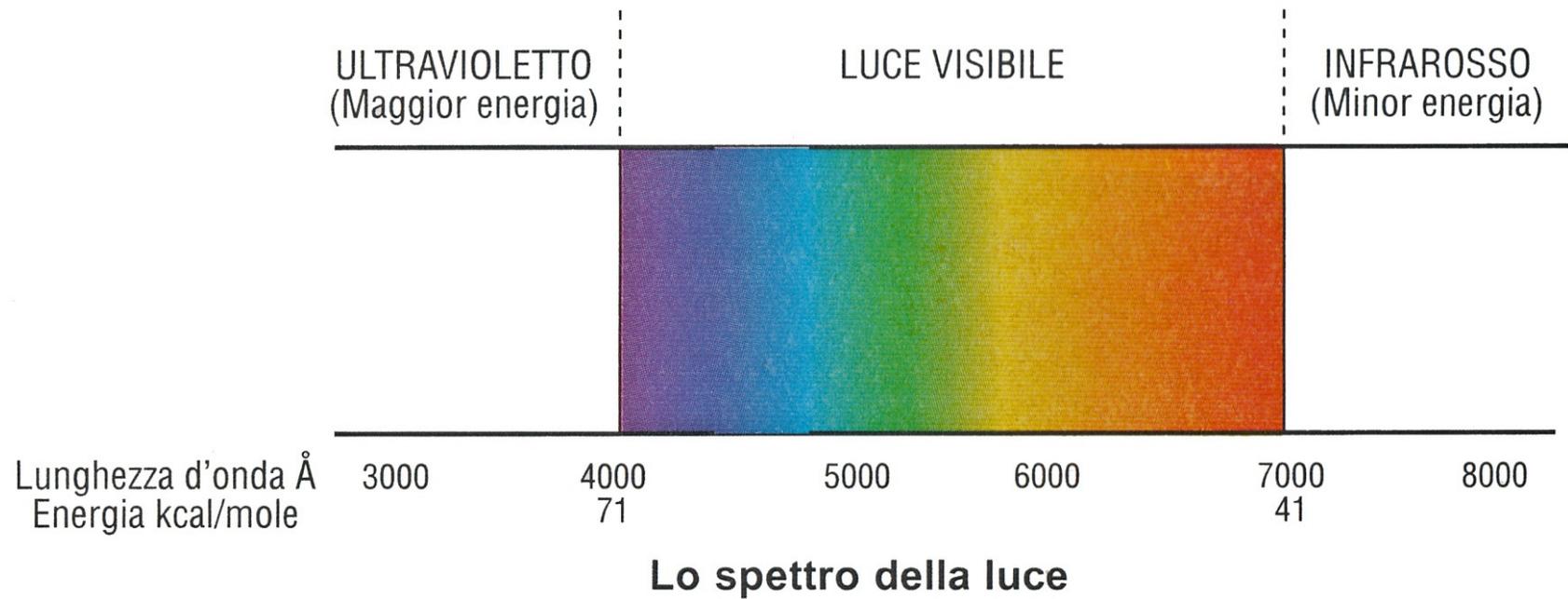
# Il Colore delle Sostanze

## *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,  $\text{CuSO}_4$  decaidrato 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.

# Il 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.

# Il 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.

# Il 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.

# Il 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.

# Il 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.