

# 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 2016/2017*

**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.*

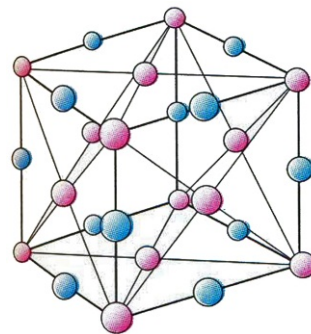
# Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

## *Classificazione delle sostanze*

- 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.

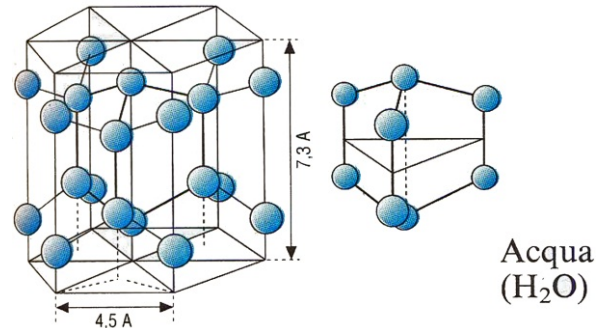
# Relazioni Tra Tipo di Legame e Proprietà

## *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

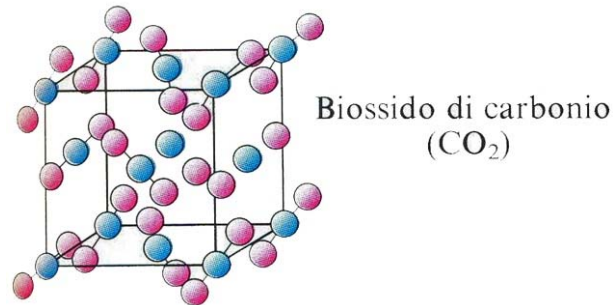
## *Sostanze covalenti apolari*

- *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

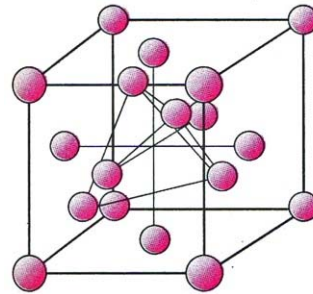
## *Sostanze covalenti reticolari*

- *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)

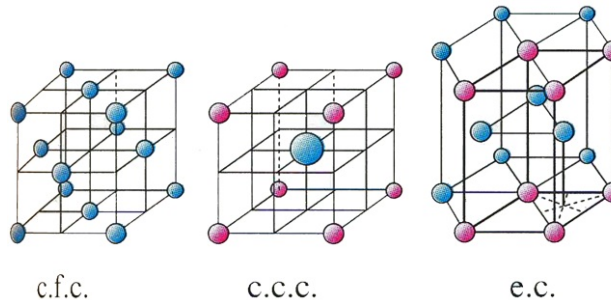
- *Temperature di fusione e di ebollizione:* molto alte.
- *Caratteristiche fisiche:* sostanze molto dure.
- *Solubilità:* generalmente insolubili.
- *Conducibilità elettrica:* molto bassa.

# 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



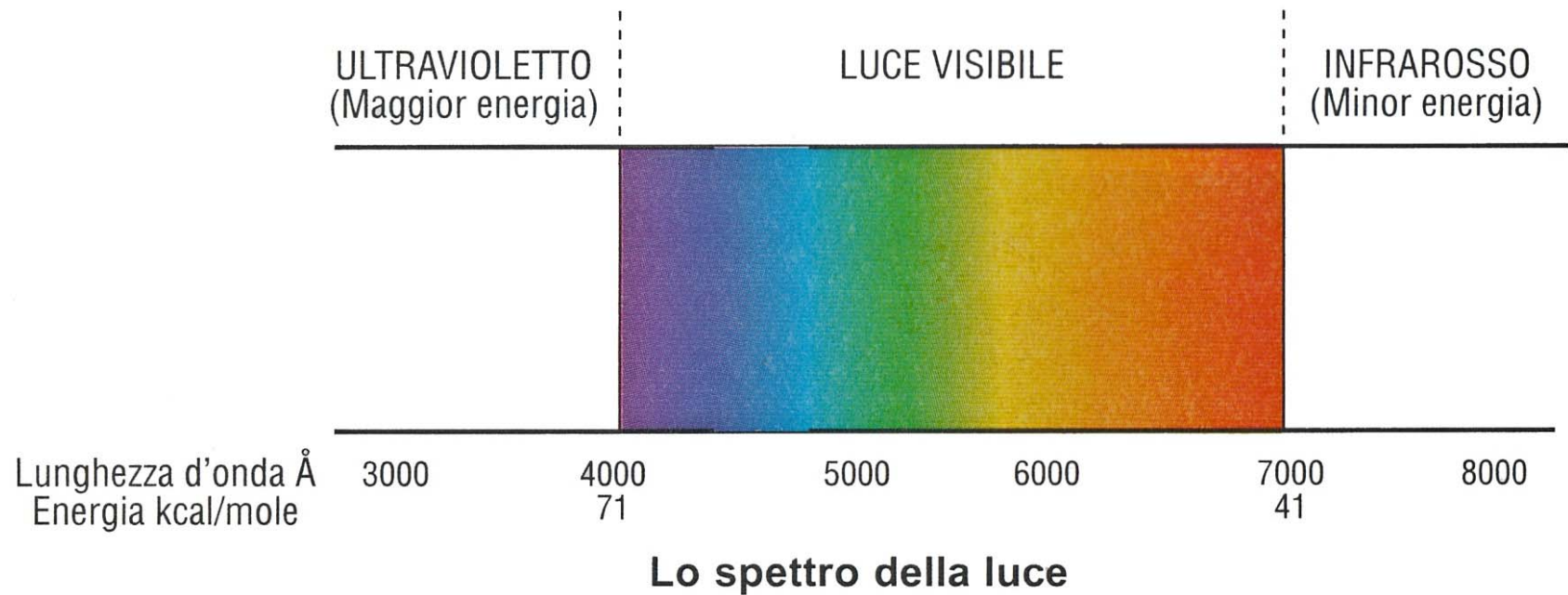
# Il Colore delle Sostanze

## *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.

# Il Colore delle Sostanze

## *Il colore dei composti*

- L'energia luminosa assorbita da una sostanza eccita gli elettroni della sostanza stessa, cioè, per esempio, può promuovere il trasferimento di un elettrone (generalmente  $d$ ) ad un livello superiore dell'atomo.
- Questi trasferimenti, noti come *transizioni interatomiche*, sono particolarmente importanti nel caso dei metalli di transizione, che hanno orbitali  $d$  parzialmente occupati e i cui ioni sono generalmente colorati.

# Il Colore delle Sostanze

## *Il colore dei composti*

Catione	Numero di elettroni d	Numero di elettroni d spaiati	Colore
K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> Sc <sup>3+</sup>	0	0	incolore
Ti <sup>3+</sup>	1	1	rosa
V <sup>3+</sup>	2	2	verde
Cr <sup>3+</sup>	3	3	violetto
Cr <sup>2+</sup>	4	4	azzurro
Mn <sup>2+</sup>	5	5	rosa pallido
Fe <sup>3+</sup>	5	5	violetto pallido
Fe <sup>2+</sup>	6	4	verde
Co <sup>2+</sup>	7	3	rosa
Ni <sup>2+</sup>	8	2	verde
Cu <sup>2+</sup>	9	1	azzurro
Cu <sup>+</sup> Zn <sup>2+</sup> Ga <sup>3+</sup>	10	0	incolore

# Il Colore delle Sostanze

## *Il colore dei composti*

- Gli ioni aventi uno strato elettronico completo ( $K^+/Ca^{2+}/Sc^{3+}$  e  $Cu^+/Zn^{2+}/Ga^{3+}$ ) sono incolori.
- Gli altri ioni, aventi orbitali  $d$  parzialmente occupati, in soluzione acquosa sono variamente colorati, secondo il numero di elettroni  $d$ .
- Ad esempio, lo ione  $Co(H_2O)_6^{2+}$  (che ha configurazione  $d^7$ ) è rosa; lo ione  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  ( $d^8$ ) è verde.
- Gli ioni  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  che hanno lo strato  $d$  occupato per metà hanno un colore meno intenso degli altri.



# Il Colore delle Sostanze

## *Il colore dei composti*

- Dal momento che il colore degli ioni dipende dal numero di elettroni  $d$ , esso varierà anche al variare del numero di ossidazione.
- Ad esempio, lo ione  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ( $d_3$ ) è azzurro, lo ione  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $d_4$ ) è violetto; lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  è azzurro, lo ione  $\text{Cu}^+$  è bianco.
- Il colore di tali ioni può cambiare notevolmente quando la distribuzione degli elettroni negli orbitali  $d$  viene perturbata dalla presenza di un legante, o quando un legante viene sostituito da un altro.

# Il Colore delle Sostanze

## *Il colore dei composti*

- Ad esempio, lo ione  $\text{Ni}^{2+}$  idrato è verde,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  è blu,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  è bruno;  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  è incolore,  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$  è giallo,  $\text{H}_2\text{TiBr}_6$  è rosso,  $\text{H}_2\text{TiI}_6$  è nero.
- Talvolta, il cambiamento di legante è accompagnato da una variazione della struttura tridimensionale.
- Così, lo ione  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , che ha geometria ottaedrica, è di colore rosa; lo ione  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , tetraedrico, è azzurro.