

PROGRAMMA DEL CORSO DI CHIMICA GENERALE ED INORGANICA II (8 CFU)

Laurea Triennale in Chimica – A.A. 2020/2021 – Prof. Vincenzo Busico

I PARTE

RICHIAMI E APPROFONDIMENTI DI CHIMICA GENERALE

I.1 Richiami su struttura atomica e proprietà periodiche

Orbitali atomici – Auf-Bau – Carica nucleare efficace ed energia degli orbitali – Configurazioni atomiche e tavola periodica – Periodicità di alcune grandezze fondamentali: raggi atomici, energia di 1.a ionizzazione, affinità elettronica, elettronegatività – Effetti sulle proprietà fisiche e chimiche degli elementi.

I.2 Primi richiami sul legame chimico

Tipi di legame chimico: ionico, covalente, metallico, di coordinazione – Composizione delle forze ed energia inter-atomica in funzione della distanza – Il legame covalente: cenni di Teoria degli Orbitali Molecolari (MO) – Il legame ionico: la componente attrattiva (Coulombiana) e repulsiva – Transizione dal legame ionico puro al legame covalente puro: polarità dei legami – Il legame metallico: definizione – Acidi e Basi di Lewis – Il legame di coordinazione come formazione di addotti fra acidi e basi di Lewis.

I.3 La forma delle molecole

Il concetto di ‘dominio elettronico’ e il Modello VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) – Trattamento dei doppietti elettronici di non-legame e dei legami multipli – Applicazione del modello VSEPR a molecole piccole: possibili geometrie molecolari con 2, 3, 4, 5 e 6 domini elettronici – La Teoria del Legame di Valenza (VB) – Orbitali di valenza dalla sovrapposizione di orbitali atomici – Orbitali σ e π – Legami semplici e multipli – Orbitali ibridi – Ibridazione in comuni geometrie molecolari: sp , sp^2 , sp^3 , dsp^3 , d^2sp^3 .

I.4 Introduzione ai composti di coordinazione

Definizione di composto di coordinazione – Composti di coordinazione di metalli tipici e di transizione – Comuni geometrie molecolari e corrispondenti orbitali ibridi, anche alla luce del modello VSEPR e della teoria VB – Sotto-livelli degli orbitali d nel campo dei leganti – Teoria del Campo Cristallino (CFT) – Campo dei leganti ottaedrico, tetraedrico, planare-quadrato – Cenni alle transizioni elettroniche nei sotto-livelli di orbitali d – Il colore dei composti di coordinazione – Configurazioni elettroniche ad alto e basso spin – Serie spettrochimica – Cenni sul paramagnetismo – Distorsioni nei composti di coordinazione: teorema di Jahn-Teller.

I.5 Isomeria nei composti di coordinazione

Isomeria strutturale e stereoisomeria – Isomeria della sfera di coordinazione – Isomeria di legame – Leganti ambidentati – Isomeri geometrici (*cis/trans*, facciali/meridionali) – Isomeri ottici – Complessi ottaedrici di leganti bidentati – Leganti multidentati – Effetto di chelazione.

I.6 Approfondimenti su acidi e basi di Lewis

Carattere ‘hard’ e ‘soft’ – Leganti π -acidi – Il legante CO – Metallo-carbonili mononucleari e polinucleari – Leganti olefinici: prochiralità, chiralità e modello di Dewar-Chatt-Duncanson – Cenni sui leganti π .

II PARTE

CHIMICA INORGANICA SISTEMATICA

II.1 Tavola periodica e reattività chimica inorganica

La tavola periodica – Metalli, non-metalli, ‘metalloidi’ – Nozioni elementari di metallurgia – Riempimento degli orbitali *f* e contrazione lantanoidica – Andamenti periodici nella reattività chimica inorganica: variazioni orizzontali e verticali – Regola ed espansione dell’ottetto – Regola dei 18-e – Principali numeri di ossidazione degli elementi dei blocchi *s* e *p* – Principali numeri di ossidazione degli elementi del blocco *d* – Composti binari dell’idrogeno: idruri salini, idruri metallici, composti molecolari – Composti binari dell’ossigeno: ossidi, perossidi, superossidi, ozonuri – Ossidi basici, anfoteri, acidi – Osoanioni ed ossoacidi – Andamenti periodici nell’acidità di Brønsted – Aquaioni.

II.2 Solidi metallici: legame, struttura e proprietà

Reticoli compatti (*hcp*, *ccp/fcc*) – Reticolo cubico primitivo ed a corpo centrato (*bcc*) – Strutture cristalline degli elementi metallici – Il legame metallico: elementi fondamentali e cenni di teoria delle bande – Cenni sulle proprietà elettriche e magnetiche – Resistività elettrica vs temperatura – Magnetismo cooperativo: ferromagnetismo.

II.3 Solidi ionici: legame, struttura e proprietà

Cavità interstiziali tetraedriche ed ottaedriche in reticoli a massimo impacchettamento – Cavità interstiziali nel reticolo cubico primitivo – Raggi ionici – Occupazione delle cavità interstiziali in solidi ionici: principi geometrici ed effetti del rapporto carica/raggio – Modelli reticolari di solidi ionici – Strutture prototipiche di solidi ionici con reticoli *fcc*: salgemma, blenda, fluorite, anti-fluorite – Strutture a strati: il reticolo di CdI_2 – Struttura di CsCl – Strutture degli ossidi di Fe – Ossidi misti: strutture degli spinelli – Cenni sulle proprietà magnetiche: paramagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo (antiferromagnetismo scompenso) – Energia reticolare – Costante di Madelung.

II.4 Cenni su difetti reticolari e leghe metalliche

Classificazione dei difetti reticolari: di punto, di linea, di piano; stechiometrici e non stechiometrici – I vincoli della condizione di elettroneutralità – Principali difetti di punto (Frenkel, Schottky, centri-F, impurezze) – Principali difetti di linea: dislocazioni e loro impatto sulle proprietà meccaniche – Leghe metalliche sostituzionali ed interstiziali – Principali difetti di piano.

II. 5.1 Gli elementi del blocco *s* (Gruppi 1 e 2)

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi – Specificità di Li, Be, Mg – Composti binari con l’ossigeno: ossidi, perossidi, superossidi, ozonuri – Alogenuri – Cenni sulla chimica di coordinazione.

II.5.2 Gli elementi del Gruppo 13

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi – Specificità di B e Al – Diborano e borani: legami a 3c-2e – Ossidi e loro reattività con acqua – Alogenuri – Cenni sulla chimica di coordinazione.

II.6 Gli elementi del Gruppo 14

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi – Stabilità relativa di legami semplici e multipli di C e Si – Strutture cristalline allotropiche del C – Composti binari con idrogeno – Ossidi ed ossoacidi – Silicati – Alogenuri.

II.7 Gli elementi del Gruppo 15

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi – La molecola di diazoto – Strutture allotropiche del P – Chimica industriale dell’azoto – Nitruri – Composti binari con idrogeno – Ossidi ed ossoacidi.

II.8.1 Gli elementi del Gruppo 16

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi – Ossigeno ed ozono – Strutture allotropiche dello S – Chimica industriale dello zolfo – Composti binari con idrogeno – Ossidi ed ossoacidi.

II.8.2 Gli elementi del Gruppo 17

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi – Reattività attraverso la tavola periodica – Composti interalogeno – Alogenuri di H – Ossidi ed ossoacidi.

II.8.3 Gli elementi del Gruppo 18

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi – Composti di Kr e Xe.

II.9 Gli elementi di transizione

Reattività comparata degli elementi dei gruppi 3-11, e del 4°, 5° e 6° periodo (relazioni orizzontali e verticali) – Principali composti ionici, covalenti e di coordinazione degli elementi di transizione del 4° periodo – Cenni sugli elementi del gruppo 12.

III PARTE

REAZIONI STECHIOMETRICHE E CATALITICHE DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

III.1 Reazioni stechiometriche

Sostituzione di leganti e possibili meccanismi (associativo vs dissociativo) – Effetto trans – Principio di reversibilità microscopica – Addizione ossidativa / eliminazione riduttiva – Inserzione / eliminazione – Metatesi di legami σ – Cenni introduttivi sui composti organometallici – Regioselettività ed enantioselettività nelle reazioni di inserzione di olefine in legami M-H e M-C – Interazioni agostiche e β -eliminazione di H.

III.2 Cenni su reazioni organometalliche catalitiche

Richiami sul concetto di catalizzatore – Efficienza di un catalizzatore: Turn-Over Number (TON) e Frequency (TOF) – Catalizzatori stereoselettivi: principi generali ed eccesso enantiomerico (e.e.) – Cenni su alcuni importanti cicli catalitici: idrogenazione, idroformilazione, polimerizzazione di olefine.

ESERCITAZIONI DI LABORATORIO (COME DA PROCEDURE E CALENDARIO A PARTE)

- 1) Sintesi e caratterizzazione di $\text{Al}(\text{acac})_3$ e $\text{Co}(\text{acac})_3$ (*acac* = acetilacetato)
- 2) Sintesi e caratterizzazione di $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$
- 3) Sintesi di NiCl_2 da $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per reazione con SOCl_2

Riferimenti Bibliografici

- Theodore L. Brown et al. *Chemistry: The Central Science*, Prentice Hall, 9a Edizione o successiva
- Peter Atkins et al. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 5a Edizione