



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

Insegnamento Fondamenti di Chimica Inorganica

Corso di studio: Chimica

Anno di Corso: II

Periodo didattico: secondo semestre

Tipologia: Base

Totale Crediti: 6

Tipo Esame: Orale

Valutazione: trentesimi

Lingua di Italiano, Inglese

insegnamento:

inizio corso 1 Marzo fine corso 10 Giugno

**APPELLI DI ESAME**

Mese	Anno	Appello previsto
Febbraio	2015	x
Marzo	2015	x
Aprile	2015	x
Maggio	2015	x
Giugno	2015	x
Luglio	2015	x
Settembre	2015	x
Ottobre	2015	x
Novembre	2015	x
Dicembre	2015	x
Gennaio	2016	x

**COMMISSIONE ESAME:**

Presidente: Sandra Belviso

Componente: Francesco Lejj Garolla Di Bard

Componente: Mario Amati

Componente: Pier Luigi Cristinziano

**ORARIO RICEVIMENTO STUDENTI**

	dalle ore	alle ore	presso
LUNEDI'	Per appuntamento via e-mail		Skype
MARTEDI'	15	19	Dip.Chimica - Edificio 2DA 4° Piano Studio 414



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

MERCOLEDI'	15	19	Dip.Chimica - Edificio 2DA 4° Piano Studio 414
GIOVEDI'	15	19	Dip.Chimica - Edificio 2DA 4° Piano Studio 414
VENERDI'	Per appuntamento via e-mail		Skype

**Eventuali prerequisiti**

\_\_\_\_\_Chimica Generale\_\_\_\_\_

**Obiettivi Formativi**

Il corso di Chimica Inorganica (Triennale) tratta temi quali il legame chimico, le proprietà degli elementi dei gruppi principali e degli elementi di transizione della tavola periodica, proprietà strutturali dei solidi, proprietà delle soluzioni, struttura e reattività dei composti di coordinazione di metalli di transizione e non transizione.

Fenomeni quali la reattività, spettroscopia e proprietà generali degli elementi e delle molecole vengono interpretate con un approccio che fa uso di modelli di applicazione generale derivati dalla chimica quantistica quali il concetto di orbitale atomico e orbitale molecolare e quello dell'energia dell'orbitale. Questi stessi concetti consentono di interpretare l'energetica associata agli stessi fenomeni relativi alla singola molecola. Concetti della termodinamica classica e statistica vengono utilizzati invece per interpretare la reattività dei sistemi in "bulk" e le proprietà fisiche macroscopiche a partire dalla proprietà microscopiche.

Lo studente che segue questo corso acquisisce una maggiore capacità interpretativa nei confronti di fenomeni chimici ai quali è già stato introdotto negli anni precedenti. Acquisisce una maggiore comprensione delle proprietà periodiche degli elementi e valuta da un punto di vista unificante i concetti di legame chimico, proprietà fisiche di atomi e molecole, reattività, termodinamica della reazione, interazione acido-base. La chimica degli elementi di transizione viene studiata a partire dalla nomenclatura per poi passare alle loro proprietà strutturali, reattività, spettroscopia e stereochemica. Tali aspetti sono interpretati alla luce dei modelli formali descritti precedentemente in modo unificato in tutta la tavola periodica.

**Programma del Corso**

L'energetica e la Struttura come Guida alla Chimica degli Elementi





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

Ricapitolazione di concetti generali di Termodinamica classica e statistica : Variabili di stato e funzioni termodinamiche; funzione di ripartizione

Energia libera e previsione della spontaneità di una reazione mediante le energie di legame – Ruolo dell'entropia  
Cicli Termodinamici

Reazioni in fase condensata.

Passaggio dalla Meccanica Classica alla Meccanica Quantistica

Differenze tra meccanica classica e meccanica quantistica – Ricapitolazione dei concetti fondamentali della meccanica quantistica – Distribuzione di probabilità e funzione di stato di sistemi quantistici – Passaggio da variabile classica ad operatore quantistico – Misure di grandezze fisiche coniugate: Il Principio di indeterminazione e commutatore – L'equazione di Schrödinger ed Heisenberg : costanti del moto – Radiazione, campo elettromagnetico e sua quantizzazione: il fotone

Struttura dell'Atomo

L'Hamiltoniano dell'atomo di idrogeno – Gli orbitali atomici – Funzioni di densità di probabilità superficiale – Energie dell'orbitale atomico – Parte radiale ed angolare dell'orbitale atomico – Atomi polielettronici – Hamiltoniano, orbital atomico e sua energia in atomi polielettronici – Configurazione elettronica - Termini atomici – Potenziale di ionizzazione dell'atomo – Affinità elettronica – Elettronegatività secondo Pauling e Mulliken – Densità elettronica - Teoremi di Kohn e Sham: formalizzazione dell'elettronegatività' e della durezza dell'atomo (Hard and Soft).

Il legame chimico e sua interpretazione con modello localizzato: successi e limiti

Localizzazione in coppie di elettroni della densità elettronica– Strutture di Lewis e modello VSEPR – Orbitali ibridi in strutture lineari, trigonali planari, tetraedriche, bipiramidali trigonali ed ottaedriche.

Energie di dissociazione di legame, energie di legame ed energie di promozione dell'atomo al suo stato di valenza.

Utilizzo degli orbitali ibridi: interpretazione degli andamenti in distanze di legame, frequenze vibrazionali di stretching, momenti di dipolo, costanti di accoppiamento NMR. Spettroscopia Fotoelettronica e limiti del modello localizzato.

Il legame Chimico : modello delocalizzato

L'orbitale molecolare ed il metodo MO-LCAO – Interpretazione di Mulliken dei coefficienti dell'orbitale molecolare – Gli orbitali molecolari dell'idrogeno molecolare, dell'idruro e fluoruro di Litio, dell'acido cloridrico– Orbitali molecolari in molecole biatomiche omonucleari ed eteronucleari del secondo periodo. Molecole poliatomiche. L' idruro di berillio: una palestra per il confronto tra legame localizzato e delocalizzato.

Strumenti generali per la costruzione di orbitali molecolari: Operazioni di simmetria e loro combinazione – Gruppi





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

puntuali – Elementi generatori del gruppo puntuali – Determinazione del gruppo puntuale delle molecole – Classi di operazioni di simmetria – Tavole dei caratteri – Basi di rappresentazioni irriducibili monodimensionali e polidimensionali – Classificazione degli orbitali molecolari mediante simmetria puntuale  
Costruzione degli orbitali molecolari mediante uso della simmetria – Concetto di TASO – Costruzione di orbitali molecolari mediante uso della simmetria puntuale in strutture lineari ( $C_{\infty v}$  e  $D_{\infty h}$ ) trigonali planari ( $D_{3h}$ ), quadrato planari ( $D_{4h}$ ), bipiramidali trigonali ( $D_{3h}$ ), tetraedriche ( $T_d$ ) ed ottaedriche ( $O_h$ ) – Orbitali “d\*” in complessi di metalli di transizione

**Il Concetto di Donatore/Acettore**

Interazioni HOMO-LUMO come estensione del concetto di acido e base di Lewis. Acidi e basi Hard e Soft e relazione con le proprietà elettroniche.

Comportamento acido e basico nella tavola periodica: gli atomi di idrogeno, boro e alluminio come siti acidi e basici. Il legame idrogeno come interazione acido-base – Acidi e basi dei gruppi 14, 15, 16, 17 e 18 – Retrodonazione metallo-legante.

Fattori che influenzano la forza degli addotti acido-base – Distorsione dell'acido e della base (Back-strain) – Front-Strain ed effetti di interazione tra sito acido e sito basico. Concetto di durezza di un sito acido e basico. Solvatazione come interazione acido-base – Ruolo della costante dielettrica.

**Lo Stato Solido della Materia**

Solidi cristallini ed amorfi – Reticolo cristallino – Solidi metallici: strutture compatte e non compatte – Solidi ionici – Strutture della salgemma, zincoblenda, cloruro di cesio e rutilo – Raggio ionico e previsione della struttura assunta da solidi ionici. Energie reticolari in solidi ionici – Costante di Madelung ed equazione di Kapustinskii – Interpretazione di fenomeni chimici che coinvolgono specie allo stato solido – Interpretazione degli andamenti della solubilità

L'orbitale molecolare applicato ai solidi – Concetto di banda – Livello di Fermi e distribuzione di Fermi-Dirac – Definizione di conduttore, semiconduttore ed isolante – Drogaggio dei semiconduttori.

**Struttura e reattività dei composti degli elementi dei gruppi 1,2,13, 14, 15, 16 e 17**

l'Idrogeno e i suoi composti: idruri salini, metallici e molecolari

Elementi dei gruppi 1,2,13, 14, 15, 16 e 17:

1. Presenza in natura: minerali più comuni
2. Proprietà fisiche e chimiche
3. Preparazione
4. Chimica degli idruri, alogenuri ed ossidi
5. Stati di ossidazione tipici ed alcuni composti più significativi

Cenni sui composti degli elementi del gruppo 18: composti con Fluoro ed Ossigeno





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

*N.B.: Questa rappresenta una parte rilevante del programma anche se appare molto compatta.*

Concetti Fondamentali dei Composti di Coordinazione

Proprietà caratteristiche degli elementi di transizione – Nomenclatura – Il modello MO-LCAO in composti di elementi di transizione – Il modello della sovrapposizione angolare (AOM).

Struttura e geometria dei complessi e relazioni con la struttura elettronica – Proprietà magnetiche e spettroscopiche – La serie spettrochimica – Evidenze sperimentali – Distorsione di Jahn-Teller in geometrie ottaedriche

Chimica dei Composti di Coordinazione

Razionalizzazione delle strutture in composti di coordinazione a coordinazione due, tre, quattro, cinque e sei.

Cenni sulle reazioni dei composti di coordinazione.:

Reazioni di trasferimento elettronico: reazioni a sfera interna e a sfera esterna.

Reazioni di sostituzione: meccanismo generale in composti quadrato-planari;  
meccanismo generale in composti ottaedrici.

**Metodi didattici**

Lezione frontale e discussione con gli studenti

---

**Modalità di verifica dell'apprendimento**

Esame Orale finale e verifiche periodiche

**Testi di Riferimento**

Inorganic Chemistry

Gray L. Miessler and Donald A.Tarr 3rd edition  
Pearson Prentice Hall

---





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

**Testi di Consultazione**

Inorganic Chemistry (3rd Edition)  
Catherine Housecroft  
Pearson Prentice Hall

---

**Inorganic Chemistry**

K. F. Purcell, J. C. Kotz  
Holt-Sauders International Editions

---

**Chimica Inorganica**

D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford  
Zanichelli

---

**Inorganic Chemistry**

Huheey, Keiter and Keiter  
Harper Collins

---

**Symmetry and Spectroscopy**

D.C. Harris, M. D. Bertolucci  
Dover

---

Altre informazioni:





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

**COURSE** \_\_\_\_\_ **Inorganic Chemistry foundations**

**Course of** \_\_\_\_\_ **Chemistry** \_\_\_\_\_  
**studies:**

**Academic Year:** \_\_\_ III \_\_\_\_\_

**ECTS:** \_\_\_\_\_

**Teaching Methods:** Lectures – Lab activities – e-learning

**Evaluation Methods:** \_\_\_\_\_ oral examination \_\_\_\_\_

**Evaluation:** \_\_\_ score on 30 points \_\_\_\_\_

**Semester:** \_\_\_\_\_ II \_\_\_\_\_ (I-II-Annual)

**Language:** ITALIAN (and English)

Course beginning on 1<sup>st</sup> March \_\_\_\_\_ ending on 10 June \_\_\_\_\_

**Calls for examination**

Month	Year	Expected call
February	2015	x
March	2015	x
April	2015	x
May	2015	x
June	2015	x
July	2015	x
September	2015	x
October	2015	x
November	2015	x
December	2015	x
January	2016	x

**Examination Panel:**

President: \_\_\_\_\_ Prof. Sandra Belviso \_\_\_\_\_

Member: \_\_\_\_\_ Prof. Francesco Lejj \_\_\_\_\_

Member: \_\_\_\_\_ Prof. Mario Amati \_\_\_\_\_

Member: \_\_\_\_\_ Prof. Pierluigi Cristinziano \_\_\_\_\_





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

**Previous requirements:**

Basic Chemistry knowledge as in course of General Chemistry

**Main target of the course**

The target of the Inorganic Chemistry is to accustom the student to rationalize the behavior and reactivity of the compounds through the periodic table both at single level molecule as in bulk by means concepts of chemical bond and its different model approaches (MO, post MO models and VB), basic thermodynamics concepts like Gibbs free energy, Enthalpy and Entropy and their activation counterpart within the transition state model. Further emphasis is given to the study of the solid state organization, solution behavior and the role of the state of aggregation by the different energetic contribution to the reactivity. Description of the chemistry of the main elements compounds is given within this scheme. Further study is devoted to the d transition compound structure using the Angular Overlap Model in order to rationalize the unusual (from the VSEPR point of view) of these compounds. Contribution to the spectroscopic, magnetic and thermodynamic behavior of these compounds is further analyzed taking into account the interplay of bonding and antibonding orbitals occupation. A survey of the main reaction mechanisms, addition, and substitution is given in the light of the coordination number through the periodic table. Basic redox processes classification and their theoretical models are also given. At the end of the course the student should be able to get a wider and unified view of the molecular structure and reactivity through the periodic table

Lea

**Syllabus:**

**Energetic and Structure as a guide to Chemistry of Main Group Elements**

General concepts of classical and statistical Thermodynamics. Free energy and reactions. Entropy and its role in the Thermodynamics cycles. Reactions in condensed phase.

**From Classical to Quantum Mechanics**

General concepts of Quantum Physics- - Probability distribution and state function in quantum systems – from classical variables to operators – Constant of motion : energy, quantity of motion, angular momentum - measure of conjugated physical quantities: Heisemberg principle of indetermination – Schrodinger and Heisemberg equation – Electromagnetic radiation, quantization and photon.





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

**Atomic structure**

Hydrogen atom – atomic orbitals – Function of probability density on a surface – energy of atomic orbitals – radial and angular part of atomic orbitals – Polyelectronic atoms – electronic configuration – Atomic terms – Ionization potential – Electron affinity – Electronegativity according to Pauling and Mulliken – Electron density – The Kohn Sham theorem: Formalization of the electronegativity and its hardness.

**Chemical bond and its interpretation by localized approach: pros and contra.**

Localization of electron couples – Lewis structures and VSEPR model – Hybrid Orbitals in linear, trigonal, tetrahedral, trigonal bipyramidal and octahedral.

Dissociation energies, bond energies, promotion energies to atom valence state. – Hybrid orbitals in the interpretation of bond distances, vibrational frequencies, dipole moment and NMR coupling constants – Photoelectron Spectroscopy and limits of the localized model.

**Chemical Bond : Delocalized model**

Molecular orbital and MO-LCAO method – Mulliken interpretation of the coefficients of a molecular orbital – Molecular orbital in Hydrogen, Lithium Fluoride and Hydrogen Fluoride – MO in mononuclear and heteronuclear diatomic second period molecules – Polyatomic molecules – BeH<sub>2</sub>: a playground for comparing localized and delocalized model of chemical bond. General approach for building MO's: Symmetry operation and their combination – Point groups – Elements of Point group symmetry – How to get the point group of a molecule – Character tables – Irreducible and reducible representation – How to classify orbitals using point group symmetry – TASSOs – TASSOs in linear, Trigonal Square planar, trigonal bipyramidal, tetrahedral and Octahedral arrangements – d Orbitals in complexes of transition metals.

**Donor and Acceptor paradigm**

HOMO-LUMO interactions as an extension of the Lewis' Acid-base – Acid /base (AB) hard and soft and the relationship with electronic properties – The AB behaviour within the periodic table : H, B, Al as Acid and Base. AB in 14 15 16 17 18 groups – Back donation metal to ligand.

Molecular characteristics influencing the AB properties. – Solvation as a AB reaction – Dielectric constant role.

**Solid State**

Solids and their classification – Crystal lattice – metallic solids: close packing arrangement Ionic Solids – Ion arrangement in NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub> and rutile – ionic radius and packing forecasting in ionic solids – Lattice energy in ionic solids – Madelung constant and Kapustinskii equation – Trend in solubility and origin of K<sub>sp</sub>.

MO and solids – Band in solids – Fermi level and distribution of Fermi-Dirac – Insulator, semiconductor and conductor what relationship with the solid band structure – Semiconductors doping

Hydrogen and its compounds: Hydride, ionic, metallic and molecular

**Structure and reactivity of elements of 1,2,13, 14, 15, 16, 17 and 18 groups**

1. Natural occurrence and most diffuse minerals
2. Physical and chemical properties





**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE**

3. Preparation from natural sources and in lab
4. compounds Hydride, Oxides and halogen compounds
5. Most diffuse oxidation states

***N.B.: This represents a relevant part of information though it appears very compact.***

**Fundamental concepts for transition Metal Complexes**

General properties of transition elements – Nomenclature system – The MO-LCAO in transition elements compounds – The Angular Overlap Model –

Structure and geometry of TM complexes and the electronic structure – Magnetic and spectroscopic properties of TM element complexes – Le spectrochemical series – Jahn- Teller distortion in octahedral coordination

**Chemistry of TM compounds**

How to forecast the coordination and geometry of TM complexes – Coordination number 2 ,3 ,4, 5 and 6. Relative stability and electronic configuration

A survey of the reactivity :

Electron transfer (redox) reactions: inner and outer sphere reactions.

Substitution reactions in square planar and octahedral complexes

**Suggested textbooks**

Inorganic Chemistry (3rd Edition)

Catherine Housecroft

Pearson Prentice Hall

---

Inorganic Chemistry

K. F. Purcell, J. C. Kotz

Holt-Sauders International Editions

---

Inorganic Chemistry

D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford

---

Inorganic Chemistry

Huheey, Keiter and Keiter

Harper Collins

---

Symmetry and Spectroscopy

D.C. Harris, M. D. Bertolucci

Dover

---





***UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA BASILICATA***  
***DIPARTIMENTO DI SCIENZE***



**Further information:**

