

Programma di “**Chimica Inorganica Superiore**” (6 CFU)
Corso di Laurea Magistrale in “**Scienze Chimiche**”
a.a. 2019/2020
Prof. Antonino Gulino

Teoria (6 CFU)

1. STATO SOLIDO

Strutture cristalline: unità ripetitiva chimica e cristallografica, numeri di connessione e coordinazione, poliedri di coordinazione; strutture riconducibili all'ottaedro e al tetraedro. Parametri cristallografici. Classificazione dei solidi; solidi metallici, elementi di simmetria, impaccamento di sfere, strutture compatte: struttura esagonale (hcp) e cubica compatta (ccp), struttura cubica a corpo centrato. Strutture non compatte. Cenni di teoria delle bande; isolanti, semiconduttori e metalli. Raggi ionici e solidi ionici binari e ternari. Strutture cristalline importanti: cloruro di sodio, cloruro di cesio, fluorite, rutilo, zinco blenda e wurtzite. Sistemi interstiziali in strutture compatte: perovskiti e spinelli. Energia reticolare, costante di Madelung, ciclo di Born-Haber. Solidi covalenti; solidi molecolari. Cenni sui difetti nei solidi.

2. ATOMO POLIELETTRONICO

Particelle ed onde, la struttura dell'atomo di idrogeno, configurazioni elettroniche degli atomi e degli ioni; raggi ionici. Atomo polielettronico, Configurazioni, stati e Termini elettronici, Accoppiamento Russell-Saunders, accoppiamento spin-orbita. Proprietà magnetiche. Caratteristiche generali degli elementi di transizione.

3. TEORIE CFT-LFT-MO

Classificazione dei leganti: per atomo donatore; mono e polidentati; leganti σ e leganti π . Elementi ed operazioni di simmetria. Cenni di teoria dei gruppi. Tavole dei caratteri. Teorie del campo cristallino e del campo dei leganti. Teoria MO. Complessi ottaedrici, tetraedrici, planari quadrati. Serie Spettrochimica dei leganti. Regola dei 18 elettroni. Complessi alto spin e basso spin.

4. SPETTRI OTTICI DI COMPLESSI INORGANICI

Spettri ottici di complessi inorganici e legge di Lambert-Beer. Meccanismo elettrico dipolare delle transizioni ottiche. Momento di transizione. Funzioni d'onda orbitale, di spin, vibrazionale, rotazionale e traslazionale. Funzioni gerade ed ungerade. Regole per la valutazione dei prodotti diretti nei gruppi di simmetria. Regola di Laporte. Prodotto diretto in complessi ottaedrici. Conseguenze dell'assenza dell'elemento inversione in geometria tetraedrica. Deviazioni dalla simmetria cubica. Effetto Jahn-Teller. Intensità e larghezza delle bande di assorbimento. Vibrazioni. Principio di Franck-Condon. Diagrammi di Tanabe Sugano e parametri di Racah. Studio di spettri in soluzione acquosa di ioni $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Esame degli spettri di ioni $[ML_6]^{n+}$ ad alto e basso spin. Spettri di complessi di ioni della II e III serie di transizione. Spettri di complessi ottaedrici distorti e spettri di complessi tetraedrici. Serie spettrochimica e nefelauxetica. Spettri di trasferimenti di carica.

Costanti di formazione dei complessi di coordinazione. Stabilità di ioni complessi in soluzione acquosa. Effetto di chelazione e del macrociclo.

Proprietà magnetiche dei complessi inorganici. Concetti base della fotochimica inorganica e della catalisi inorganica omogenea. Cenni sulle principali tecniche spettroscopiche.

5. SISTEMATICA PER CLASSI DI COMPOSTI

Chimica degli elementi di transizione: caratteristiche generali; preparazione, proprietà ed uso degli elementi. Composti più comuni: sintesi e reattività. Complessi organometallici di uso industriale. Metallo-alcili, alchilideni, carbeni, composti carbonilici, ciclopentadienilici degli elementi più importanti.

Testi consigliati:

- 1) F. ALBERT COTTON, GEOFFREY WILKINSON, CARLOS A. MURILLO, MANFRED BOCHMANN, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, Wiley
- 2) N. N. GREENWOOD, A. EARNSMAW, *Chimica degli Elementi*, Piccin
- 3) W. W. PORTERFIELD, *Chimica Inorganica*, Zanichelli
- 4) D.F. SHRIVER, P.W. ATKINS, C.H. LANGFORD, *Chimica Inorganica*, Zanichelli