

Nombre y apellidos:

Número de matrícula:

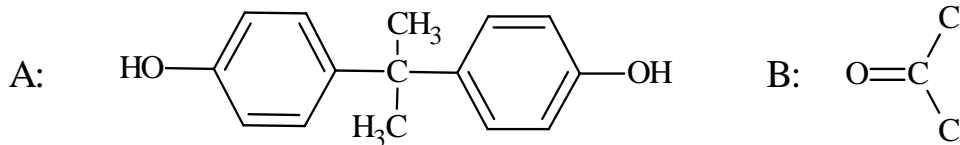
- sólo puntuarán las respuestas con un razonamiento matemático, gráfico, etc.
- la única respuesta que se corrige es la que aparece en el rectángulo marcado
- las respuestas incorrectas no restan puntos
- usar por favor bolígrafo, pluma o rotulador, nunca lápiz
- usar estas mismas hojas para hacer los cálculos, no usar ningún otro papel
- 60 min, 4 puntos en total

Las soluciones aparecerán en AulaWeb dentro de dos días.

Las prectas se publicarán no más tarde del día 15 de junio y la revisión de examen será el 17 de junio a las 16:00 en la sala R1.



1. Se quiere fabricar un policarbonato P para vidrios de gafas a partir de un monómero A (Bisfenol A) y un monómero B (fosgeno) en cantidades estequiométricas y con conversión total de ambos monómeros. El precio de A es $p_A = 160 \text{ €/kg}$ y el precio de B es $p_B = 10 \text{ €/kg}$. Determinar el precio de 1 kg de policarbonato P.



La respuesta es:



Sol.: se calculan las masas moleculares de los monómeros:

$$M_{wA} = 228$$

$$M_{wB} = 99$$

kg/kmol

Los dos monómeros reaccionan 1:1, condensando una molécula de HCl entre cada pareja de grupos alcohol-cloruro de carbonilo. La unidad estructural repetitiva tiene una masa molecular:

$$M_{wHCl} = 36.5$$

$$M_{wUER} = M_{wA} + M_{wB} - 2 \cdot M_{wHCl}$$

$$M_{wUER} = 254$$

kg/kmol

Un kg de UER se obtiene a partir de

$$\frac{1}{M_{wUER}} \cdot M_{wA} = 0.898$$

kg de A y

$$\frac{1}{M_{wUER}} \cdot M_{wB} = 0.39$$

kg de B

siendo el coste de monómeros:

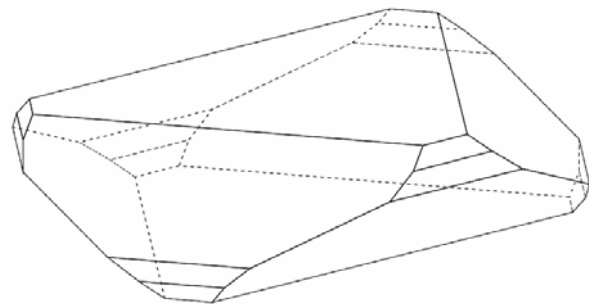
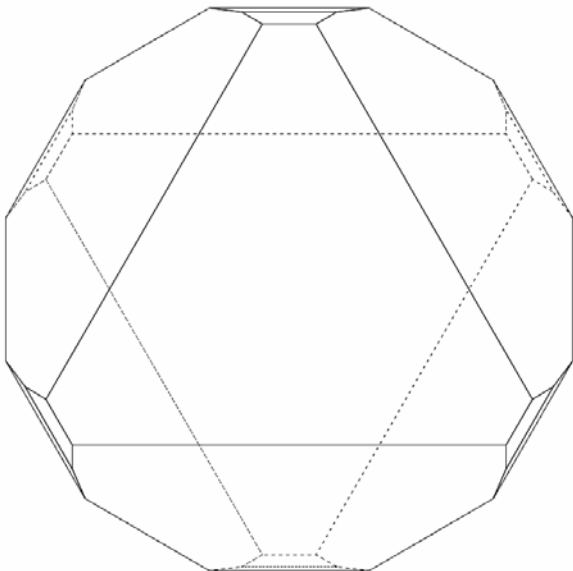
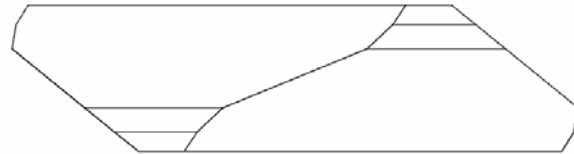
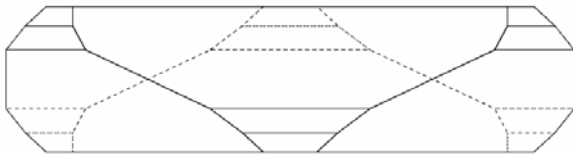


$$\frac{1}{M_{WUER}} \cdot M_{WA} \cdot p_A + \frac{1}{M_{WUER}} \cdot M_{WB} \cdot p_B = 147.52$$

€kg de P



2. ¿A qué clase cristalográfica pertenece el monocristal eumórfico de la figura?

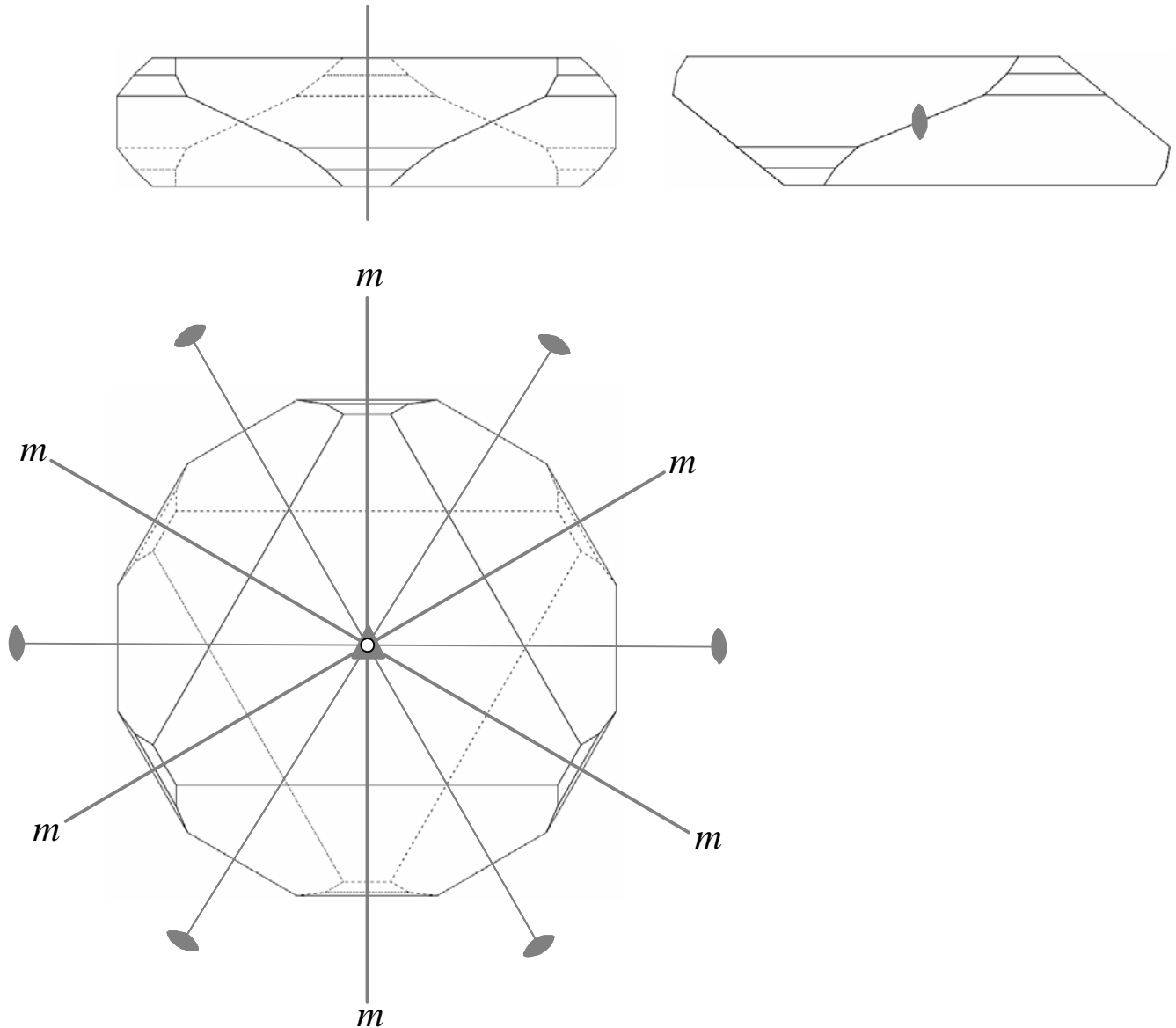


La clase es:



Sol.: hay un eje ternario de inversión, tres planos de reflexión y tres ejes de rotación binarios, tal y como se indica en las siguientes figuras. La clase es

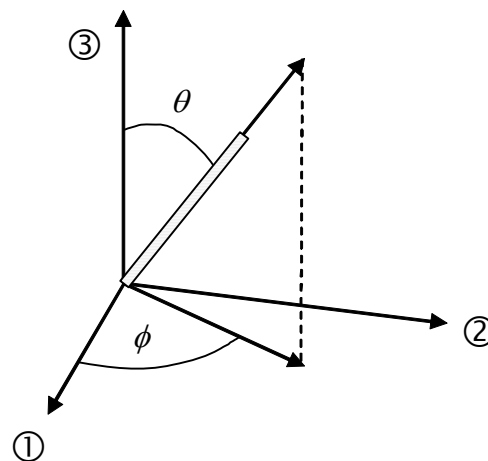
$\bar{3}m$



3. Se miden en el laboratorio las componentes del tensor conductividad eléctrica (2° orden, simétrico) de un monocristal eumórfico triclinico, en unos ejes que no tienen por qué coincidir con los ejes convencionales del material, y se obtienen las siguientes conductividades (todas en S/m):

$$\begin{array}{lll} \sigma_{11} = 2.2 & \sigma_{12} = 0.89 & \sigma_{13} = -0.23 \\ \sigma_{22} = 0.41 & \sigma_{23} = 9.9 & \sigma_{33} = 0.55 \end{array}$$

A partir del monocristal se talla una probeta cilíndrica de longitud $L = 0.03$ m y radio $r = 0.002$ m, cuyo eje forma un ángulo $\theta = 50^\circ$ con el eje 3 del laboratorio y su proyección en el plano 1-2 un ángulo $\phi = 20^\circ$ con el eje 1 del laboratorio (ver figura). Determinar la resistencia eléctrica (Ω) de la probeta cuando circula una corriente eléctrica a lo largo de su eje.



La respuesta es:



Sol.: la conductividad eléctrica de la probeta de material triclínico cortada con su eje en la dirección del vector unitario \underline{n} se calcula a partir de la siguiente expresión, que es válida en cualquier sistema de ejes cartesianos por ser un invariante:

$$\sigma_n = \underline{\sigma} : \underline{n} \underline{n} = \sigma_{ij} n_j n_i$$

Las componentes del vector unitario \underline{n} se calculan:

$$n_1 = \text{sen}(\theta) \cdot \cos(\phi)$$

$$n_2 = \text{sen}(\theta) \cdot \text{sen}(\phi)$$

$$n_3 = \cos(\theta)$$

$$n_1 = 0.72$$

$$n_2 = 0.262$$

$$n_3 = 0.643$$

y la conductividad eléctrica a lo largo del eje de la probeta resulta:

$$\sigma_n = n_1^2 \cdot \sigma_{11} + n_2^2 \cdot \sigma_{22} + n_3^2 \cdot \sigma_{33} + 2 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot \sigma_{12} + 2 \cdot n_1 \cdot n_3 \cdot \sigma_{13} + 2 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot \sigma_{23}$$

$$\sigma_n = 4.853 \quad \text{S/m}$$

Su resistencia eléctrica es:

$$R = \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{L}{\pi \cdot r^2}$$

$$R = 491.947 \quad \Omega$$



4. Determinar los índices de Miller de un plano que contiene los siguientes puntos de una celda de un cristal ortorrómbico (red ortorrómbica P y base un átomo esférico):

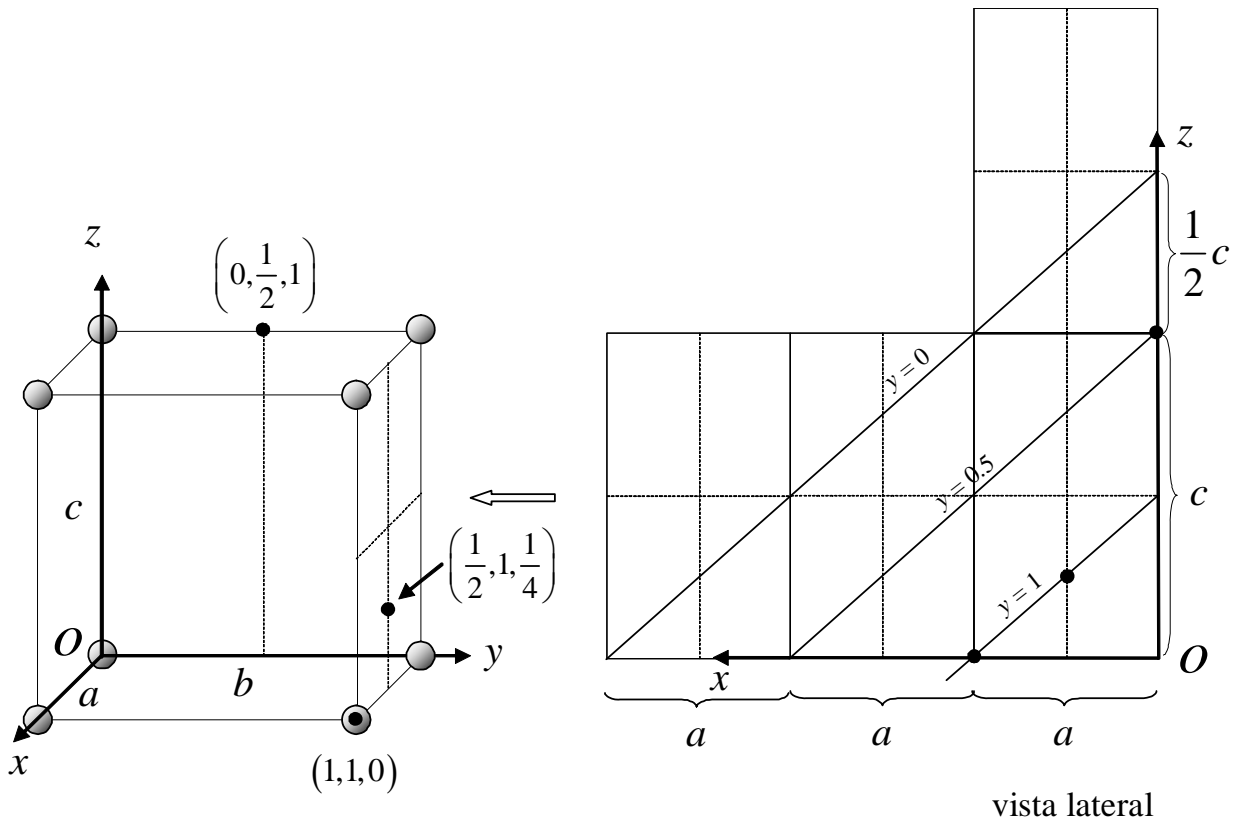
$$\left(0, \frac{1}{2}, 1\right), (1, 1, 0) \text{ y } \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{4}\right)$$

Sugerencia: colocar los puntos de coordenadas dadas en un cristal ortorrómbico y, si se desea, cambiar la posición del origen de coordenadas (siempre a un punto de red del cristal), para colocarlo más próximo al plano.

Los índices son:



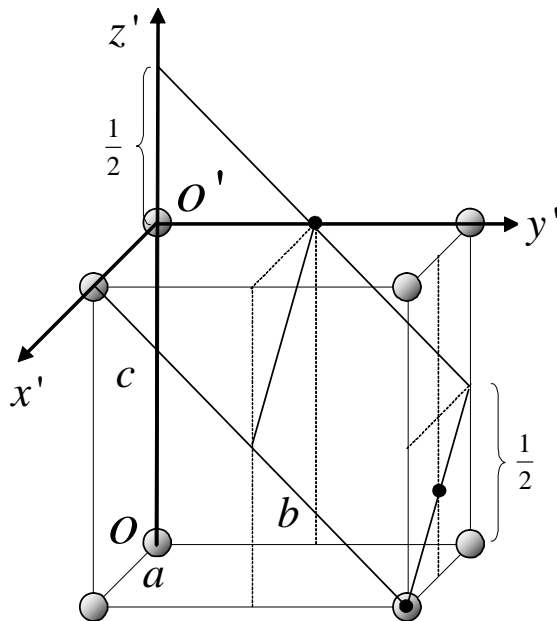
Sol.: se dibuja una celda ortorrómbica (red primitiva **P** con parámetros de celda a, b, c diferentes en las tres direcciones, con un átomo esférico en cada punto de red) y se coloca un origen O , los ejes, con sus parámetros correspondientes, y a continuación se sitúan los puntos cuyas coordenadas se dan en el enunciado.



Con la ayuda de una vista lateral, se observan los cortes del plano buscado con diferentes planos paralelos al plano xz : se han marcado en cada corte los puntos conocidos por los que pasa el plano. Las intersecciones con los ejes x y z se ven claramente en esta vista; la intersección con el eje y se vería prolongando la línea que pasa por los puntos de coordenadas $(3,0,0)$ y $(1,1,0)$:

| | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| x | y | z | |
| 3 | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | inversión |
| $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | |
| 1 | 2 | 2 | |
| $(1$ | 2 | $2)$ | |

Más fácil sería cambiar la posición del origen a un punto de red más cercano: por ejemplo el punto O' de la siguiente figura:



| | | | |
|------|---------------|---------------|---|
| x | y | z | |
| 1 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | } |
| $(1$ | 2 | $2)$ | |

intersecciones
inversión

El plano buscado es: $(1\ 2\ 2)$

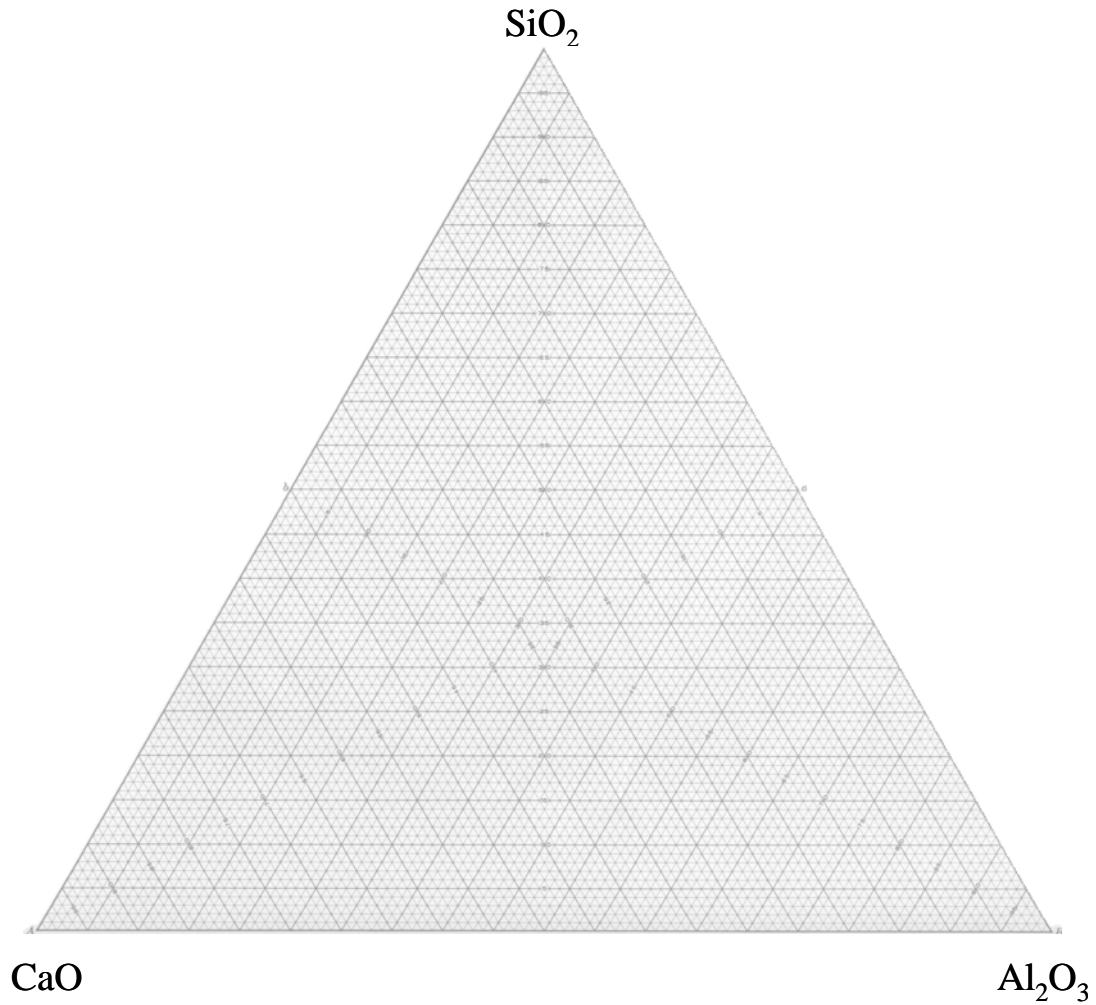


5. Un ligante inorgánico tipo cemento P se obtiene calcinando una mezcla de las siguientes materias primas:

- Mullita (M): $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- Anorcita (A): $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- Guelenita (G): $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

La Mullita (M) y la Guelenita (G) siempre se utilizan en proporción másica 1:3 (M:G) y la especificación técnica indica que la fracción másica de SiO_2 en P tiene que ser $X_{\text{SiO}_2} = 0.3$.

Determinar cuántos kg de M, A y G se necesitan para obtener 100 kg de P.
 Masas atómicas: O: 16, Ca: 40, Al: 27, Si: 28 kg/kmol.



La respuesta es:



Sol.: primero se calculan las masas moleculares de los tres componentes CaO, Al₂O₃ y SiO₂ y las fracciones másicas de cada componente en las materias primas M, A y G, para poder situar su composición en el diagrama:

$$Mw_{CaO} = 56 \quad Mw_{Alumina} = 102 \quad Mw_{Silice} = 60 \quad \text{kg/kmol}$$

$$X_{M_silice} = \frac{2Mw_{Silice}}{2Mw_{Silice} + 3 \cdot Mw_{Alumina}}$$

$$X_{M_silice} = 0.282$$

$$X_{A_silice} = \frac{2Mw_{Silice}}{Mw_{CaO} + Mw_{Alumina} + 2Mw_{Silice}}$$

$$X_{A_cal} = \frac{Mw_{CaO}}{Mw_{CaO} + Mw_{Alumina} + 2Mw_{Silice}}$$

$$X_{A_silice} = 0.432$$

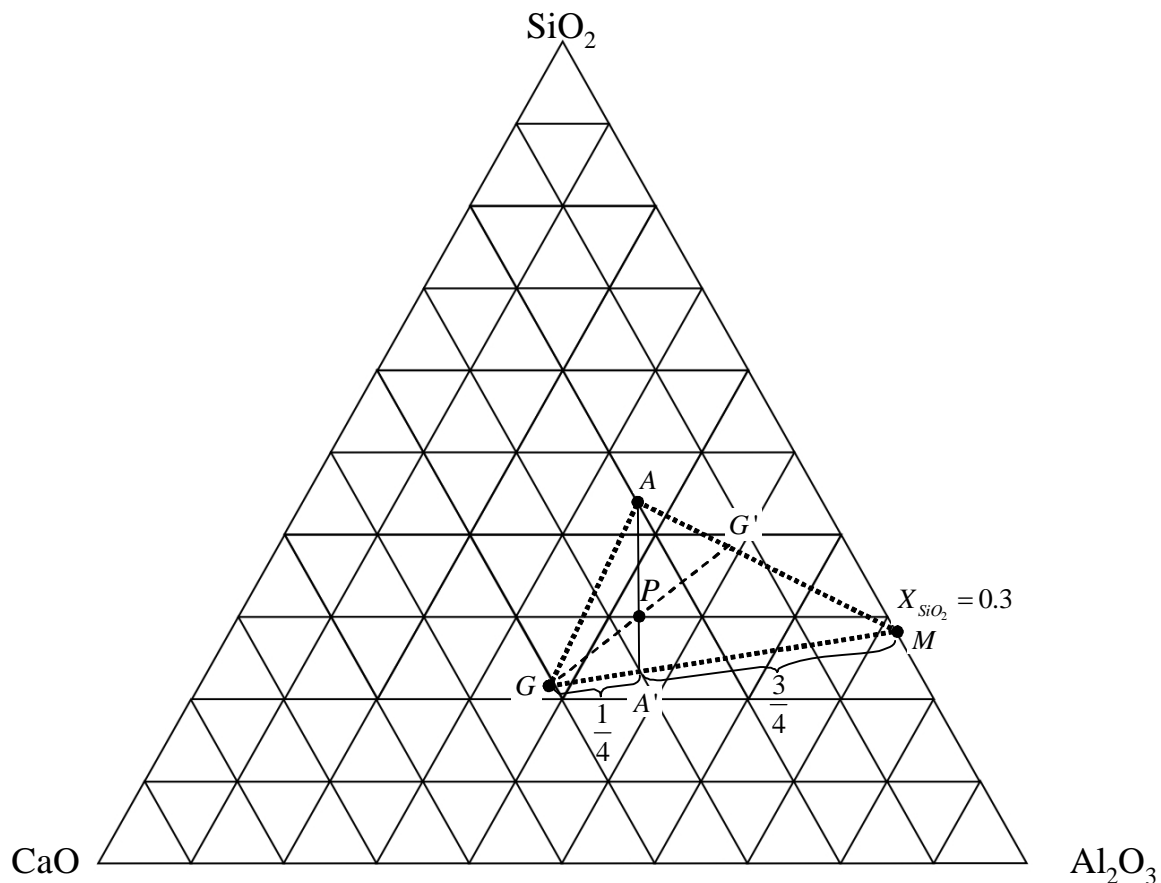
$$X_{A_cal} = 0.201$$

$$X_{G_silice} = \frac{Mw_{Silice}}{2Mw_{Cal} + Mw_{Alumina} + Mw_{Silice}}$$

$$X_{G_cal} = \frac{2Mw_{Cal}}{2Mw_{Cal} + Mw_{Alumina} + Mw_{Silice}}$$

$$X_{G_silice} = 0.219$$

$$X_{G_cal} = 0.409$$



La composición de P tiene que estar dentro del triángulo MAG, cumplir la especificación técnica, es decir, se encontrará sobre la línea correspondiente a $X_{SiO_2} = 0.3$, y por último cumplir la relación másica M/G= 1:3, que es una recta trazada entre A y la mezcla binaria A' con la proporción anterior (se divide el segmento GM en 4 partes, A' estará a 1/4 de G y a 3/4 de M).

El punto de intersección de ambas rectas es la composición de P buscada, pero se pide referida a materias primas M, A y G; aplicando la regla de la palanca en el triángulo MAG se obtiene:

$$\text{Anorcita: } \frac{PA'}{AA'} 100 = 33 \text{ kg} \quad \text{Guelenita: } \frac{PG'}{GG'} 100 = 50 \text{ kg} \quad \text{Mullita: } 17 \text{ kg}$$

Analíticamente se plantean las siguientes ecuaciones:

$$Z_M + Z_A + Z_G = 100 \qquad \frac{Z_M}{Z_G} = \frac{1}{3}$$

$$Z_M \cdot X_{M_silice} + Z_A \cdot X_{A_silice} + Z_G \cdot X_{G_silice} = 100 \cdot X_{SiO2}$$

Igualando y resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$Z_M = \frac{100 \cdot (X_{A_silice} - X_{SiO2})}{4 \cdot X_{A_silice} - X_{M_silice} - 3 \cdot X_{G_silice}} \quad Z_M = 16.708 \quad \text{kg}$$

$$Z_G = 3Z_M \quad Z_G = 50.123 \quad \text{kg}$$

$$Z_A = 100 - Z_M - Z_G \quad Z_A = 33.17 \quad \text{kg}$$



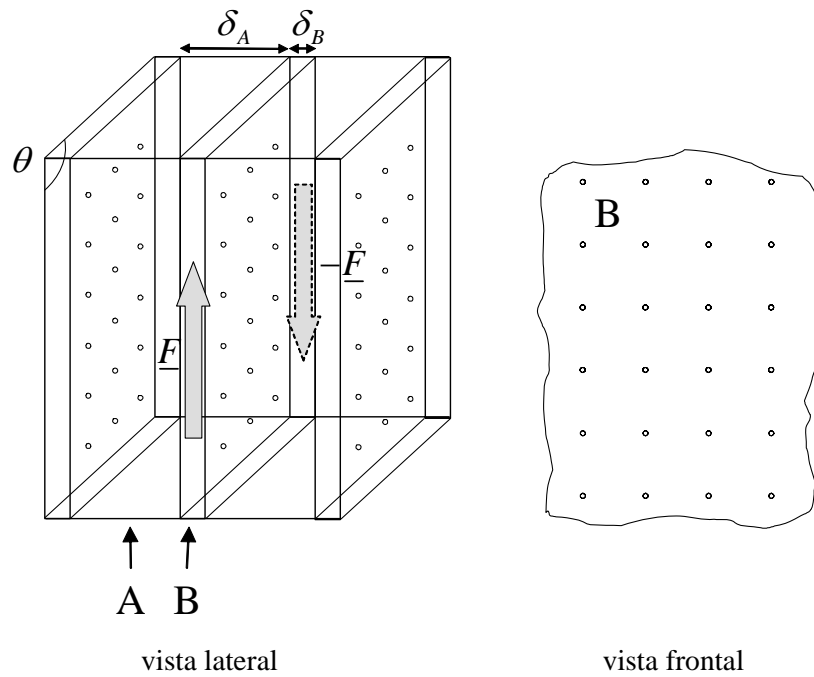
6. Una muestra de un material compuesto de capas de una espuma A, homogénea e isotrópica, y planchas perforadas de acero B, cuyos orificios de pequeño tamaño están dispuestos formando cuadrados, se somete a un ensayo mecánico con las fuerzas, de módulo $F = 1.12 \times 10^3$ N, que se indican en la figura. El área de las caras laterales de la muestra sobre las que actúan las fuerzas es

$A = 0.05 \text{ m}^2$. Los espesores de las capas son: $\delta_A = 0.003$ y $\delta_B = 8 \times 10^{-4}$ m; los orificios de todas las capas de acero son coincidentes en la vista frontal.

Los módulos de ingeniería de la espuma A son: $E_A = 5.6 \times 10^8$ y $G_A = 2.1 \times 10^8$ Pa. De las planchas de acero perforadas sólo se han podido medir los siguientes módulos:

$$E_{B1} = 9.3 \cdot 10^9 \quad E_{B3} = 7.6 \cdot 10^9 \quad G_{B4} = 1.4 \cdot 10^9 \quad G_{B6} = 5.1 \times 10^9 \quad \text{Pa} \quad \text{y} \quad \nu_{B12} = 0.22$$

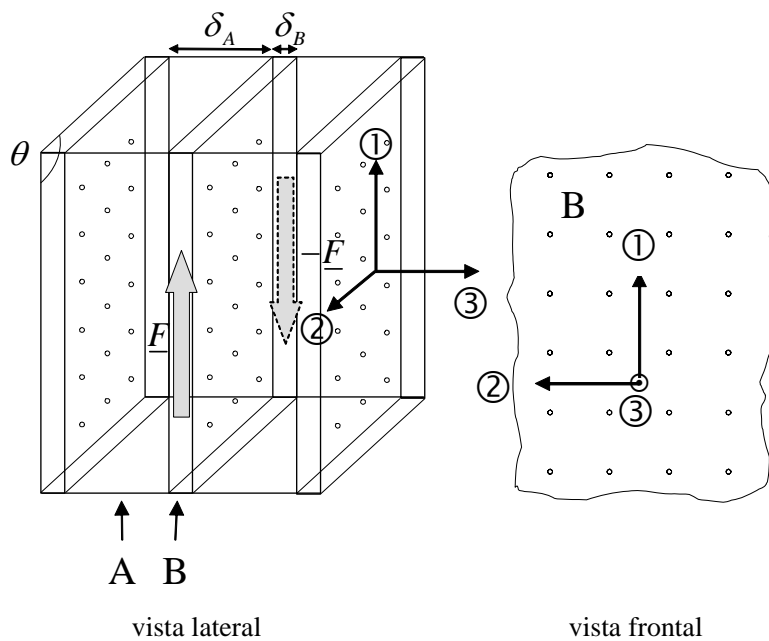
Determinar la variación del ángulo θ (rad) que experimenta la muestra en el ensayo descrito en la figura, utilizando una de las reglas de mezcla conocidas.



La respuesta es:



Sol.: el material compuesto pertenece a la misma clase cristalográfica que las planchas de acero perforadas: clase $4/mmm$. Los ejes convencionales del material se colocan con el eje 3 perpendicular al plano de las capas y los ejes 1 y 2 contenidos en el plano de las capas, por ejemplo:



La tensión mecánica del ensayo para estos ejes convencionales del material compuesto será $\tau_{21} = \tau_6$ y, con la matriz de complianzas de la clase $4/mmm$, se obtiene una deformación

angular en el plano 1-2, en radianes:

$$\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12} = s_{66}\tau_6 = \frac{1}{G_6} \frac{F}{A}$$

G_6 es el módulo cortante del material compuesto en el plano 1-2 y se calcula a partir de los módulos cortantes de sus componentes en isodeformación:

$$G_6 = \frac{\delta_A}{\delta_A + \delta_B} \cdot G_A + \frac{\delta_B}{\delta_A + \delta_B} \cdot G_B \quad G_6 = 1.239 \times 10^9 \quad \text{Pa}$$

con lo que la variación del ángulo θ de la figura (negativo) resulta:

$$\Delta\theta = \frac{-F}{G_6 \cdot A}$$

$$\Delta\theta = -1.807 \times 10^{-5} \quad \text{radianes}$$



Nombre:

N° de matrícula

Problema 1

Se prepara una lámina de material compuesto C piezoeléctrico a partir de una matriz amorfa isotrópica (m) y partículas monocristalinas (f) de un material piezoeléctrico. Las partículas tienen forma de pirámide recta de base cuadrada (parte izquierda de la Fig.1) y están todas orientadas con todos los ejes cristalográficos en las mismas direcciones, pero sin orden posicional (parte derecha de la Fig.1).

La lámina tiene un espesor h y de ella se corta una pieza de la forma indicada en la Fig.2 izq., para usarla como manipulador piezoeléctrico por aplicación de un campo eléctrico de módulo E en la dirección que se indica. La parte inferior de la pieza está solidariamente unida a la base, que aparece en gris en la parte derecha de la Fig.2.

El compuesto C contiene una fracción volumétrica V_f de cristales y se conocen todas las componentes de su módulo piezoeléctrico d_C . Los precios de los componentes son conocidos, p_m, p_f (€/kg), igual que sus densidades ρ_m, ρ_f (kg/m³).

Calcular:

1. el precio de C , p_C (€/kg),
2. la masa de 1 m² de la lámina de C (kg/m²),
3. cuánto se desplaza el punto P del manipulador en la dirección A de la figura,
4. cuánto se desplaza el punto P del manipulador en la dirección B de la figura,

Dar los resultados *exclusivamente* en función de las componentes de d_C en notación de Voigt y de los datos que aparecen en el texto del enunciado y en las figuras. En los dos últimos puntos, suponer pequeña deformación.

(45 minutos, 3 puntos)

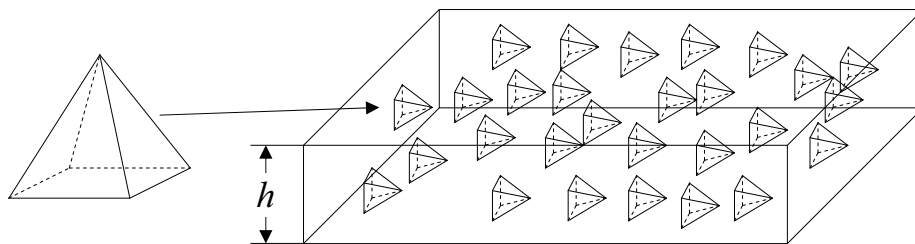


Figura 1: Compuesto de matriz amorfa y cristales piezoeléctricos.

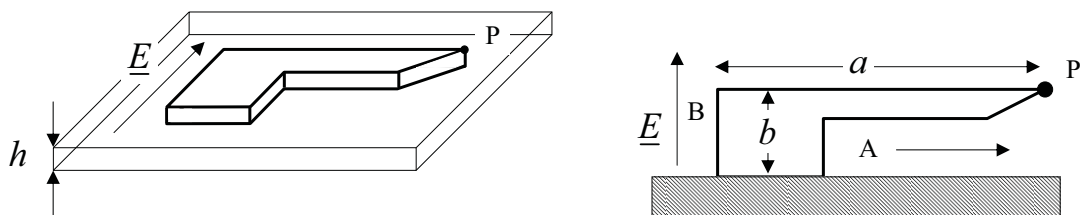


Figura 2: Manipulador piezoeléctrico cortado de la lámina de C .

Sol.:

1. el precio de las materias primas está dado en €/kg y el precio de C debe obtenerse igualmente en €/kg, mientras que la composición del enunciado es volumétrica. Lo primero es pasar las fracciones volumétricas a másicas:

$$X_f = \frac{V_f \rho_f}{V_f \rho_f + V_m \rho_m} \quad X_m = \frac{V_m \rho_m}{V_f \rho_f + V_m \rho_m} = \frac{(1 - V_f) \rho_m}{V_f \rho_f + (1 - V_f) \rho_m}$$

con lo que el precio por unidad de masa de C es:

$$p_C = X_f p_f + X_m p_m = \frac{V_f \rho_f}{V_f \rho_f + V_m \rho_m} p_f + \frac{(1 - V_f) \rho_m}{V_f \rho_f + (1 - V_f) \rho_m} p_m$$

2. la densidad (kg/m^3) de C se obtiene de $\rho_C = V_f \rho_f + (1 - V_f) \rho_m$. Como la lámina tiene un espesor h , 1 m^2 de lámina tiene un volumen de $1 \times h \text{ m}^3$ y una masa:

$$h \rho_C = h[V_f \rho_f + (1 - V_f) \rho_m] \text{ kg/m}^2$$

3. los monocristales de f son tetragonales, de la clase $4mm$. Como los tres ejes convencionales de todos los cristales están orientados de igual modo, el compuesto también es de la misma clase $4mm$ y los ejes convencionales son los que se indican en la Fig.3.

De acuerdo con la estructura del módulo piezoeléctrico para la clase $4mm$, se tiene para d_C y para el campo eléctrico:

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \cdot \\ \bullet & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \Rightarrow d_C = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & (d_C)_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (d_C)_{15} & 0 & 0 \\ (d_C)_{31} & (d_C)_{31} & (d_C)_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \vec{E} = \begin{bmatrix} 0 \\ E \\ 0 \end{bmatrix}$$

Al aplicar la ley constitutiva de la piezoelectricidad inversa, $\vec{\epsilon}^T = \vec{E}^T d_C$, se obtiene la deformación:

$$\vec{\epsilon}^T = [0 \quad 0 \quad 0 \quad E(d_C)_{15} \quad 0 \quad 0]$$

con lo que $\epsilon_{23} = \frac{1}{2} \epsilon_4 = \frac{1}{2} E(d_C)_{15}$ y es una deformación angular en el plano ②③.

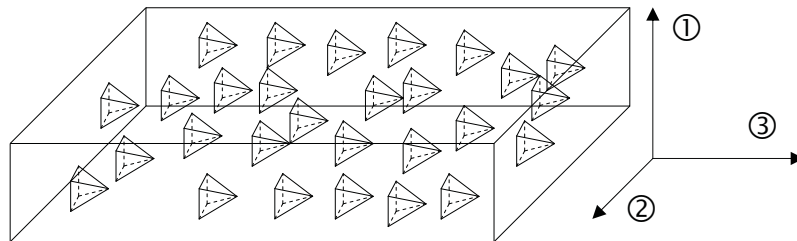


Figura 3: Ejes convencionales del compuesto C .

Como la base del manipulador está fija y la única componente de la deformación diferente de cero es ϵ_{23} , la deformación angular en el plano ②③ produce el desplazamiento del punto P que se indica en la Fig.4. y que cuantitativamente es $2b\epsilon_{23} = b\epsilon_4 = bE(d_C)_{15}$ en dirección A, y nula en dirección B. Los ejes convencionales ② y ① pueden intercambiarse, pero el resultado que se obtiene es el mismo.

4. el desplazamiento en dirección B es nulo.

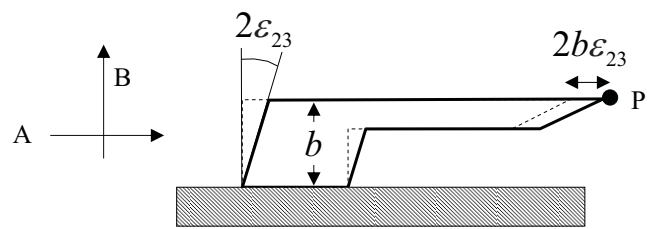


Figura 4: Desplazamiento del punto P causado por ϵ_{23} .

Problema 2

Nombre:

Número de matrícula:

Un material cerámico (C) con aplicación en pilas de combustible presenta una estructura tipo perovskita. Las propiedades eléctricas de este material se pueden modificar sustituyendo algunos de los iones positivos (A^{2+} o B^{4+}) por iones M^{3+} , formando soluciones sólidas.

Usando los siguientes datos:

- radios iónicos $r_{A^{2+}}$, $r_{B^{4+}}$, $r_{M^{3+}}$, $r_{O^{2-}}$
- masas atómicas: M_{WA} , M_{WB} , M_{WM} , M_{WO}

y considerando todos los iones como esféricos, determinar:

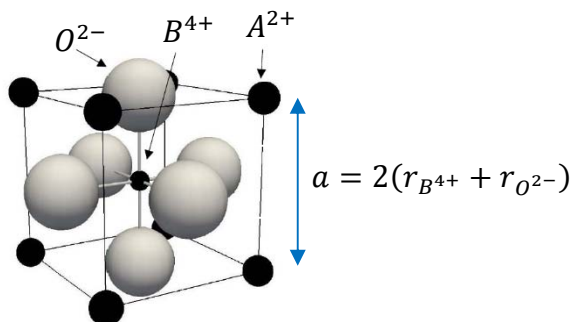
1. la fórmula estequiométrica del material cerámico
2. la clase cristalográfica a la que pertenece
3. la fórmula estequiométrica de la solución sólida que se obtiene al sustituir un 15% de los iones B^{4+} por iones M^{3+} , manteniendo ocupadas todas las posiciones catiónicas y constante el número de iones A^{2+} .
4. la densidad de la solución sólida anterior (en kg/m^3) si se mantiene el tamaño de celda en el mismo valor que para el material cerámico puro.

Otra posibilidad para obtener soluciones sólidas consiste en la sustitución de algunos de los iones A^{2+} del material cerámico original por iones M^{3+} , manteniendo constante el número de iones O^{2-} y B^{4+} .

5. Determinar la fórmula estequiométrica de la solución sólida obtenida al sustituir un 15% de los iones A^{2+} (bien por M^{3+} o dejando vacantes).

(3 puntos, 45 minutos)

Sol: la estructura tipo perovskita es la que se indica en la figura



A partir de la estructura es inmediato determinar

1. la fórmula estequiométrica del material cerámico: la celda contiene los siguientes iones: 1 ión A^{2+} , 1 ión B^{4+} y 3 iones O^{2-} , por lo que la fórmula pedida es ABO_3 .

2. El material pertenece a la clase **m3m**.

A partir del material cerámico anterior se desea obtener una solución sólida en la que se sustituyan “un 15% de los iones B⁴⁺ por iones M³⁺, manteniendo ocupadas todas las posiciones catiónicas y constante el número de iones A²⁺”. Para mantener la neutralidad eléctrica en la solución sólida, teniendo en cuenta que el número total de cationes no varía pero la carga positiva total se reduce (sustitución de B⁴⁺ por M³⁺), el número de iones O²⁻ debe ser necesariamente menor de 3:

| | n° total cationes | n° total aniones | A ²⁺ | B ⁴⁺ | O ²⁻ | M ³⁺ | Cargas positivas | Cargas negativas |
|---------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Material cerámico C | 2 | 3 | 1 | 1 | 3 | 0 | 1 · 2 + 1 · 4 = 6 | 3 · (-2) = -6 |
| Solución sólida | 2 | n | 1 | 0.85 | n | 0.15 | 1 · 2 + 0.85 · 4 + 0.15 · 3 = 5.85 | n · (-2) = -5.85 n = 2.925 |

por lo que

3. la fórmula estequiométrica de la solución sólida será **AB_{0.85}M_{0.15}O_{2.925}**

4. la densidad de la solución sólida anterior (en kg/m³) manteniendo el tamaño de celda en el mismo valor que para el material cerámico puro será:

$$\rho = \frac{(Mw_A + 0.85Mw_B + 0.15Mw_M + 2.925Mw_O) \cdot \frac{1}{N_A \cdot 10^3}}{[2(r_{B^{4+}} + r_{O^{2-}})]^3} \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

La otra posibilidad para obtener una solución sólida consiste en la sustitución de un 15% de los iones A²⁺ (bien por M³⁺ o dejando vacantes), manteniendo constante el número de iones O²⁻ y B⁴⁺. Para mantener la neutralidad eléctrica en la solución sólida y como la carga total negativa debe permanecer constante, todos los iones A²⁺ sustituidos no pueden ser reemplazados por iones M³⁺ :

| | n° total cationes | n° total aniones | A ²⁺ | B ⁴⁺ | O ²⁻ | M ³⁺ | Cargas positivas | Cargas negativas |
|---------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|------------------|
| Material cerámico C | 2 | 3 | 1 | 1 | 3 | 0 | 1 · 2 + 1 · 4 = 6 | 3 · (-2) = -6 |
| Solución sólida | 1+0.85+n | 3 | 0.85 | 1 | 3 | n | 0.85 · 2 + 1 · 4 + n · 3 = 6 n = 0.10 | 3 · (-2) = -6 |

por lo que

5. la fórmula estequiométrica de la solución sólida será **A_{0.85}M_{0.10}BO₃**