

SECONDA PROVA SCRITTA

6/2/2006

**Impacchettamento di sfere.** Il polimorfismo è molto comune nei metalli. Per il calcio metallico citiamo la forma  $\alpha$ -Ca **ccp** (a 291 °K) e la forma  $\gamma$ -Ca **bcc** (a 770 °K). Confrontare le densità calcolate nelle due forme sopra citate e negli ipotetici polimorfi ad impacchettamento cubico primitivo ed esagonale semplice, tenendo conto che il raggio metallico del calcio è 1.97 Å in coordinazione 12, e diminuisce del 3% in coordinazione 8 e del 4% in coordinazione 6.

**Solidi.** Le due specie in Figura 1 sono esempi di superstrutture della sfalerite. Stabilire: a) la formula dei due composti e il numero di unità di formula in cella, b) le densità (ricavando il volume dalla sfalerite, ZnS cubica, lato di cella 5.41 Å). Per la specie in Figura 2 stabilire la formula e, assumendo per Hg, Cl e ammonio i valori dei raggi ionici di circa 1.1, 1.8 e 1.5 Å, stimare i lati di cella e la densità.

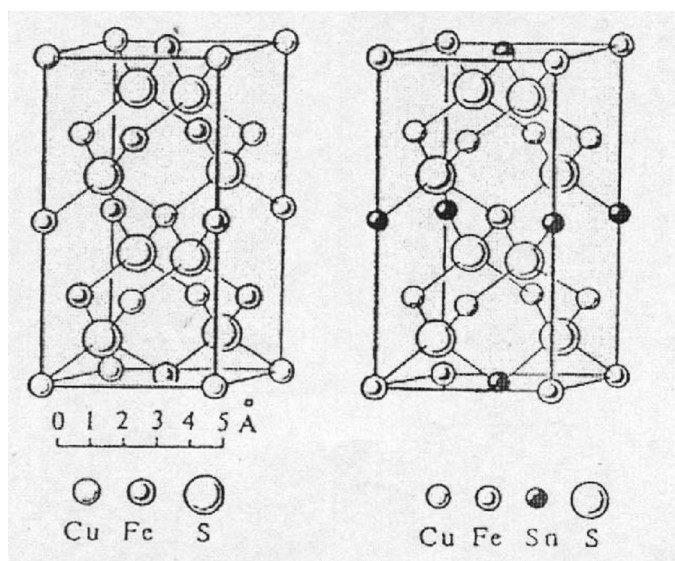


FIGURA 1

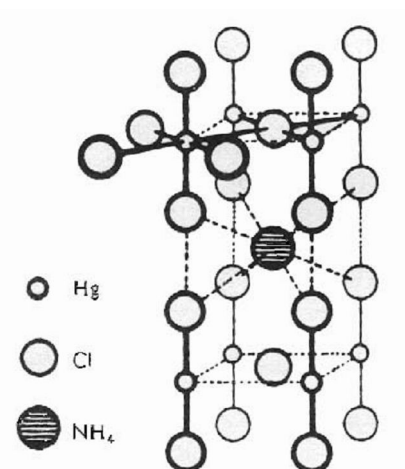
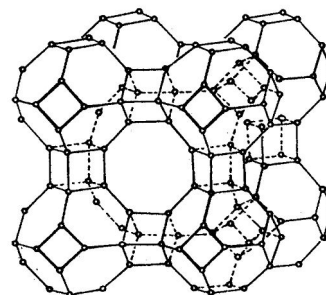


FIGURA 2

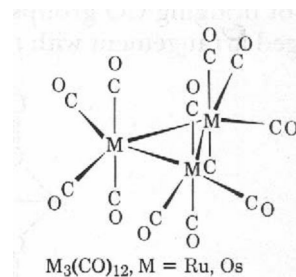
**Sistematica degli elementi: regole di Wade.** Razionalizzare secondo le regole di Wade le strutture dei seguenti composti a gabbia:  $B_5H_8N$ ,  $Ge_9^{2-}$ ,  $B_9H_9S$ ,  $C_2B_{10}H_{12}$ ,  $CB_4H_8$ ,  $B_9H_{10}N$ ,  $TlSn_9^{3-}$ ,  $Pb_4Sn^2$ . Nei casi misti stabilire i possibili isomeri di scheletro con le loro simmetrie.

**Sistematica degli elementi: silicati.** I tectosilicati sono alluminosilicati a reticolo tridimensionale costituiti da unità tetraedriche  $TO_4$  (con T = Si in parte sostituito da Al) unite per tutti i vertici. A questa classe appartengono le zeoliti. La zeolite Chabazite contiene cationi calcio e acqua di solvatazione (una molecola per ogni tetraedro) e presenta un terzo degli atomi di Si sostituiti da Al. Trovare la formula. In Figura è mostrata la zeolite Linde A (ogni nodo rappresenta il centro di un tetraedro e tutti i nodi sono equivalenti), un alluminosilicato di sodio con metà degli atomi di Si sostituiti da Al. Ai vertici della cella sono mostrate delle gabbie a forma di ottaedro troncato dette gabbie



sodalitiche. Determinare la formula di una gabbia e la formula minima della zeolite.

**Isomeria nei complessi.** Rispondere ai seguenti quesiti: a) Vi sono più isomeri in un complesso  $Ma_2b_5$  ottaedrico monocappato o bpiramidale pentagonale? Descrivere i diversi isomeri con le loro simmetrie; b) Le reazioni di sostituzione dei carbonili nei cluster  $M_3(CO)_6$  ( $M=Ru, Os$ ), a simmetria  $D_{3h}$  (vedi Figura), con uno o due leganti X possono portare alla formazione di diversi isomeri. Elencare tutti i possibili isomeri di mono- o di-sostituzione.



**Composti di coordinazione: Campo cristallino.** Prevedere le proprietà magnetiche e le CFSE per i seguenti complessi:  $[TcI_6]^{2-}$ ,  $[W(CO)_6]$ ,  $[Cr(CNR)_6]^+$ ,  $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ ,  $[CoBr_4]^{2-}$ ,  $[Ag(CN)_4]^{3-}$ ,  $[ZrF_6]^{2-}$ . Rispondere inoltre ai seguenti quesiti: A) Costruire una tabella delle CFSE per ioni metallici  $d^n$  in campo cubico forte e stabilire quali presentano distorsioni di Jahn-Teller; B) Valutare il momento magnetico e stabilire quale specie ha il valore maggiore tra:  $[Mo(CN)_6]^{4-}$ ,  $[RhCl_6]^{2-}$ ,  $[V(CO)_6]$  e  $[VCl_6]^{4-}$ .