

## ANNO ACCADEMICO 2013/2014

### FONDAMENTI DI CHIMICA INORGANICA Inorganic Chemistry foundations

**PROF. Francesco Lej Garolla Di BARD**  
**Corso di studio CHIMICA**  
**ANNO DI CORSO II**

#### Obiettivi Formativi

Il corso di Chimica Inorganica (Triennale) tratta temi quali il legame chimico, le proprietà degli elementi dei gruppi principali e non, le strutture cristalline e le strutture molecolari dei solidi, proprietà delle soluzioni, struttura e reattività dei composti di coordinazione di metalli di transizione e non. Fenomeni quali la reattività, spettroscopia e proprietà generali degli elementi e delle molecole vengono interpretate con i modelli teorici derivati dalla chimica quantistica quali il concetto di orbitale atomico e orbitale molecolare e quello dell'energia dell'orbitale. Concetti della termodinamica classica e statistica vengono utilizzati per spiegare i fenomeni macroscopici 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 associata una maggiore comprensione delle proprietà periodiche degli elementi e valuta da un punto di vista unificante i concetti di legge di conservazione, termodinamica della reazione, interazione acido-base. La chimica degli elementi di transizione viene studiata a partire dalla reattività, spettroscopia e stereochimica. Tali aspetti sono interpretati alla luce dei modelli formali descritti precedentemente.

Programma del Corso
<p style="text-align: center;"><b>L'energetica e la Struttura come Guida alla Chimica degli Elementi</b></p> <p>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.</p> <p style="text-align: center;"><b>Passaggio dalla Meccanica Classica alla Meccanica Quantistica</b></p> <p>Differenze tra meccanica classica e meccanica quantistica – Ricapitolazione dei concetti fondamentali della meccanica classica – Distribuzione di probabilità e funzione di stato di sistemi quantistici – Passaggio dalla variabile classica ad operatore quantistico – Misure di grandezze fisiche coniugate: Il Principio di indeterminazione e il commutatore – L'equazione di Schrödinger ed Heisenberg : costanti del moto – Radiazione, campo elettromagnetico e sua quantizzazione: il fotone</p> <p style="text-align: center;"><b>Struttura dell'Atomo</b></p> <p>L'Hamiltoniano dell'atomo di idrogeno – Gli orbitali atomici – Funzioni di densità di probabilità superficiali – Energia dell'orbitale atomico – Parte radiale ed angolare dell'orbitale atomico – Atomi polielettronici – Hamiltoniano dell'atomo polielettronico, orbitale atomico e sua energia in atomi polielettronici – Configurazione elettronica - Termini atomici – Potenziale di Coulomb</p>

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 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, zinco-blenda, 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

*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.

### Testi di Riferimento

Inorganic Chemistry

Gray L. Miessler and Donald A.Tarr 3rd edition

Pearson Prentice Hall

---

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

---