

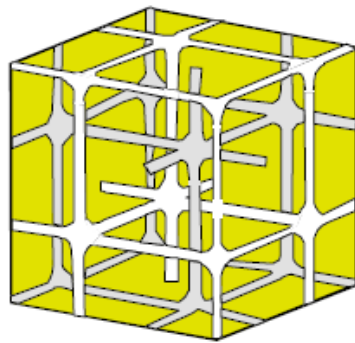
Nombre:

Número de matrícula:

- sólo una respuesta es correcta
- las respuestas incorrectas no restan puntos
- usar por favor bolígrafo, pluma o rotulador
- usar estas mismas hojas para hacer los cálculos
- 50 min, 0.5 puntos cada problema

Las soluciones aparecerán en AulaWeb dentro de los dos días hábiles siguientes a la finalización de la prueba.

1. Un modo sencillo y eficiente de fabricar materiales compuestos estructurados regularmente es a partir de copolímeros dibloque ...-AAAAAAAA-BBBBBBBB-... con bloques A y B incompatibles. Estos copolímeros tienden a formar espontáneamente un material compuesto regular periódico con dos fases o dominios químicamente distintos y separados. La figura muestra un fragmento de la morfología de uno de estos compuestos de isopreno (A) y óxido de etileno (B).



La fase en gris más oscuro corresponde a un dominio formado enteramente por A y el resto (gris claro y blanco) al dominio formado enteramente por B.

¿A qué clase pertenece la estructura de este material compuesto?

- ∞ / mm
- 23
- mmm
- $4 / mmm$
- 422
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol.: el material es del sistema cúbico; de hecho está formado por dos redes cúbicas primitivas interpenetradas. Pertenece a la clase de máxima simetría (holoedro) :

$m\bar{3}m$

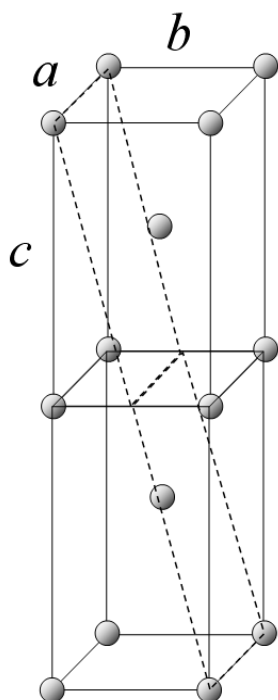


2. Calcular la densidad atómica superficial (átomos/m²) en los planos (0 2 1) de un material de estructura ortorrómbica I (centrada en el cuerpo) con parámetros de red $a = 1.31 \cdot 10^{-10}$ m, $b = 1.59 \cdot 10^{-10}$ m y $c = 2.89 \cdot 10^{-10}$ m.

- $5.556 \cdot 10^{19}$ átomos/m²
- 7.133×10^{20} átomos/m²
- 1.273×10^{19} átomos/m²
- 7.229×10^{19} átomos/m²
- 1.991×10^{18} átomos/m²
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol.:



La intersección de los planos de la forma indicada con las celdas unitarias son rectángulos de área:

$$\text{Área} = a \cdot \sqrt{b^2 + 4c^2} \quad \text{Área} = 7.853 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

También puede calcularse el área como el módulo del producto vectorial de los lados del rectángulo:

$$\text{lado}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{lado}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ 2c \end{pmatrix}$$

$$\sqrt{(\text{lado}_1 \times \text{lado}_2) \cdot (\text{lado}_1 \times \text{lado}_2)} = 7.853 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

Cada rectángulo contiene en promedio $n_{\text{átomos}} = 4 \cdot \frac{1}{4}$ átomo y

la densidad superficial es:

$$\frac{n_{\text{átomos}}}{\text{Área}} = 1.273 \times 10^{19} \text{ átomos/m}^2$$



3. Una espuma está formada por una matriz de poliuretano reticulado de densidad $\rho = 670 \text{ kg/m}^3$ en la que están dispersas burbujas de gas (de densidad despreciable frente a la del poliuretano). Suponiendo que las burbujas de gas son todas de igual tamaño y están empaquetadas al $f = 80\%$ de la máxima compacidad posible, determinar la densidad de la espuma.

- 440 kg/m^3
- 273 kg/m^3
- 82 kg/m^3
- 490 kg/m^3
- 157 kg/m^3
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol.: el empaquetamiento de esferas iguales de máxima compacidad tiene una fracción volumétrica de esferas de $\Phi_{\text{max}} = 0.74$. Por tanto, el volumen ocupado por la matriz de

poliuretano será $\Phi_p = 1 - \frac{f}{100} \cdot \Phi_{\text{max}}$ y la densidad de la espuma:

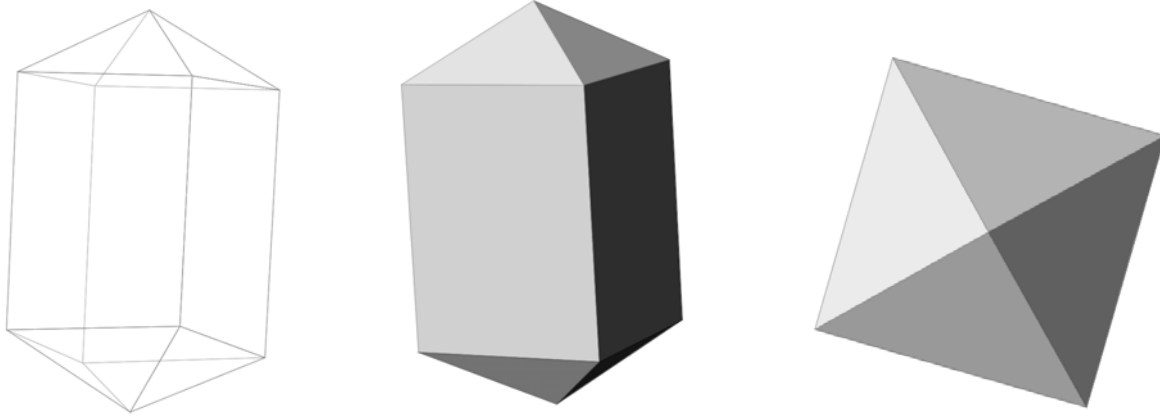
$$\rho_{\text{espuma}} = \rho \cdot \Phi_p$$

$$\rho_{\text{espuma}} = 273.36$$

$$\text{kg/m}^3$$



4. La brookita es una de las tres modificaciones (formas cristalinas) diferentes que puede adoptar el dióxido de titanio (TiO_2). Un monocristal de brookita, sin defectos y que contiene todos los elementos cristalográficos de simetría de la celda cristalina tiene la forma que se indica en las figuras.



De este material cerámico se conocen los valores de las siguientes conductividades eléctricas (referidas a los ejes convencionales):

$$\sigma_{11} = 5.31 \cdot 10^{-14} \text{ S/m} \quad \sigma_{33} = 1.12 \cdot 10^{-14} \text{ S/m}$$

Calcular la componente σ_{22} de la conductividad eléctrica en los ejes convencionales.

- $4.19 \times 10^{-14} \text{ S/m}$
- $2.10 \times 10^{-14} \text{ S/m}$
- $1.48 \times 10^{-14} \text{ S/m}$
- $8.38 \times 10^{-14} \text{ S/m}$
- $1.96 \times 10^{-14} \text{ S/m}$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol: la brookita es tetragonal y por tanto las conductividades en las direcciones convencionales 1 y 2 son idénticas:

$$\sigma_{22} = \sigma_{11} \quad \sigma_{22} = 5.31 \times 10^{-14} \text{ S/m}$$



5. Una fibra de nylon-6, de longitud L y de sección circular cilíndrica de radio R , medidos a la temperatura de procesado T_p , es estirada durante el procesado en caliente a lo largo de su eje de simetría. Los coeficientes de dilatación térmica α_{ij} expresados en los ejes convencionales son conocidos. Al enfriarse a temperatura ambiente T_a el volumen de la fibra será:

- $\pi R^2 L \cdot [1 + (2\alpha_{11} + \alpha_{33}) \cdot (T_a - T_p)]$
- $\pi R^2 L \cdot [1 + (\alpha_{11} + 2\alpha_{33}) \cdot (T_a - T_p)]$
- $\pi R^2 L \cdot [1 - (\alpha_{11} + 2\alpha_{33}) \cdot (T_a - T_p)]$
- $\pi R^2 L \cdot [1 - \alpha \cdot (T_a - T_p)]$
- $\pi R^2 L \cdot [1 + 3\alpha_{11} \cdot (T_a - T_p)]$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol.: una fibra orientada uniaxialmente tiene $\alpha_{11} = \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$. Por tanto el volumen final será:

$$\pi R^2 L \cdot [1 + (2\alpha_{11} + \alpha_{33}) \cdot (T_a - T_p)]$$



6. Para sintetizar un polímero reticulado, se hace reaccionar un monómero difuncional A de masa molecular $Mw_A = 972 \text{ kg/kmol}$ con un monómero trifuncional B, de masa molecular $Mw_B = 135 \text{ kg/kmol}$ en cantidades estequiométricas, sin exceso de ningún reactivo. En las reacciones de polimerización no se desprende ningún compuesto. Las densidades de los monómeros son $\rho_A = 708 \text{ kg/m}^3$ y $\rho_B = 616 \text{ kg/m}^3$. Suponiendo que la reacción tiene lugar en condiciones de mezcla ideal (lineal) de volúmenes, calcular cuántos kg del monómero A se necesitan para sintetizar $m_{\text{tot}} = 1000 \text{ kg}$ de polímero reticulado.

- 452.4 kg de A
- 231.6 kg de A
- 664.4 kg de A
- 915.3 kg de A
- 759.4 kg de A
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol.: por su funcionalidad, A y B deben reaccionar en proporciones molares 3:2. Por tanto las fracciones másicas de los residuos monoméricos de A y B (cuyas masas moleculares son iguales a las de los monómeros) en el polímero son:

$$x_A = \frac{3Mw_A}{3Mw_A + 2Mw_B} \quad x_B = 1 - x_A \quad x_A = 0.915 \quad x_B = 0.085$$

y las cantidades necesarias de monómeros son entonces:

$$m_A = m_{\text{tot}} \cdot x_A \quad m_A = 915.3 \quad \text{kg}$$

$$m_B = m_{\text{tot}} - m_A \quad m_B = 84.7 \quad \text{kg}$$



7. En el moldeo en barbotina de una pieza esférica de material cerámico se parte de una suspensión que contiene una fracción másica $x_C = 0.85$ de polvo cerámico de densidad $\rho_C = 4502 \text{ kg/m}^3$ y el resto agua $\rho_A = 998 \text{ kg/m}^3$. Después del drenado del molde, del secado de la pieza y del sinterizado en el horno el contenido de agua se reduce a cero. Calcular qué reducción porcentual sufre el tamaño (diámetro) de la pieza esférica durante el proceso completo de moldeo, es decir, desde que se llena el molde con la barbotina hasta que se termina la sinterización.

- 12.9 % de reducción
- 34.9% de reducción
- 7.9 % de reducción
- 17.7 % de reducción
- 22.6 % de reducción
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol: en el proceso (pág. 338-339 del texto) el contenido en agua pasa del $1 - x_C = 0.15$ a 0

(fracción másica). El volumen inicial de la pieza es proporcional a $\frac{x_C}{\rho_C} + \frac{x_A}{\rho_A}$. El volumen final

es proporcional a $\frac{x_C}{\rho_C}$. Por tanto la reducción en el diámetro de la pieza será:

$$r = 1 - \left(\frac{\frac{x_C}{\rho_C}}{\frac{x_C}{\rho_C} + \frac{1 - x_C}{\rho_A}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$100r = 17.7 \quad \% \text{ de reducción}$$



8. El sulfuro de polifenileno es un polímero de ingeniería muy resistente al ataque químico y a la degradación medioambiental. La única vía práctica de eliminación de restos de sulfuro de polifenileno es la incineración (combustión), pese a que se produce dióxido de azufre. Determinar la cantidad (en kg) de SO_2 producida por la combustión de cada kg de sulfuro de polifenileno.

- 0.623 kg de SO_2 por cada kg de sulfuro de polifenileno
- 0.483 kg de SO_2 por cada kg de sulfuro de polifenileno
- 0.562 kg de SO_2 por cada kg de sulfuro de polifenileno
- 0.245 kg de SO_2 por cada kg de sulfuro de polifenileno
- 0.701 kg de SO_2 por cada kg de sulfuro de polifenileno
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

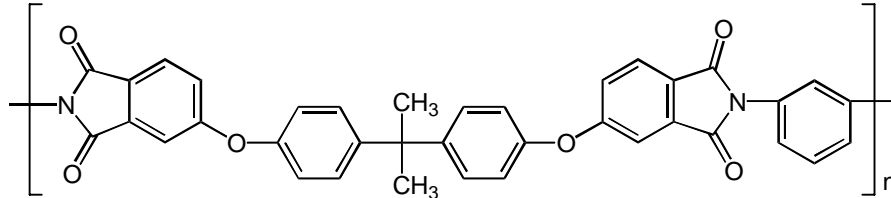


Sol: el sulfuro de polifenileno es un termoplástico de ingeniería con una UER de fórmula $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ (p. 204-205 del texto). Durante la combustión se produce un kmol de SO_2 por cada kmol de UER. Las masas moleculares del sulfuro de polifenileno y del SO_2 son $M_{w_p} = 6 \cdot 12 + 4 + 32$ y $M_{w_S} = 32 + 2 \cdot 16$ respectivamente. Por tanto, a partir de un kg de sulfuro de polifenileno se producirán por combustión $\frac{1}{M_{w_p}} \cdot M_{w_S} = 0.593$ kg de SO_2 .

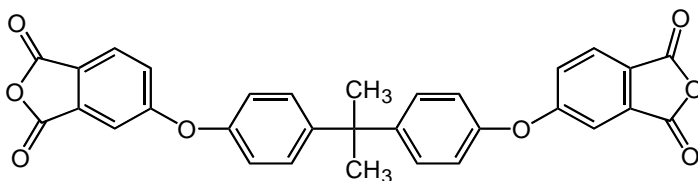
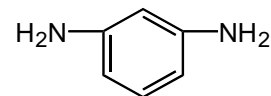


Problema 1

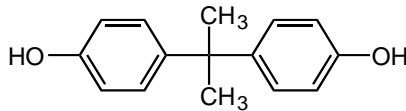
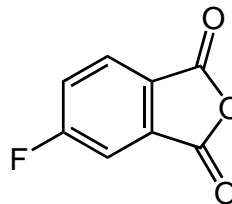
Una de las síntesis más habituales de poliimidas es la condensación de un dianhidrido y una diamina aromática. De este tipo es la reacción que conduce a la preparación de la polieterimida (**P**) que comercializa General Electric bajo la marca Ultem:



y que tiene lugar por la reacción del dianhidrido (**A**) y de la diamina (**B**):

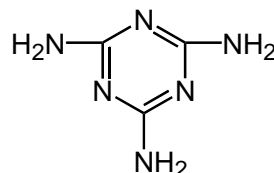
**A****B**

Si en la producción del polímero se utilizan como materias primas además de la diamina (**B**), el bisfenol (**C**) y el anhídrido (**D**):

**C****D**

y se hacen las siguientes especificaciones:

- se trata de un proceso en dos etapas
- en una primera etapa se obtiene **A** por reacción en cantidades estequiométricas de **C** y **D**
- en la segunda etapa se produce el polímero **P**, siendo la relación molar de **A** a **B** también estequiométrica
- Determinar:
 1. las cantidades (en kg) de **B**, **C** y **D** necesarias para producir $m_P = 1$ kg de polímero,
 2. las cantidades (en kg) de subproductos de bajo peso molecular que se producen en la reacción de obtención de **A** (primera etapa) y/o en la reacción de polimerización (segunda etapa),
 3. si para obtener una poliimida termoestable se sustituye la diamina **B** por la melamina **E**,

**E**

y se condensa con el mismo anhídrido **A**, ¿cuál sería la estructura del polímero reticulado resultante?

(3 puntos, 50 minutos)



Solución: $M_{wO} = 16.00$, $M_{wH} = 1.01$, $M_{wCarb} = 12.01$, $M_{wF} = 19.0$, $M_{wN} = 14.0$

$M_{wA} = 31M_{wCarb} + 8M_{wO} + 20M_{wH}$	$M_{wA} = 520.51$	kg/kmol A
$M_{wB} = 6M_{wCarb} + 2M_{wN} + 8M_{wH}$	$M_{wB} = 108.14$	kg/kmol B
$M_{wC} = 15M_{wCarb} + 2M_{wO} + 16M_{wH}$	$M_{wC} = 228.31$	kg/kmol C
$M_{wD} = 8M_{wCarb} + 3M_{wO} + 3M_{wH} + M_{wF}$	$M_{wD} = 166.11$	kg/kmol D
$M_{wE} = 3M_{wCarb} + 6M_{wN} + 6M_{wH}$	$M_{wE} = 126.09$	kg/kmol E
$M_{wP} = 37M_{wCarb} + 6M_{wO} + 2M_{wN} + 24M_{wH}$	$M_{wP} = 592.61$	kg/kmol P
$M_{wHF} = M_{wH} + M_{wF}$	$M_{wHF} = 20.01$	kg/kmol HF
$M_{wH_2O} = 2M_{wH} + M_{wO}$	$M_{wH_2O} = 18.02$	kg/kmol H ₂ O

En la primera etapa reaccionan dos moléculas de D con una de C para dar una molécula de A y dos de fluoruro de hidrógeno HF. Por tanto, para obtener un kmol de A se requieren dos kmol de D y un kmol de C.

En la segunda etapa, polimerización, se obtiene una UER de P a partir de una molécula de A y una molécula de B y se desprenden dos moléculas de agua.

La reacción total se puede escribir como $C + 2D + B \rightarrow P + 2HF + 2H_2O$, con lo cual, para obtener la cantidad indicada de P se necesitan:

$$m_C = m_P \cdot \frac{M_{wC}}{M_{wP}} \quad m_C = 0.385 \quad \text{kg de C/kg de P}$$

$$m_D = m_P \cdot \frac{2M_{wD}}{M_{wP}} \quad m_D = 0.561 \quad \text{kg de D/kg de P}$$

$$m_B = m_P \cdot \frac{M_{wB}}{M_{wP}} \quad m_B = 0.182 \quad \text{kg de B/kg de P}$$

Las cantidades de HF y de H₂O que se producen son:

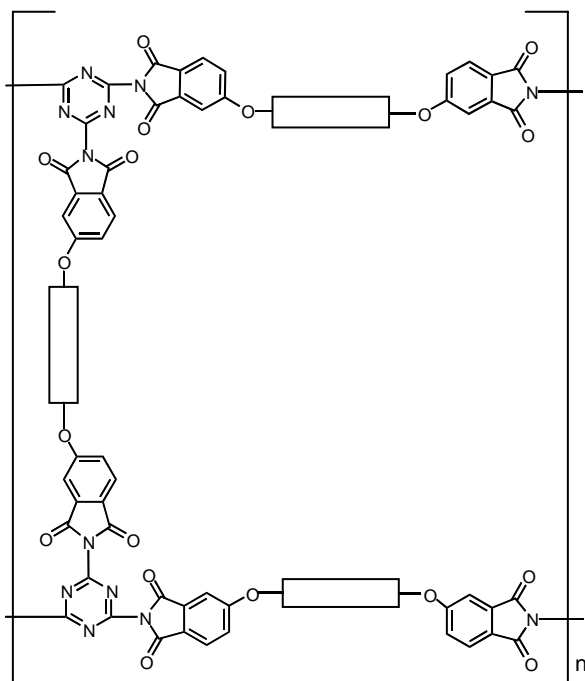
$$m_{HF} = 2m_P \cdot \frac{M_{wHF}}{M_{wP}} \quad m_{HF} = 0.068 \quad \text{kg de HF/kg de P}$$

$$m_{H_2O} = 2m_P \cdot \frac{M_{wH_2O}}{M_{wP}} \quad m_{H_2O} = 0.061 \quad \text{kg de H}_2\text{O/kg de P}$$

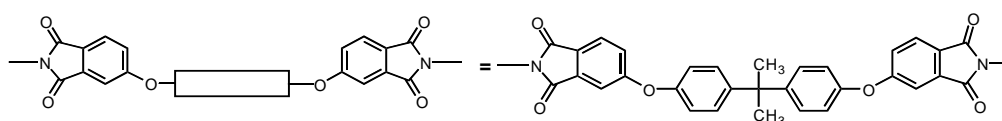
Se verifica el balance global de materia:

$$m_C + m_D + m_B - m_{HF} - m_{H_2O} - m_P = 0$$

La estructura reticulada del apartado 3 puede obtenerse a partir de la siguiente UER:



donde el rectángulo significa:



Problema 2

Se desea obtener un clinker de cemento Portland (P) cuya composición, expresada en fracciones másicas de CaO (**A**), Al_2O_3 (**B**) y SiO_2 (**C**) debe ser $x_{P_A} = 0.55$, $x_{P_B} = 0.18$, $x_{P_C} = 1 - x_{P_A} - x_{P_B}$.

Las materias primas de las que se dispone para alimentar el horno de calcinación son carbonato cálcico (caliza) CaCO_3 (**D**) que por descomposición térmica en el horno $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ produce CaO, y dos arcillas: montmorillonita $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**E**) y caolinita $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**F**), que en el horno pierden completamente el agua estructural.

Determinar qué cantidades (kg) de las materias primas D, E y F son necesarias para obtener 1 kg de P.

(Este problema puede resolverse bien analíticamente o bien con ayuda de un diagrama triangular. En caso de usar el diagrama triangular, entregadlo por favor junto con el resto de las hojas y poned nombre y n° de matrícula claramente en el mismo).

(3 puntos, 50 minutos)



Solución: $Mw_{Si} = 28.09$ $Mw_O = 16.00$ $Mw_{Ca} = 40.08$ $Mw_{Al} = 26.98$ $Mw_H = 1.01$ $Mw_{Carb} = 12.01$

$$Mw_A = Mw_{Ca} + Mw_O$$

$$Mw_B = 2Mw_{Al} + 3Mw_O$$

$$Mw_C = Mw_{Si} + 2Mw_O$$

$$Mw_A = 56.08 \text{ kg/kmol A}$$

$$Mw_B = 101.96 \text{ kg/kmol B}$$

$$Mw_C = 60.09 \text{ kg/kmol C}$$

$$Mw_D = Mw_{Ca} + 3Mw_O + Mw_{Carb}$$

$$Mw_{Agua} = 2Mw_H + Mw_O$$

$$Mw_{CO_2} = Mw_{Carb} + 2Mw_O$$

$$Mw_D = 100.09 \text{ kg/kmol D}$$

$$Mw_{Agua} = 18.02 \text{ kg/kmol Agua}$$

$$Mw_{CO_2} = 44.01 \text{ kg/kmol CO}_2$$

$$Mw_E = 4Mw_C + Mw_B + Mw_{Agua}$$

$$Mw_F = 2Mw_C + Mw_B + 2Mw_{Agua}$$

$$Mw_E = 360.34 \text{ kg/kmol E}$$

$$Mw_F = 258.18 \text{ kg/kmol F}$$

1ª variante (analítica):

La especificación dada (composición de P) es equivalente a tres ecuaciones lineales que representan la conservación de calcio, aluminio y silicio. Si las cantidades necesarias (en kg) de D, E y F para obtener un kg de P son x_D , x_E y x_F , tienen que cumplirse los siguientes balances:



Balance de Ca: $x_D \cdot \frac{Mw_{Ca}}{Mw_D} = x_{PA} \cdot \frac{Mw_{Ca}}{Mw_A}$

Balance de Al: $x_E \cdot \frac{2Mw_{Al}}{Mw_E} + x_F \cdot \frac{2Mw_{Al}}{Mw_F} = x_{PB} \cdot \frac{2Mw_{Al}}{Mw_B}$

Balance de Si: $x_E \cdot \frac{4Mw_{Si}}{Mw_E} + x_F \cdot \frac{2 \cdot Mw_{Si}}{Mw_F} = x_{PC} \cdot \frac{Mw_{Si}}{Mw_C}$



cuya solución es:

$$x_D = 0.982 \quad \text{kg de D / kg de P}$$

$$x_E = 0.173 \quad \text{kg de E / kg de P}$$

$$x_F = 0.332 \quad \text{kg de F / kg de P}$$

La solución debe verificar automáticamente conservación del oxígeno:

- Oxígeno en la alimentación (descontando el CO_2 y el H_2O que se eliminan en el horno):

$$x_D \cdot \frac{M_{wO}}{M_{wD}} + x_E \cdot \frac{11M_{wO}}{M_{wE}} + x_F \cdot \frac{7M_{wO}}{M_{wF}} = 0.385$$

- Oxígeno en el producto:

$$x_{PA} \cdot \frac{M_{wO}}{M_{wA}} + x_{PB} \cdot \frac{3M_{wO}}{M_{wB}} + x_{PC} \cdot \frac{2M_{wO}}{M_{wC}} = 0.385$$

El hidrógeno y el carbono se pierden enteramente en la calcinación y no aparecen en el producto. El balance total de masa también debe verificarse automáticamente:

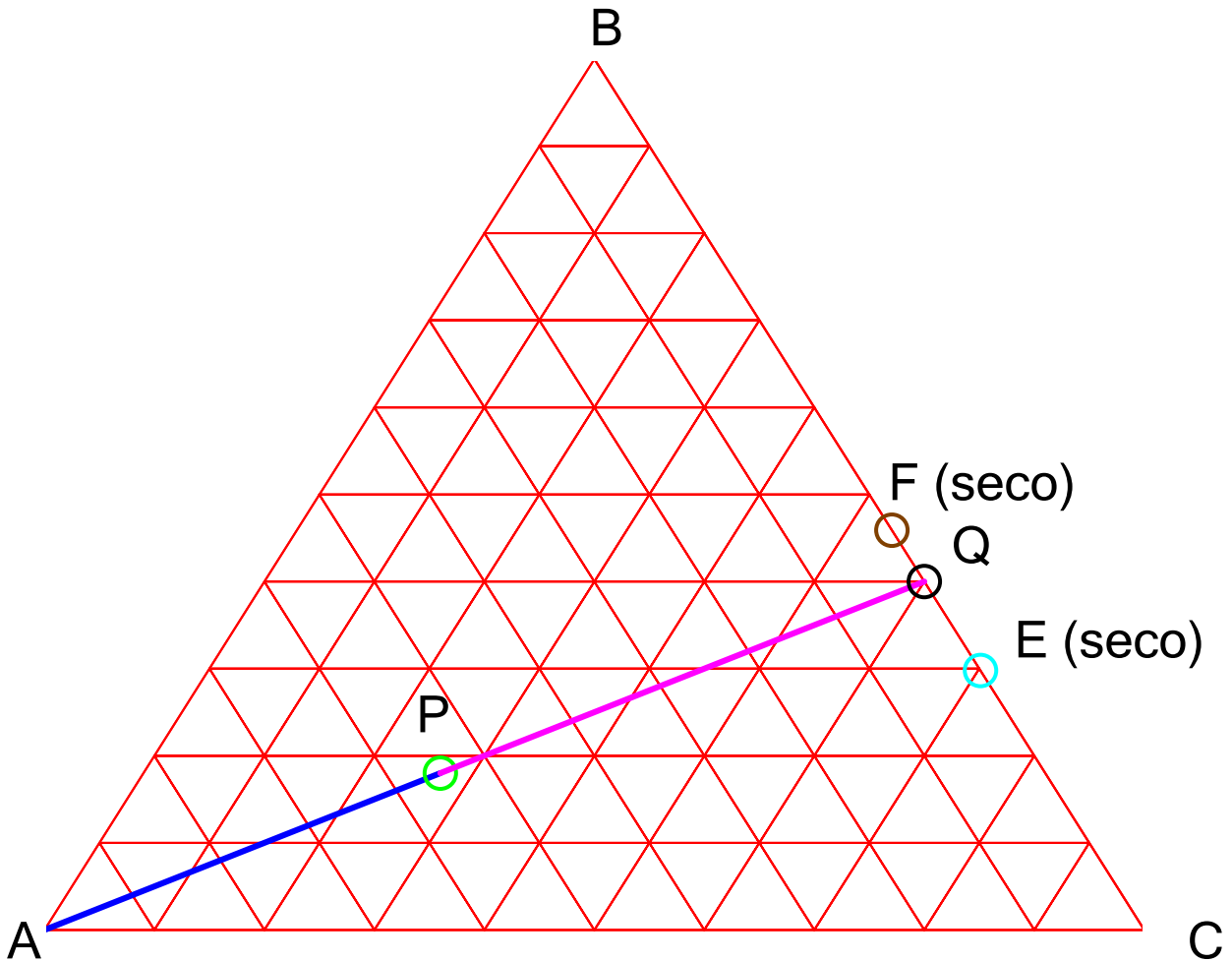
- Alimentación total al horno:

$$x_D + x_E + x_F = 1.487 \quad \text{kg / kg de P}$$

- clinker (P) más CO_2 y H_2O que se eliminan en la calcinación:

$$1 + x_D \cdot \frac{M_{wCO2}}{M_{wD}} + x_E \cdot \frac{M_{wAgua}}{M_{wE}} + x_F \cdot \frac{2M_{wAgua}}{M_{wF}} = 1.487 \quad \text{kg / kg de P}$$

2ª variante (gráfica): puesto que la única fuente de calcio es A, el producto P se obtendrá de mezclar A puro con una mezcla "Q" de B y C. Es decir, podemos separar gráficamente P en A y Q.



Del diagrama se lee la composición del punto Q y por la regla de la palanca las cantidades necesarias de Q y A para obtener un kg de P:

$$\begin{aligned} x_{QA} &= 0 \\ x_{QB} &= 0.400 \\ x_{QC} &= 1 - x_{QA} - x_{QB} \\ x_{QC} &= 0.6 \end{aligned}$$

$$A = 0.55 \text{ kg de A / kg de P} \quad Q = 0.45 \text{ kg de Q / kg de P}$$

Y por tanto la cantidad de D necesaria es:

$$x_D = A \cdot \frac{M_{wD}}{M_{wA}}$$

$$x_D = 0.982 \text{ kg de D / kg de P}$$

En segundo lugar se determinan gráficamente las cantidades de E seco y F seco que hay que mezclar para obtener Q, es decir, se separa Q en E y F secos. De la regla de la palanca se obtiene que las cantidades necesarias de E y F secos son:

$$E = 0.165 \quad \text{kg de E seco / kg de P} \quad F = 0.285 \quad \text{kg de E seco / kg de P}$$

Y por tanto las cantidades de E y F (con agua estructural) son:

$$x_E = E \cdot \frac{M_{wE}}{M_{wB} + 4M_{wC}} \quad x_F = F \cdot \frac{M_{wF}}{M_{wB} + 2M_{wC}}$$

$$x_E = 0.173 \quad \text{kg de E / kg de P} \quad x_F = 0.332 \quad \text{kg de F / kg de P}$$

