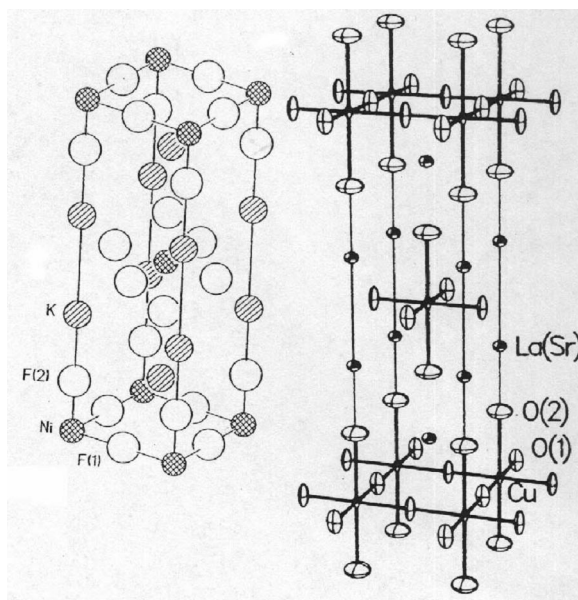


SECONDA PROVA SCRITTA

4/2/2005

Impacchettamenti di sfere. Partendo da strati compatti di anioni stabilire quali impacchettamenti di sfere si ottengono con le sequenze ABAB... e AAAA.... Stabilire nei due casi a) l'efficienza di impacchettamento, e b) detto r_a il raggio anionico, il raggio massimo dei cationi che possono essere ospitati nelle cavità interstiziali maggiori. Il platino metallico ha un impacchettamento ABCABC... Sapendo che il raggio metallico del Pt è 1.39 Å, stimare la densità del metallo.

Solidi. Nello studio dei materiali superconduttori hanno rilievo strutture come quelle illustrate in Figura 1. A quale sistema cristallino appartengono? Stabilire la formula dei due composti e il numero di formule in cella. Discutere la coordinazione di tutti i cationi. Sapendo che nella seconda specie Sr sostituisce La per il 7.5%, scrivere la formula corretta e discutere i numeri di ossidazione. A quale struttura prototipica sono ricollegabili queste specie ?



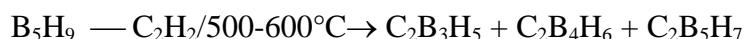
FIGURA

1

Sistematica degli elementi: borani. Razionalizzare con le regole di Wade

a) le strutture dei carborani: CB_5H_9 , $C_2B_4H_8$, $C_3B_3H_7$.

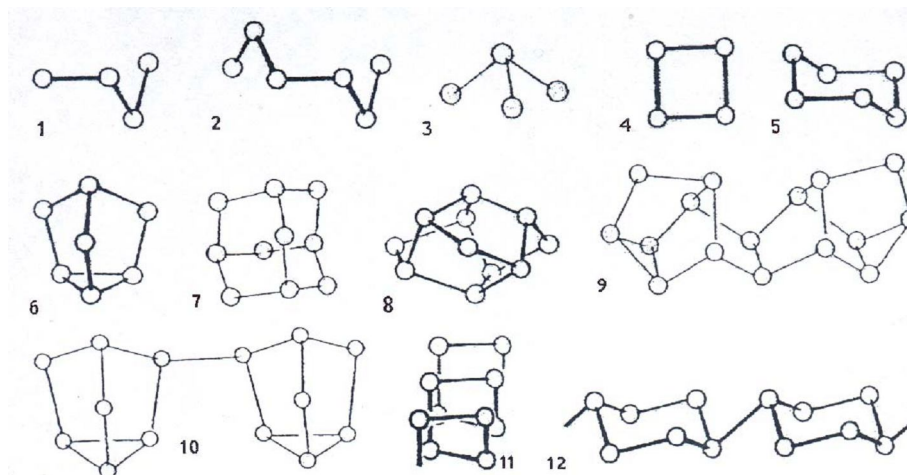
b) le strutture dei carborani ottenuti dalla reazione:



Per ogni caso stabilire il numero, la geometria e la simmetria degli isomeri di scheletro.

Sistematica degli elementi: Polianioni del gruppo V. Gli elementi P, As, Sb formano molti polianioni a gabbia o a ciclo (eventualmente anche collegati a dare polimeri). La natura del legame chimico tra gli atomi è in generale del tipo due centri-due elettroni ($2c-2e$). Stabilire la carica negativa e la formula minima in ciascun caso illustrato in Figura 2.

FIGURA 2



Isomeria nei complessi. Rispondere ai seguenti quesiti: a) Quali isomeri (e di quali simmetrie) presentano complessi a geometria antiprismatica quadrata di formula Ma_3b_5 ?; b) Vi sono più isomeri ottici per un complesso $M(en)(NH_3)_2Cl_2$ ottaedrico o prismatico trigonale (en = etilendiammina, chelante)? c) Come si possono distinguere sperimentalmente gli isomeri $[Pt(NH_3)_3Br](NO_2)$ e $[Pt(NH_3)_3(NO_2)]Br$?

Composti di coordinazione. I) Prevedere le proprietà magnetiche e le CFSE per i seguenti complessi: $[Ru(CN)_6]^{3-}$, $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, $[MoCl_6]^{4-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[VCl_6]^{4-}$ e $[Co(CO)_4]^-$. II) Il complesso $[Ni(PEtPh_2)_2Br_2]$, contenente il legante fosfinico qui rappresentato, esiste in due forme in equilibrio:

forma A (bruno) \leftrightarrow **forma B** (verde)

Le due forme differiscono anche per le proprietà magnetiche. Razionalizzare la differenza e costruire dei diagrammi dei livelli d relativi alle due forme per spiegare il magnetismo e il colore di ciascuno.

