

072CC - CHIMICA DEGLI ELEMENTI DI TRANSIZIONE

Scheda corso

Docente titolare : Lorenzo Biancalana (lorenzo.biancalana@unipi.it)

Corso opzionale, secondo semestre, 3 CFU, 24 h (lezioni frontali).

Frequenza *consigliata* a partire dal secondo anno, per studenti dei corsi di laurea triennale in Chimica e CIA.

Propedeuticità: Chimica Generale ed Inorganica (003CC per Chimica/ 269CC per CIA) [a partire da a.a. 2020-2021!](#)

Modalità di verifica finale: esame orale.

Dettaglio dei contenuti del corso

Approfondimento della chimica inorganica/di coordinazione dei metalli di transizione d, con particolare riferimento alla natura e proprietà dei leganti/anioni più comuni. Per ciascuna classe di composti, saranno presentati:

- 1) distribuzione nella tavola periodica
- 2) considerazioni sulla natura del legame e sulla struttura; e conseguenti proprietà chimico-fisiche
- 3) principali reazioni di sintesi/formazione e reattività (acido/base, redox)
- 4) esempi applicativi, in particolare riguardanti le tematiche della corrosione e metallurgia

Gli aspetti 1-3 ed il loro andamento in funzione del centro metallico scelto (lungo il gruppo, lungo il periodo e rispetto allo stato di ossidazione) sarà presentato/discusso con riferimento alle proprietà dei leganti (dimensioni atomiche, elettronegatività, proprietà elettroniche) e dati termodinamici (energia di legame, costanti di equilibrio, potenziali di riduzione).

- Ioni metallici in soluzione acquosa: aquoioni, idrossocomplessi e ossocomplessi. Equilibri acido/base, di complessazione e redox.
- Ossidi metallici. Aspetti strutturali e relazione con lo stato di ossidazione. Sintesi/formazione, caratteristiche di solubilità, reattività acido/base.
- Cloruri metallici. Aspetti strutturali e relazione con lo stato di ossidazione del centro metallico. Acidità secondo Lewis. Reattività nei confronti dell'idrolisi. Clorocomplessi $[MCl_x]^{n-}$.
- Fluoruri, bromuri e ioduri metallici. Considerazioni su elettronegatività, energie di legame e potere ossidante dell'alogeno. Considerazioni sul massimo stato di ossidazione raggiungibile dai metalli di transizione e sul carattere ionico/covalente del legame. Strutture e formazione/reattività: confronto con cloruri.
- Solfati, nitrati (ed altri ossoanioni) dei metalli. Capacità coordinante e confronto tra le strutture allo stato solido e in soluzione. Composti anidri e idrati. Metodi di sintesi generali, aspetti redox e relazione con stato di ossidazione.

- Cianuri metallici e cianocomplessi. Ione CN^- : caratteristiche generali e proprietà come legante, confronto con altri leganti e nei confronti di vari centri metallici. Conseguenze sulla stabilità e le proprietà redox dei composti metallici.
- Amminocomplessi $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^{n+}$. NH_3 : caratteristiche generali e reattività acido/base, redox e di sostituzione. Confronto con H_2O e acquocomplessi.
- Solfuri (e disolfuri) metallici. Confronto zolfo/ossigeno: elettronegatività, acidità $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$, principio hard/soft e confronto proprietà $\text{S}^{2-}/\text{O}^{2-}$ nella stabilizzazione stati di ossidazione. Conseguenze su aspetti strutturali, natura del legame, reattività/solubilità in acqua.
- L'ossidazione dei metalli. O_2 e H^+ come agenti ossidanti: aspetti cinetici e termodinamici. Metalli nobili e non. Reazioni redox in soluzione acquosa e diagrammi di Pourbaix. Acidi minerali più comuni, acqua regia e reattività con i metalli.
- La chimica della corrosione (introduzione). Aspetti generali (cinetici e termodinamici). La corrosione del Ferro. La corrosione galvanica. Metodi utilizzati per rallentare o impedire la corrosione.
- Aspetti chimici della metallurgia. Dal minerale al metallo: principi generali della reattività sfruttata per la separazione, la riduzione e la purificazione dei metalli di transizione d. Produzione industriale di V, Cu, Au e metalli del gruppo del platino (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).

Syllabus (EN)

Metal ions in aqueous solution: aquoions, hydroxo and oxocomplexes. Solubility, acid/base and redox equilibria.

Metal oxides. Structural aspects and trends with oxidation state of the metal center. Synthesis/formation, solubility and acid/base reactivity.

Metal chlorides. Structural aspects and trends with oxidation state of the metal center. Lewis acidity. Reactivity towards hydrolysis. Chlorocomplexes $[\text{MCl}_x]^{n-}$.

Metal fluorides, bromides and chlorides: bond energy and oxidising character of the halogen. Considerations on the highest oxidation state for transition metals (comparison with oxides). Considerations on the ionic/covalent character of coordination complexes.

Metal sulfates, nitrates and related species. Coordinating ability, comparison between solid state and solution structure. Anhydrous and hydrate species. Synthesis, acid/base and redox reactivity.

Cyanocomplexes and metal cyanides. Cyanide ion: general features and interaction with metal centers. Formation / hydrolysis of cyanocomplexes and relation with M-CN bond strength.

Ammonia and amminocomplexes. Acid/base reactivity. Redox and substitution reaction, comparison with aquocomplexes.

Metal sulfides. Sulfur/oxygen comparison: electronegativity, acidity of H_2O vs H_2S , hard/soft principles. Sulfide vs oxide: interaction with metal centers and trends with oxidation states. Structural, bonding type, solubility and acid/base reactivity of metal sulfides.

Oxidation of metals. O_2 and H^+ as oxidising agents: kinetic and thermodynamic aspects. Redox reactions in aqueous solution. Pourbaix diagrams. Mineral acids, Aqua regia and their reactivity with metals. “Noble” and “base” metals.

The chemistry of corrosion (introduction). General aspects (kinetic & thermodynamic). Corrosion of iron. Galvanic corrosion. Strategies for corrosion protection / prevention.

Chemical aspects of metallurgy. From the mineral to the metal : general principles of reactivity in order to separate, reduce and purify transition metals. Industrial production of V, Cu, Au. Precious metal refining (Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).