

## Compuestos Inorgánicos de Estructura Compleja

Idioma: ES

### ENUNCIADO DEL EXAMEN:

No se especifican instrucciones generales en el formulario, pero hay 5 preguntas en el examen.

Pregunta 1: Estructura y enlace de los silicatos

Pregunta 2: ¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

Pregunta 3: Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

Pregunta 4: Defectos cristalinos

Pregunta 5: Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos,  $\text{VO}_4^{3-}$  en función de la concentración y el pH

### Pregunta 1

Estructura y enlace de los silicatos

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los silicatos presentan como unidad estructural básica el tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$ , donde el átomo de silicio, en hibridación  $\text{sp}^3$ , se sitúa en el centro y los átomos de oxígeno en los vértices, unidos mediante enlaces covalentes con carácter iónico parcial debido a la diferencia de electronegatividad (Si: 1,8; O: 3,5). La estructura global depende de la polimerización de estos tetraedros mediante la compartición de oxígenos puente: en nesosilicatos (ej. olivina) los tetraedros son aislados; en sorosilicatos (ej. epidota) comparten un oxígeno; en inosilicatos forman cadenas simples (piroxenos) o dobles (anfíboles); en filosilicatos (ej. micas) se organizan en láminas; y en tectosilicatos (ej. cuarzo, feldespatos) generan redes tridimensionales. La carga negativa del anión silicato, originada por oxígenos terminales no compartidos, se compensa mediante cationes metálicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc.), cuya presencia varía según el grado de polimerización. La estabilidad de los enlaces Si-O, de naturaleza polar covalente, y la flexibilidad en la compartición de oxígenos permiten la diversidad estructural y la adaptación a condiciones geológicas o sintéticas específicas.

## Pregunta 2

¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un borano es un compuesto químico constituido exclusivamente por átomos de boro e hidrógeno, caracterizado por estructuras de cluster con enlaces multicéntricos y deficiencia electrónica. Clasificación de los boranos:

- Closo: estructura poliédrica cerrada, fórmula general  $[B_nH_n]^{2-}$  (ejemplo:  $B_6H_6^{2-}$ ).
- Nido: estructura con un vértice ausente respecto a un poliedro cerrado, fórmula  $B_nH_{n+4}$  (ejemplo:  $B_{10}H_{14}$ ).
- Arachno: estructura con dos vértices ausentes, fórmula  $B_nH_{n+6}$  (ejemplo:  $B_4H_{10}$ ).
- Hypho: estructura con tres vértices ausentes, fórmula  $B_nH_{n+8}$  (ejemplo:  $B_5H_{11}$ ).

## Pregunta 3

Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los heterociclos inorgánicos sirven como precursores en la síntesis de polímeros mediante reacciones de apertura de anillo o polimerización. Ejemplos clave incluyen:

- **Ciclotrifosfazeno ( $N_3P_3Cl_6$ )**: Heterociclo de fósforo y nitrógeno que, tras sustitución de cloruros por grupos orgánicos (p. ej., alcoxi o amino), origina **polifosfazenos**, utilizados en aplicaciones biomédicas y elastómeros.
- **Octametilciclotetrasiloxano ( $D_4$ )**: Heterociclo de silicio y oxígeno que, mediante polimerización por apertura de anillo, genera **polidimetilsiloxano (PDMS)**, base de siliconas en sellantes y dispositivos médicos.
- **Tetrasulfuro tetranitruro ( $S_4N_4$ )**: Heterociclo de azufre y nitrógeno que, al calentarse, se transforma en **politiazilo (SN)<sub>x</sub>**, un polímero conductor unidimensional aplicado en materiales electrónicos.

## Pregunta 4

Defectos cristalinos

### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los defectos cristalinos son imperfecciones en la estructura periódica de un cristal que desvían del orden ideal de la red. Se clasifican en cuatro categorías principales: defectos puntuales, que afectan un único sitio reticular (vacantes, átomos intersticiales, impurezas sustitucionales o intersticiales, como los defectos de Schottky y Frenkel); defectos lineales, representados por dislocaciones (de arista o tornillo), que son líneas de discontinuidad en la red; defectos planares, que incluyen límites de grano, fallos de apilamiento y superficies de macla; y defectos volumétricos, como poros, inclusiones o precipitados, que ocupan regiones tridimensionales. Estos defectos determinan propiedades físicas, químicas y mecánicas, y son fundamentales para entender compuestos no estequiométricos y procesos en estado sólido.

### Pregunta 5

Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos,  $\text{VO}_4^{3-}$  en función de la concentración y el pH

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

La polimerización de los vanadatos ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) está condicionada por el pH y la concentración. En medio básico ( $\text{pH} > 10$ ), predomina la especie monomérica  $\text{VO}_4^{3-}$  debido a la estabilidad de sus cargas negativas. Al disminuir el pH ( $5 < \text{pH} < 10$ ), la protonación parcial de los oxígenos terminales genera grupos OH, favoreciendo la condensación mediante enlaces V-O-V y formando especies como divanadatos ( $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ). En pH ácido ( $\text{pH} \approx 4-6$ ), la mayor protonación promueve la formación de polyaniones complejos, como el decavanadato ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ), estabilizados por la eliminación de agua y la redistribución de cargas. A concentraciones elevadas, el equilibrio se desplaza hacia la polimerización incluso en pH moderadamente alcalino, al incrementar la probabilidad de colisiones entre unidades  $\text{VO}_4$ . La termodinámica del proceso se rige por la minimización de la energía libre mediante la reducción de cargas superficiales y la formación de estructuras más estables en condiciones ácidas y concentradas.