

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

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, VO_4^{3-} en función de la concentración y el pH

Pregunta 1

Estructura y enlace de los silicatos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los silicatos son polímeros inorgánicos naturales y sintéticos cuya unidad estructural fundamental es el tetraedro silicato, $[\text{SiO}_4]^{4-}$. En esta unidad, el átomo de silicio se encuentra en el centro de un tetraedro coordinado covalentemente a cuatro átomos de oxígeno mediante enlaces Si-O de carácter predominantemente covalente con cierta contribución iónica, debido a la diferencia de electronegatividad entre ambos elementos.

La estructura de los silicatos se basa en la capacidad del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ para compartir vértices a través de oxígenos puente (oxígenos enlazados a dos átomos de silicio). La polimerización se produce exclusivamente por compartición de vértices, ya que la compartición de aristas o caras implicaría una repulsión electrostática excesiva entre cationes Si^{4+} . En función del número de oxígenos puente por tetraedro se generan diferentes grados de condensación y, por tanto, distintas estructuras.

Desde el punto de vista estructural, los silicatos se clasifican en:

- Nesosilicatos, con tetraedros aislados sin oxígenos puente; la carga negativa se compensa con cationes metálicos.
- Sorosilicatos, con pares de tetraedros que comparten un oxígeno.
- Ciclosilicatos, con anillos cerrados de tetraedros que comparten dos oxígenos por unidad.
- Inosilicatos, con cadenas simples o dobles formadas por tetraedros que comparten dos o tres oxígenos.
- Filosilicatos, con estructuras laminares donde cada tetraedro comparte tres oxígenos, generando láminas bidimensionales.
- Tectosilicatos, con redes tridimensionales en las que cada tetraedro comparte los cuatro oxígenos, dando lugar a estructuras neutras como el cuarzo o cargadas como los feldespatos.

El enlace en los silicatos combina enlaces covalentes Si-O dentro del tetraedro con interacciones iónicas entre las estructuras aniónicas resultantes y los cationes compensadores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , entre otros). En muchos silicatos se produce además sustitución isomórfica, especialmente de Si^{4+} por Al^{3+} , lo que introduce carga negativa adicional en la red y refuerza el carácter iónico del sólido. La combinación de enlaces fuertes Si-O y la elevada polimerización estructural explica la alta estabilidad térmica, dureza y resistencia química características de los silicatos.

Pregunta 2

¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un borano es un compuesto inorgánico binario del boro y el hidrógeno, de fórmula general B_xH_y , caracterizado por presentar enlaces multicéntricos (principalmente enlaces de tres centros y dos electrones) debido al carácter electrón-deficiente del boro. Estas especies forman estructuras moleculares o clusterizadas en las que los átomos de boro se agregan dando lugar a poliedros más o menos completos.

Clasificación de los boranos:

- Boranos según su estructura electrónica y geométrica (clasificación de Lipscomb):
 - Closo-boranos: estructuras cerradas, poliedros completos de boro; fórmula general $[B_nH_n]^{2-}$ o B_nH_{n+2} en especies neutras relacionadas.
 - Nido-boranos: derivados de un closo al que le falta un vértice; estructuras abiertas; fórmula general B_nH_{n+4} .
 - Arachno-boranos: derivados de un closo al que le faltan dos vértices; estructuras más abiertas; fórmula general B_nH_{n+6} .
 - Hypho-boranos: estructuras aún más abiertas, con tres vértices menos que el closo correspondiente; fórmula general aproximada B_nH_{n+8} .
- Boranos según su nuclearidad:
 - Boranos de bajo número de átomos de boro (por ejemplo, B_2H_6 , diborano).
 - Boranos de número medio y alto de átomos de boro, que forman clusters polinucleares.

Pregunta 3

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

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los heterociclos inorgánicos se emplean como monómeros o precursores clave en la síntesis de diversos polímeros inorgánicos, ya que su estructura cíclica facilita procesos de apertura de anillo o policondensación controlada. Ejemplos representativos son:

- Ciclofosfacenos, como el hexaclorociclotrifosfaceno ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$), que mediante reacciones de sustitución nucleófila y posterior polimerización dan lugar a polifosfacenos lineales $[-\text{NP}(\text{R})_2-]_n$, materiales con gran versatilidad estructural y aplicaciones en elastómeros y biomedicina.
- Borazina ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$), heterociclo análogo al benceno, utilizada como precursor en la síntesis de polímeros tipo poliborazileno por procesos térmicos o catalíticos, que conducen a materiales ricos en enlaces B-N y son precursores de cerámicas de nitruro de boro.
- Silazanos cíclicos, como los ciclos $(\text{R}_2\text{Si}-\text{NH})_n$, que por apertura de anillo o policondensación generan polisilazanos, empleados como precursores de cerámicas de Si-C-N y en recubrimientos resistentes a altas temperaturas.
- Dinitruro de disulfuro cíclico (S_2N_2), heterociclo inorgánico que polimeriza por apertura de anillo para formar el polímero conductor unidimensional $(\text{SN})_x$, ejemplo clásico de polímero inorgánico con propiedades eléctricas destacadas.

Estos ejemplos ilustran el papel fundamental de los heterociclos inorgánicos como unidades estructurales en la obtención de polímeros inorgánicos con propiedades específicas.

Pregunta 4

Defectos cristalinos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los defectos cristalinos son imperfecciones en la disposición periódica ideal de los átomos, iones o moléculas en una red cristalina real. Su presencia es inevitable y tiene una influencia decisiva en las propiedades físicas y químicas de los sólidos.

Según su dimensionalidad se clasifican en:

Defectos puntuales: afectan a uno o pocos nodos de la red. Incluyen vacantes (ausencia de un átomo o ion en su posición reticular), intersticiales (átomos o iones situados en posiciones intersticiales) y defectos de sustitución (átomos extraños que reemplazan a los propios de la red). En sólidos iónicos son característicos el defecto de Schottky, que consiste en un par de vacantes catión-anión manteniendo la electroneutralidad, y el defecto de Frenkel, en el que un ion abandona su posición normal y ocupa una posición intersticial.

Defectos lineales: corresponden a dislocaciones, que son irregularidades a lo largo de una línea en el cristal. Pueden ser dislocaciones de borde, de tornillo o mixtas, y son fundamentales en los procesos de deformación plástica de los sólidos.

Defectos superficiales o planos: afectan a regiones bidimensionales e incluyen límites de grano, maclas y fallos de apilamiento. Son típicos de sólidos policristalinos y condicionan propiedades mecánicas, difusivas y químicas.

Defectos volumétricos: implican regiones tridimensionales del cristal, como poros, grietas, inclusiones de otras fases o precipitados.

La presencia de defectos cristalinos explica fenómenos como la no estequiometría, la conductividad iónica y electrónica, la reactividad en estado sólido y la variación de propiedades ópticas y mecánicas de los materiales inorgánicos.

Pregunta 5

Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos, VO_4^{3-} en función de la concentración y el pH

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

El anión ortovanadato, VO_4^{3-} , es la especie predominante en disoluciones diluidas y fuertemente básicas, donde la elevada carga negativa y la ausencia de protonación impiden la condensación. Al aumentar la concentración y, sobre todo, al disminuir el pH, se produce la protonación progresiva de los oxígenos terminales del tetraedro VO_4 , lo que reduce la carga efectiva y favorece la formación de enlaces puente V-O-V mediante reacciones de condensación con eliminación de agua. Como consecuencia, se generan especies polinucleares (isopolivanadatos) cuya naturaleza depende del pH y de la concentración total de vanadio.

En medio ligeramente básico a neutro y a concentraciones moderadas aparecen vanadatos condensados de bajo grado, como los pirovanadatos y metavanadatos, formados por cadenas o anillos de tetraedros VO_4 compartiendo vértices. Al continuar el descenso del pH y aumentar la concentración, se estabilizan especies más altamente polimerizadas, siendo característica en medio ácido la formación del decavanadato, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, que domina en un intervalo de pH aproximadamente entre 2 y 6. En medios muy ácidos pueden producirse transformaciones adicionales, incluyendo reordenamientos estructurales y eventual descomposición.

Por tanto, la polimerización de los vanadatos está gobernada por un equilibrio ácido-base y de condensación: pH alto y baja concentración favorecen el ortovanadato monomérico, mientras que pH más bajo y mayor concentración favorecen la protonación y la condensación progresiva hasta polianiones de mayor tamaño y complejidad estructural.