

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

Compuestos Inorgánicos de Estructura Compleja

Idioma: ES

INSTRUCCIONES:

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

Pregunta 1

Estructura y enlace de los silicatos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los silicatos son compuestos inorgánicos basados en unidades estructurales fundamentales de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, donde el silicio se encuentra en coordinación tetraédrica con cuatro átomos de oxígeno. Su estructura y enlace se caracterizan por los siguientes aspectos:

- **Unidad estructural básica:** El tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$, en el que cada átomo de silicio forma cuatro enlaces covalentes con oxígenos, compartiendo electrones mediante hibridación sp^3 . Estos tetraedros pueden unirse entre sí mediante oxígenos puente (compartidos), dando lugar a diferentes estructuras poliméricas.

- **Tipos de enlace:**

- **Enlace Si-O:** Predominantemente covalente, con cierto carácter iónico debido a la diferencia de electronegatividad entre Si (1,8) y O (3,5). La fuerza del enlace se debe a la superposición de orbitales sp^3 del silicio con orbitales p del oxígeno.

- **Enlace entre tetraedros:** Los oxígenos puente (O^{2-}) permiten la polimerización mediante condensación, formando enlaces Si-O-Si lineales o angulares, con ángulos típicos de $\sim 140\text{-}150^\circ$.

- **Clasificación estructural según la conectividad de los tetraedros:**

- **Nesosilicatos:** Tetraedros aislados $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (ejemplo: olivino, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$).

- **Sorosilicatos:** Dos tetraedros unidos por un oxígeno puente, formando unidades $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (ejemplo: hemimorfita, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

- **Ciclosilicatos:** Anillos cerrados de tetraedros, con fórmula general $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ (ejemplo: berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$).

- **Inosilicatos:**

- *Cadena simple:* Tetraedros unidos en cadenas infinitas $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ (ejemplo: piroxenos, como el diopsido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

- *Cadena doble:* Dos cadenas paralelas unidas por oxígenos puente, formando bandas $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ (ejemplo: anfíboles, como la hornblenda).

- **Filosilicatos:** Láminas bidimensionales de tetraedros $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$, donde tres oxígenos de cada tetraedro son puente y uno es terminal (ejemplo: arcillas como la caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

- **Tectosilicatos:** Redes tridimensionales en las que todos los oxígenos son puente, formando estructuras $[\text{SiO}_2]_n$ (ejemplo: cuarzo, SiO_2 ; feldespatos, como la ortoclasa KAlSi_3O_8).

- **Factores que influyen en la estructura:**

- **Relación Si/O:** Determina el grado de polimerización (ejemplo: SiO_2 en tectosilicatos vs. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ en nesosilicatos).

- **Cationes compensadores de carga:** Metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición que neutralizan la carga negativa de los tetraedros, influyendo en la estabilidad y propiedades físicas (ejemplo: Na^+ en albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

- **Sustituciones isomórficas:** Reemplazo de Si^{4+} por Al^{3+} en los tetraedros, generando carga negativa adicional que requiere cationes compensadores (ejemplo: en micas, como la moscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$).

- **Enlace en silicatos con aluminio (aluminosilicatos):**

- El Al^{3+} puede sustituir al Si^{4+} en coordinación tetraédrica, generando

unidades $[\text{AlO}_4]^{5-}$ que requieren cationes para compensar la carga (ejemplo: zeolitas).

- También puede aparecer en coordinación octaédrica, actuando como catión compensador (ejemplo: en arcillas como la montmorillonita).

Pregunta 2

¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un borano es un compuesto químico formado por boro e hidrógeno, con fórmula general B_nH_m , donde los átomos de boro se unen entre sí y con hidrógeno mediante enlaces covalentes multicéntricos, como los enlaces de tres centros y dos electrones (3c-2e).

Clasificación de los boranos:

- **Closo-boranos:** Estructuras cerradas y poliédricas con fórmula $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ (ejemplo: $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$).

- **Nido-boranos:** Estructuras con un vértice faltante respecto al poliédro closo, fórmula B_nH_{n+4} (ejemplo: $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$).

- **Aracno-boranos:** Estructuras con dos vértices faltantes, fórmula B_nH_{n+6} (ejemplo: B_4H_{10}).

- **Hifo-boranos:** Estructuras con tres o más vértices faltantes, fórmula B_nH_{n+8} o superior (ejemplo: B_8H_{16}).

- **Conjuntos-boranos:** Compuestos que contienen dos o más unidades de borano unidas (ejemplo: $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$).

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 precursores en la síntesis de polímeros inorgánicos o híbridos mediante reacciones de apertura de anillo, polimerización por adición o condensación. A continuación, se detallan ejemplos representativos:

- Heterociclos de fósforo (fosfacenos):

- Los ciclotrifosfacenos (como el hexaclorociclotrifosfaceno, $N_3P_3Cl_6$) polimerizan mediante apertura térmica del anillo para formar polifosfacenos lineales $([N=P(R)_2]_n)$. Estos polímeros son flexibles y se usan en membranas y materiales ignífugos.
- Ejemplo: La polimerización del $N_3P_3Cl_6$ con nucleófilos (como alcóxidos o aminas) genera polímeros con cadenas laterales funcionales.

- Heterociclos de silicio (siloxanos y silazanos):

- Los ciclosiloxanos (como el octametiltetrasiloxano, D_4) polimerizan por apertura de anillo catalizada por ácidos o bases para formar polisiloxanos $([-Si(R)_2-O-]_n)$, base de los silicones.
- Ejemplo: La polimerización del D_4 con un catalizador de KOH produce polidimetilsiloxano (PDMS), usado en elastómeros y lubricantes.

- Heterociclos de azufre (tiazilos):

- El dicloruro de azufre (S_2N_2) polimeriza en estado sólido o en disolución para formar politiazilo $([SN]_n)$, un polímero conductor unidimensional con propiedades metálicas.
- Ejemplo: La polimerización del S_2N_2 a baja temperatura genera fibras de $(SN)_n$, empleadas en electrónica molecular.

- Heterociclos de boro (borazinas):

- La borazina ($B_3N_3H_6$), análoga inorgánica del benceno, puede polimerizar mediante reacciones de deshidrogenación para formar poliborazilenos $([-B=N-]_n)$, precursores de nitruro de boro (BN) en capas.
- Ejemplo: La polimerización térmica de borazina produce materiales cerámicos con alta estabilidad térmica.

- Heterociclos de fósforo-azufre (fosfazenos cíclicos):

- Los ciclosfosfazenos con sustituyentes tiolados polimerizan por condensación para formar redes poliméricas con enlaces P-S, usadas en materiales resistentes a la corrosión.
- Ejemplo: La copolimerización de $N_3P_3(SR)_6$ con dioles genera polímeros híbridos con propiedades adhesivas.

Pregunta 4

Defectos cristalinos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los defectos cristalinos son imperfecciones en la estructura periódica ideal de un cristal que alteran su ordenamiento atómico o iónico a corto o largo alcance. Se clasifican según su dimensionalidad en:

- Defectos puntuales (0D):

- *Vacantes*: Ausencia de un átomo o ion en una posición reticular.
- *Átomos intersticiales*: Átomos ocupando posiciones no reticulares en los intersticios de la red.
- *Impurezas*: Átomos extraños que sustituyen a los átomos de la red (sustitucionales) o se alojan en intersticios (intersticiales).
- *Defectos de Frenkel*: Combinación de una vacante y un átomo intersticial del mismo tipo.
- *Defectos de Schottky*: Par de vacantes de signo opuesto en compuestos iónicos para mantener la neutralidad eléctrica.

- Defectos lineales (1D):

- *Dislocaciones*: Defectos que implican un desplazamiento de planos atómicos, como dislocaciones de borde (inserción de un semiplano adicional) o dislocaciones helicoidales (deslizamiento en espiral alrededor de una línea).

- Defectos planares (2D):

- *Límites de grano*: Regiones de desalineación entre cristales adyacentes en materiales policristalinos.
- *Fronteras de macla*: Planos de simetría especular entre regiones cristalinas con orientaciones distintas.
- *Defectos de apilamiento*: Errores en la secuencia de apilamiento de planos atómicos (ejemplo: en estructuras compactas como FCC o HCP).

- Defectos volumétricos (3D):

- *Poros*: Huecos o cavidades dentro del material.
- *Inclusiones*: Partículas de una segunda fase atrapadas en la matriz cristalina.
- *Precipitados*: Agregados de átomos o iones que forman fases distintas dentro del cristal.

Estos defectos influyen en propiedades físicas y químicas como conductividad eléctrica, resistencia mecánica, difusión y reactividad en estado sólido.

Pregunta 5

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

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

La polimerización de los vanadatos (VO_4^{3-}) depende críticamente de la concentración y el pH del medio debido a los equilibrios de condensación y protonación que determinan la formación de especies oligoméricas y poliméricas.

A pH elevado ($\text{pH} > 12$), predomina el monómero VO_4^{3-} en disolución, ya que las condiciones básicas impiden la protonación de los oxígenos y, por tanto, la formación de puentes oxo entre unidades de vanadio. Al disminuir el pH ($\text{pH} \sim 9-12$), se protonan los oxígenos del VO_4^{3-} , generando especies como HVO_4^{2-} y H_2VO_4^- , que pueden condensar mediante reacciones de deshidratación para formar dímeros ($\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$) y, posteriormente, oligómeros cíclicos o lineales (ej. $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$). A pH intermedio ($\text{pH} \sim 6-9$), la protonación adicional favorece la formación de decavanadatos ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$), especies estables con estructura de jaula formada por unidades VO_6 octaédricas compartiendo aristas.

A pH ácido ($\text{pH} < 6$), la protonación intensa conduce a la formación de especies poliméricas de mayor tamaño, como el ácido metavanádico $(\text{HVO}_3)_n$, que precipita como óxido hidratado ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en condiciones de alta concentración. La concentración también juega un papel clave: a bajas concentraciones, predominan especies monoméricas o dímeras, mientras que a altas concentraciones se favorece la polimerización por desplazamiento de los equilibrios hacia la formación de cadenas o redes tridimensionales.

En resumen, la polimerización de los vanadatos se promueve al disminuir el pH (aumentando la protonación y la capacidad de condensación) y al aumentar la concentración (favoreciendo la interacción entre unidades monoméricas). Estos factores determinan la naturaleza y estabilidad de las especies polivanadato formadas.