

SECONDA PROVA SCRITTA

8/2/2007

Impacchettamento di sfere. Mentre il tungsteno cristallizza in un tipico impacchettamento metallico (**bcc**), il solo isotopo naturale del polonio (alfa-Po) cristallizza, unico metallo, nel cubico primitivo. Determinare a) la densità del W, sapendo che il raggio metallico è 1.36 Å, b) il raggio metallico del polonio, sapendo che la densità è 9.14 g/cm³, e c) la densità approssimativa che avrebbe il polonio con struttura **bcc**.

Solidi. Le celle di quattro specie correlate alla fluorite (tre con cella doppia e una con cella tripla) sono mostrate in Figura 1. Tutti gli anioni fluoruri sono omessi in cella ma occupano le stesse posizioni proprie della fluorite. Stabilire le formule dei composti e le loro densità relative rispetto alla fluorite (densità composto/densità fluorite). Quale reticolo formano gli anioni? Stabilire infine gli stati di ossidazione dei cationi e quali reticoli definiscono i cationi a sfere nere nelle tre specie con cella di volume doppio.

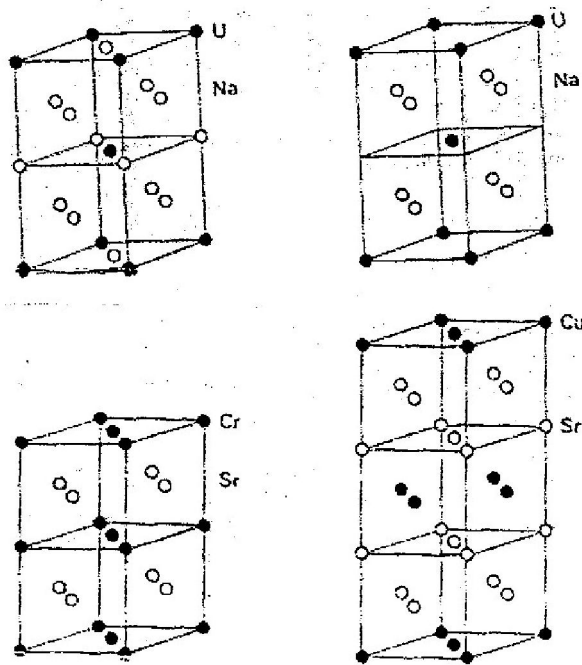
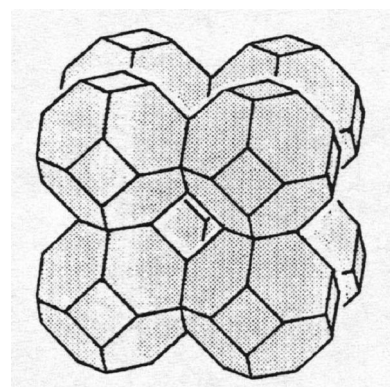


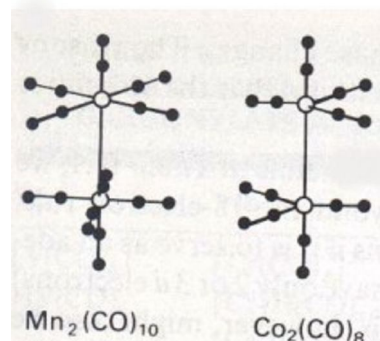
FIGURA 1

Sistematica degli elementi: regole di Wade. Razionalizzare secondo le regole di Wade le strutture dei seguenti composti reali o ipotetici con struttura a gabbia: B₅H₆(PH)⁻, CB₆H₇⁻, SnGe₈²⁻, B₉H₉(NH), In₂Sn₈⁴⁻, GaSn₄³⁻, C₂B₈H₁₀, CB₅H₉. Nei casi misti stabilire i possibili isomeri di scheletro con le loro simmetrie.

Sistematica degli elementi: silicati. Gli alluminosilicati a reticolo tridimensionale (tectosilicati) sono formati dall'unione di unità tetraedriche EO₄ (con E = Si in parte sostituito da Al) unite per tutti i vertici. La famiglia delle ultramarine contiene metà degli atomi di Si sostituiti da Al, con presenza di cationi sodio e di alcuni anioni nelle cavità, mentre è assente l'acqua interstiziale. La struttura di queste specie è qui mostrata (una cella cubica formata dalla condensazione di gabbie sodalitiche). Due esempi sono la *sodalite*, che contiene due ioni Cl⁻ per cella, e la *noselite*, che contiene uno ione SO₄²⁻ per cella. Esprimere le formule dei due composti, spiegandone le ragioni.



Isomeria nei complessi. Rispondere ai seguenti quesiti: a) Che tipo di isomeri sono quelli delle coppie *fac*- $M(\text{CO})_3\text{Cl}_3$ / *mer*- $M(\text{CO})_3\text{Cl}_3$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ / $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$?; b) Descrivere i diversi isomeri, con le loro simmetrie, di complessi Ma_2b_7 e Ma_3b_6 a geometria prismatica trigonale tricappata D_{3h} ; c) Le sostituzioni dei carbonili nelle specie $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (vedi Figura), con uno o due leganti X possono portare alla formazione di numerosi isomeri. Elencare tutti i possibili isomeri di mono- e di-sostituzione, con le loro simmetrie.



Composti di coordinazione. Prevedere le proprietà magnetiche e le CFSE per i seguenti complessi $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^+$, $[\text{VCl}_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{W}(\text{NCS})_6]^{2-}$, $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, e $[\text{Rh}(\text{CO})_4]$. Stabilire come cambiano i livelli d per sostituzione di una molecola di H_2O con uno ione cianuro, oppure con uno ione cloruro, nei complessi della prima transizione $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Quali cambiamenti ci si può attendere per riduzione di $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$? Stabilire infine quale delle seguenti specie può avere un momento magnetico di circa 5.0 BM: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$, $[\text{FeBr}_4]^{2-}$.