

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 se caracterizan por la unidad estructural fundamental $[\text{SiO}_4]^{4-}$, el tetraedro silicato. Este tetraedro posee un átomo de silicio central coordinado a cuatro átomos de oxígeno en una geometría tetraédrica. El enlace Si-O es predominantemente covalente, aunque con un carácter iónico significativo debido a la electronegatividad del oxígeno. La polimerización de estos tetraedros, mediante la compartición de átomos de oxígeno, da lugar a una gran variedad de estructuras.

La clasificación de los silicatos se basa en el grado de polimerización y la forma en que los tetraedros se enlazan:

- Nesosilicatos: Tetraedros aislados $[\text{SiO}_4]^{4-}$ unidos por cationes. Ejemplo: olivino $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.
- Sorosilicatos: Pares de tetraedros unidos por un oxígeno compartido $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Ejemplo: epidota $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$.
- Ciclosilicatos: Tetraedros unidos formando anillos $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2-}$. Ejemplo: berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.
- Inosilicatos: Cadenas simples $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2-}$ o dobles $[\text{Si}_4\text{O}_{11n}]^{4-}$ de tetraedros. Ejemplos: piroxenos (cadena simple) y anfíboles (cadena doble).
- Filosilicatos: Hojas u capas $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ de tetraedros unidos. Ejemplo: micas y arcillas.
- Tectosilicatos: Estructura tridimensional en la que cada tetraedro comparte los cuatro átomos de oxígeno con tetraedros adyacentes $[\text{SiO}_2]_n$. Ejemplo: cuarzo y feldespatos.

La estructura y el tipo de enlace determinan las propiedades físicas y químicas de los silicatos, como su dureza, punto de fusión, estabilidad química y propiedades ópticas.

Pregunta 2

¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los boranos son compuestos de boro e hidrógeno, caracterizados por enlaces que no pueden representarse mediante una estructura de Lewis clásica, presentando un déficit de electrones.

Clasificación de los boranos:

- Boranos simples: B_nH_{n+2} , donde $n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$. Ejemplos: B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} , $B_{10}H_{18}$.
- Icosahedral boranos: Tienen una estructura icosaédrica cerrada, siendo $B_{12}H_{24}$ el más representativo.
- Nido boranos: Derivados de los icosahedrales por eliminación de un vértice, resultando en una estructura "nido". Su fórmula general es B_nH_{n+2-x} , donde x representa el número de átomos de hidrógeno eliminados.
- Closo boranos: Derivados de los icosahedrales por eliminación de dos vértices, formando estructuras "closo". Fórmula general: B_nH_{n+2-2x} .
- Hypho boranos: Derivados de los icosahedrales por eliminación de tres vértices.
- Boranos fusionados: Formados por la unión de dos o más unidades icosahedrales.
- Carboranos: Boranos en los que algunos átomos de boro han sido reemplazados por átomos de carbono.

Pregunta 3

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

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los heterociclos inorgánicos, debido a su reactividad y capacidad de formar enlaces con otros átomos, actúan como bloques de construcción en la síntesis de polímeros inorgánicos.

Ejemplo 1: Los siloxanos, polímeros basados en Si-O-Si, pueden sintetizarse a partir de heterociclos de silicio como los silaciclos. La polimerización por apertura de anillo de octametilciclosiloxano (D8) o hexametilciclosiloxano (D6) genera polisiloxanos lineales o ramificados, respectivamente.

Ejemplo 2: Los polifosfacenos, polímeros con enlace P-N, pueden obtenerse a partir de la polimerización de heterociclos de fósforo como los fosfaciclos. La polimerización de difosfaciclo, por ejemplo, produce un polímero con estructura repetitiva $\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{P}$.

Ejemplo 3: Los politiazilos se sintetizan a partir de la polimerización de heterociclos de azufre y nitrógeno. La polimerización inducida térmicamente o fotoquímicamente de 2,5-dimetil-1,4-diazaciclohexano-3,6-ditona genera politiazilos con una cadena principal de N-S-N-S.

Ejemplo 4: Los poliboranos, aunque menos comunes, pueden obtenerse a partir de la polimerización de boraciclos, permitiendo la formación de cadenas de boro.

Pregunta 4

Defectos cristalinos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los defectos cristalinos son imperfecciones en el ordenamiento periódico de los átomos en un cristal. Se clasifican en:

- **Defectos puntuales:** Involucran uno o pocos átomos. Incluyen:
 - Vacancias: Ausencia de un átomo en su posición de red.
 - Defectos de Frenkel: Un átomo se desplaza de su posición de red a una posición intersticial.
 - Defectos de Schottky: Pares de vacancias de cationes y aniones para mantener la neutralidad de carga.
 - Impurezas sustitucionales: Un átomo de un elemento diferente ocupa la posición de un átomo del cristal.
 - Impurezas intersticiales: Un átomo de un elemento diferente se encuentra en un espacio entre los átomos del cristal.
- **Defectos lineales (Dislocaciones):** Imperfecciones unidimensionales.
 - Dislocación en cuña: Desplazamiento parcial de un plano de átomos.
 - Dislocación en hélice: Deformación reticular causada por un desplazamiento en cuña repetido.
- **Defectos superficiales:** Imperfecciones bidimensionales.
 - Límite de grano: Interfaz entre dos cristales con diferentes orientaciones.
 - Superficie: La terminación del cristal en el vacío.
 - Geminado: Unión de dos cristales en un plano común.
- **Defectos volumétricos:** Imperfecciones tridimensionales.
 - Porosidad: Vacíos en el interior del material.
 - Inclusiones: Presencia de una fase diferente dentro del material.
 - Grietas: Fisuras en el material.

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-} , está fuertemente influenciada por la concentración y el pH debido a su capacidad para formar enlaces covalentes y coordinados, así como a la protonación/desprotonación del ion vanadato.

A bajo pH (ácido), el VO_4^{3-} se protona progresivamente formando especies como HVO_4^{2-} , H_2VO_3^- y finalmente H_3VO_3 . Estas especies protonadas tienen una menor carga negativa y, por lo tanto, una menor repulsión electrostática, favoreciendo la condensación por deshidratación y la formación de polímeros de estructura variada, como cadenas o redes tridimensionales.

A alta concentración de vanadatos y pH moderado-alto (alcalino), la alta carga negativa del VO_4^{3-} promueve la formación de enlaces coordinados con otros iones metálicos presentes en la solución, o entre los propios vanadatos, generando estructuras poliméricas extendidas. La concentración elevada incrementa la probabilidad de colisiones efectivas para la formación de estos enlaces. A pH alto, se favorecen estructuras más condensadas debido a la menor tendencia a la protonación.

El tipo de polímero formado depende de las condiciones específicas (pH, concentración, presencia de otros cationes) y puede variar desde cadenas lineales hasta estructuras laminares o tridimensionales complejas, incluyendo polivanadatos. La polimerización es un proceso impulsado por la minimización de la energía del sistema mediante la formación de enlaces y la reducción de la repulsión electrostática.