



CHIMICA INORGANICA SUPERIORE

CHIM/03 - 6 CFU - 1° semestre

Docente titolare dell'insegnamento

ANTONINO GULINO

Email: agulino@unict.it

Edificio / Indirizzo: Dipartimento di Scienze Chimiche /Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania

Telefono: 0957385067

Orario ricevimento: Lunedì, Mercoledì e Venerdì ore 9-11, ed alla fine di ogni lezione

OBIETTIVI FORMATIVI

Il corso si prefigge di approfondire le conoscenze sui solidi metallici e ionici e le proprietà dei composti di coordinazione. Si approfondirà lo studio dell'atomo polielettronico, degli stati elettronici, delle teorie Crystal Field ed MO, delle proprietà magnetiche e degli spettri ottici dei complessi inorganici. Inoltre si approfondirà lo studio delle sintesi, strutture elettroniche e proprietà dei materiali inorganici. Verranno anche fornite nozioni di base sulle principali tecniche spettroscopiche. Infine, saranno studiati i concetti base della fotochimica inorganica e della catalisi inorganica omogenea (knowledge and understanding). Il fine del corso è quello di acquisire capacità di ragionamento per razionalizzare le proprietà dei solidi e dei sistemi inorganici in soluzione (applying knowledge and understanding). Alla fine del corso gli studenti dovrebbero possedere una loro autonomia di giudizio: capacità di proporre appropriati sistemi inorganici per specifiche proprietà elettriche, ottiche o magnetiche (making judgements).

In particolare:

Obiettivi formativi **specifici** di questo corso sono:

Comprendere dettagliatamente la struttura atomica;

Comprendere i meccanismi di legame chimico nei solidi ed nei complessi di coordinazione in soluzione;

Comprendere le strutture cristalline solide ed i principali poliedri di coordinazione sia in fase solida che in soluzione;

Conoscere le relazioni tra le strutture elettroniche e le proprietà degli isolanti, semiconduttori e metalli e le proprietà ottiche e magnetiche;

Comprendere l'atomo polielettronico, le configurazioni, gli stati ed i termini elettronici, l'accoppiamento Russell-Saunders, e l'accoppiamento spin-orbita.

Conoscere le proprietà magnetiche;

Conoscere il legame chimico nei complessi degli elementi di transizione;

Conoscere gli elementi e le operazioni di simmetria;

Conoscere le basi della teoria dei gruppi ed il suo uso in chimica;

Conoscere le teorie CFT, LFT ed MO;

Apprendere la trattazione degli spettri ottici di complessi inorganici tramite la teoria dei gruppi;

Conoscere i concetti base della fotochimica inorganica.

Conoscere le basi delle principali tecniche spettroscopiche;

Discutere tutte le attività proposte con metodo scientifico e linguaggio appropriato.

Inoltre, in riferimento ai cosiddetti **Descrittori di Dublino**, questo corso contribuisce a acquisire le seguenti competenze trasversali:

Conoscenza e capacità di comprensione:

- Capacità di ragionamento induttivo e deduttivo.
- Capacità di razionalizzare le correlazioni proprietà-struttura;
- Capacità di impostare la previsione di un dato spettro ottico di un dato complesso inorganico utilizzando la simmetria molecolare e la teoria dei gruppi e di interpretare il relativo spettro sperimentale.

Capacità di applicare conoscenza:

- Capacità di applicare le conoscenze acquisite per la descrizione delle proprietà dei solidi e dei complessi in soluzione, utilizzando con rigore il metodo scientifico.
- Capacità di interpretazione dei fenomeni elettrici, ottici e magnetici;
- Capacità di prevedere la reattività chimica dei sistemi di metalli di transizione

Autonomia di giudizio:

- Capacità di ragionamento critico.
- Capacità di individuare le soluzioni più adeguate per conferire particolari proprietà ai materiali inorganici;
- Capacità di individuare le previsioni di una teoria o di un modello.
- Capacità di valutare la necessità d'uso di modelli complessi rispetto a teorie semplici nella descrizione delle proprietà dei materiali inorganici.

Abilità comunicative:

- Capacità di descrivere in forma orale, con proprietà di linguaggio e rigore terminologico, un argomento scientifico, illustrandone motivazioni e risultati.

MODALITÀ DI SVOLGIMENTO DELL'INSEGNAMENTO

Il corso prevede 6 CFU (42 ore) di lezioni frontali. Gli studenti saranno attivamente coinvolti durante le lezioni in aula.

PREREQUISITI RICHIESTI

Struttura elettronica dell'atomo d'idrogeno, legame chimico in molecole semplici, conoscenze di base sui complessi di coordinazione, sulle proprietà magnetiche dei solidi e sulla cinetica chimica.

FREQUENZA LEZIONI

Gli studenti sono invitati a frequentare tutte le lezioni.

CONTENUTI DEL CORSO

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: strutture 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 s e leganti p. 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 orbitalica, 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 degli spettri 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.

5. PROPRIETÀ MAGNETICHE DEI COMPLESSI INORGANICI.

Diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo. Misure magnetiche e correlazioni tra proprietà magnetiche e strutture elettroniche dei composti.

6. CONCETTI DI FOTOCHIMICA INORGANICA.

7. CENNI SULLE PRINCIPALI TECNICHE SPETTROSCOPICHE.

TESTI DI RIFERIMENTO

Lo studente è libero di scegliere libri diversi da quelli presenti nella seguente lista.

- 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
- 5) F. A. COTTON, La teoria dei gruppi in chimica, Tamburini

ALTRO MATERIALE DIDATTICO

<http://studium.unict.it/dokeos/2019/>

PROGRAMMAZIONE DEL CORSO

	Argomenti	Riferimenti testi
1	1. STATO SOLIDO (8h)	Testo 3
2	2. ATOMO POLIELETTRONICO (4h)	Appunti di lezioni
3	3. TEORIE CFT-LFT-MO (10h)	Testi 1,5
4	4. SPETTRI OTTICI DI COMPLESSI INORGANICI (8h)	Appunti di lezioni
5	5. PROPRIETÀ MAGNETICHE DEI COMPLESSI INORGANICI (4 h)	Testo 1
6	6. CONCETTI DI FOTOCHIMICA INORGANICA (2h)	Appunti di lezioni
7	7. CENNI SULLE PRINCIPALI TECNICHE SPETTROSCOPICHE (6h)	Appunti di lezioni

VERIFICA DELL'APPRENDIMENTO

MODALITÀ DI VERIFICA DELL'APPRENDIMENTO

L'esame consiste in una prova orale sul programma svolto.

Non sono previste prove in itinere.

Di norma, vengono fissati 8 appelli d'esame per ogni Anno Accademico; consultare il Calendario di Esami del Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche.

ESEMPI DI DOMANDE E/O ESERCIZI FREQUENTI

Solidi metallici ed impaccamento di sfere.

Strutture esagonale (hcp) e cubica compatta (ccp). Struttura cubica a corpo centrato.

Strutture non compatte.

Teoria delle bande; isolanti, semiconduttori e metalli.

Raggi ionici e solidi ionici binari e ternari. Strutture di cloruro di sodio, cloruro di cesio, fluorite, rutilo, zinco blenda e wurtzite.

Perovskiti e spinelli.

Energia reticolare e costante di Madelung.

Ciclo di Born-Haber.

Atomo polielettronico, Configurazioni, stati e Termini elettronici,

Accoppiamento Russell-Saunders.

Accoppiamento spin-orbita.

Classificazione dei leganti.

Elementi ed operazioni di simmetria.

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.

Spettri ottici di complessi inorganici.

Momento di transizione.

Funzioni d'onda.

Prodotti diretti nei gruppi di simmetria.

Regola di Laporte. Prodotto diretto in complessi ottaedrici.

Effetto Jahn-Teller.

Principio di Franck-Condon.

Diagrammi di Tanabe Sugano e parametri di Racah.

Spettri di ioni $[M(H_2O)_6]^{n+}$.

Serie spettrochimica.

Diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo.

Correlazioni tra proprietà magnetiche e strutture elettroniche dei composti.

Tecniche spettroscopiche
