

Nombre y apellidos:

Número de matrícula:

- sólo puntuarán las respuestas con un razonamiento matemático, gráfico, etc.
- sólo se calificarán los problemas en los que se haya marcado una respuesta. Si la opción elegida es "ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es:", la respuesta debe aparecer sobre la línea de puntos inmediatamente a continuación.
- 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
- 80 min, 0.5 puntos cada problema

Las soluciones aparecerán en AulaWeb dentro de dos días.

Las preactas se publicarán no más tarde del día 11 de junio y la revisión de examen será el 13 de junio a las 13:00 en la sala R3.



1. Un copolímero de propileno y 1-hexeno tiene una arquitectura molecular con  $n = 10$  ramas de cuatro carbonos ( $-C_4H_9$ ) cada una, por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal. Determinar qué masas (kg) de propileno y de 1-hexeno son necesarias para obtener 1 tonelada de copolímero (los dos monómeros se consumen totalmente en la copolimerización).

- 538.5 kg de propileno y 461.5 kg de 1-hexeno
- 666.7 kg de propileno y 333.3 kg de 1-hexeno
- 428.6 kg de propileno y 571.4 kg de 1-hexeno
- 369.9 kg de propileno y 630.1 kg de 1-hexeno
- 470.6 kg de propileno y 529.4 kg de 1-hexeno
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es: .....



**Sol.: según el enunciado el copolímero tiene, por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal,  $n = 10$  ramas  $C_4H_9$ , es decir,  $n = 10$  residuos de 1-hexeno que proporcionan**

**$2 \cdot n = 20$  carbonos. Los  $(100 - 2n) = 80$  carbonos restantes los proporcionarán**

**$\frac{(100 - 2n)}{2} = 40$  residuos de propileno.**

**En 1 kmol de UER del copolímero (que contiene 100 átomos de carbono) habrá 40 kmol del residuo monomérico del propileno y 10 kmol del residuo monomérico del 1-hexeno. Las masas moleculares y las fracciones másicas de cada monómero en el copolímero son:**

$$M_{wP} = 42 \quad \text{kg/kmol} \quad M_{wH} = 84 \quad \text{kg/kmol}$$

$$X_P = \frac{\frac{100 - 2n}{2} \cdot M_{WP}}{\frac{100 - 2n}{2} \cdot M_{WP} + n \cdot M_{WH}} \quad X_P = 0.667$$

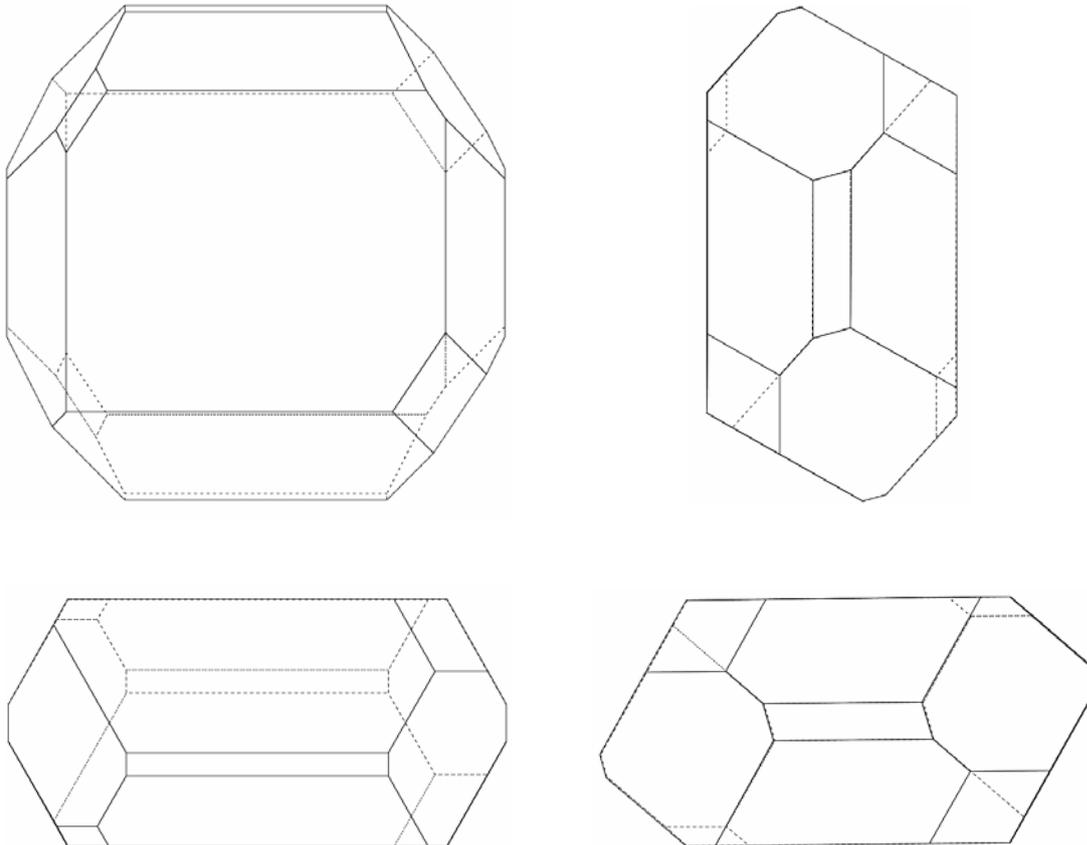
$$X_H = 1 - X_P \quad X_H = 0.333$$

Con lo cual para producir una tonelada de copolímero se necesitan:

$1000 \cdot X_P = 666.7$  kg de propileno y  $1000 \cdot X_H = 333.3$  kg de 1-hexeno



2. La figura muestra un monocristal eumórfico de un mineral. ¿A qué clase cristalográfica pertenece el mineral?



- $2m$
- $m$
- $222$
- $4$
- $4mm$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es: .....



**Sol.: sólo hay un eje de rotación binario perpendicular al papel en las dos figuras de la derecha.  
La clase es:**

**2**



3. De un material de la clase 3 se conocen las siguientes complianzas elásticas (todas en  $\text{Pa}^{-1}$ ):

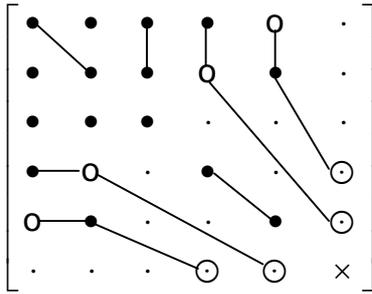
$$s_{1111} = 2.2 \times 10^{-8} \quad s_{3333} = 8.9 \times 10^{-9} \quad s_{1122} = -2.3 \times 10^{-9} \quad s_{1133} = -4.4 \times 10^{-9}$$
$$s_{2222} = 4.1 \times 10^{-8} \quad s_{2213} = 5.7 \times 10^{-8} \quad s_{2323} = 3.1 \times 10^{-9}$$

Determinar la complianza  $s_{1213}$  en las mismas unidades.

- $8.2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
- $5.7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
- $-8.1 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
- $2.05 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
- $-4.1 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es: .....



**Sol.: la matriz de complianzas para la clase 3 tiene la siguiente estructura (es simétrica):**



**En notación de Voigt:**

$$s_{14} = s_{41}$$

$$s_{24} = s_{42} = -s_{14}$$

$$s_{56} = s_{65} = 2s_{14}$$

**y en notación tensorial:**

$$2s_{1123} = 2s_{1132} = 2s_{2311} = 2s_{3211} = s_{14}$$

$$2s_{2223} = 2s_{2322} = -2s_{1123} \Rightarrow s_{2223} = -s_{1123}$$

$$4s_{1312} = 4s_{1213} = 4s_{1123} \Rightarrow s_{1312} = s_{1213} = s_{1123} = -s_{2223}$$

**la complianza pedida es:**

$$s_{1213} = -s_{2223}$$

$$s_{1213} = -4.1 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$



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

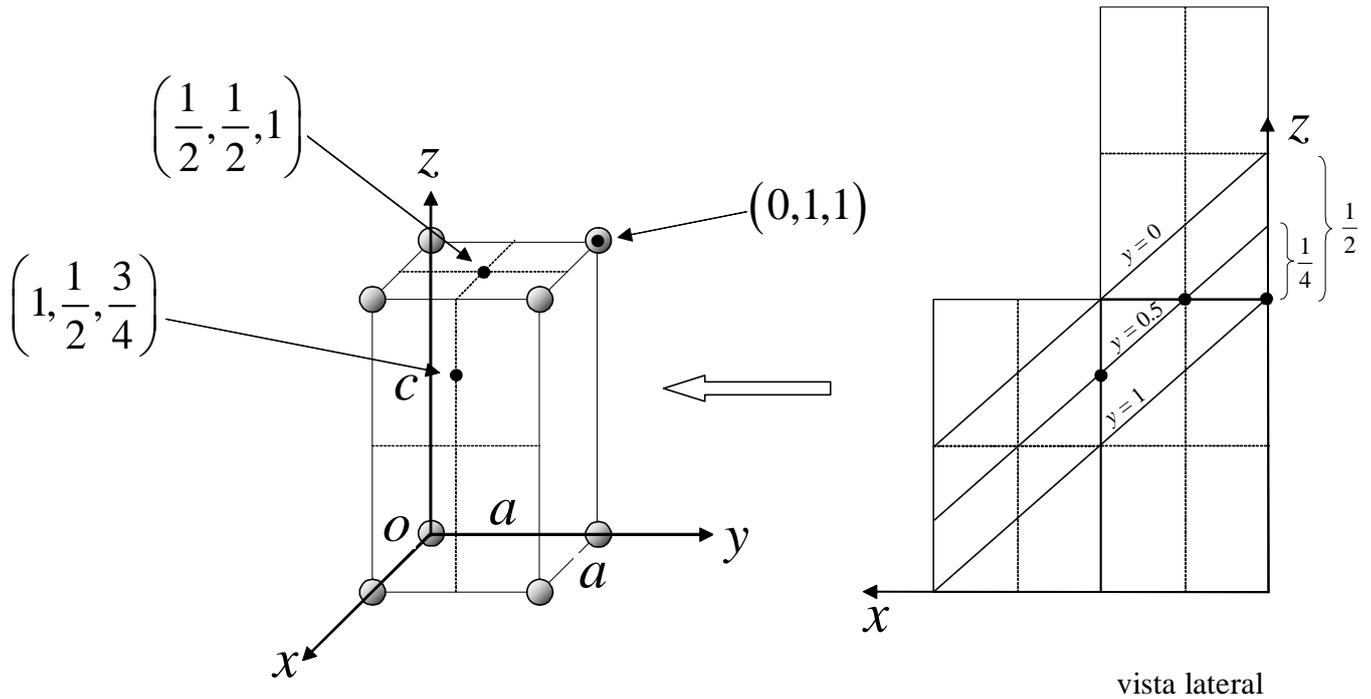
$$\left(1, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right), (0,1,1) \text{ y } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right)$$

Sugerencia: colocar los puntos de coordenadas dadas en una celda tetragonal P y cambiar la posición del origen de coordenadas, si se desea (siempre en una posición atómica de un cristal tetragonal), para colocarlo más próximo al plano cuyos índices hay que calcular.

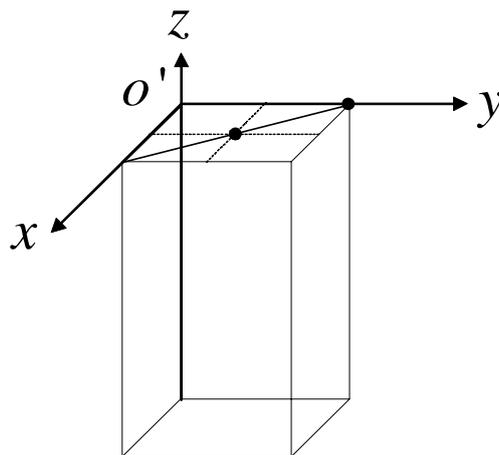
- (3 3 2)
- (2 2 3)
- (1 1 2)
- (2 1 1)
- (2 2 1)
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es: .....



**Sol.:** se dibuja una celda tetragonal (red primitiva P con un átomo esférico en cada punto de red), se coloca un origen *o*, los ejes, y a continuación se sitúan los puntos cuyas coordenadas se dan en el enunciado. En la vista lateral se muestran los cortes del plano buscado con los planos  $y = 1$ ,  $y = 0.5$ ,  $y = 0$ , y la posición de los tres puntos.



Es conveniente cambiar la posición del origen a una posición atómica más cercana: por ejemplo el punto  $o'$  de la siguiente figura:



$x$	$y$	$z$	
1	1	$\frac{1}{2}$	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <span style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</span> intersecciones                             </div>
1	1	2	

El plano buscado es:  $(112)$

▣ \_\_\_\_\_

▣ diag. triang. \_\_\_\_\_

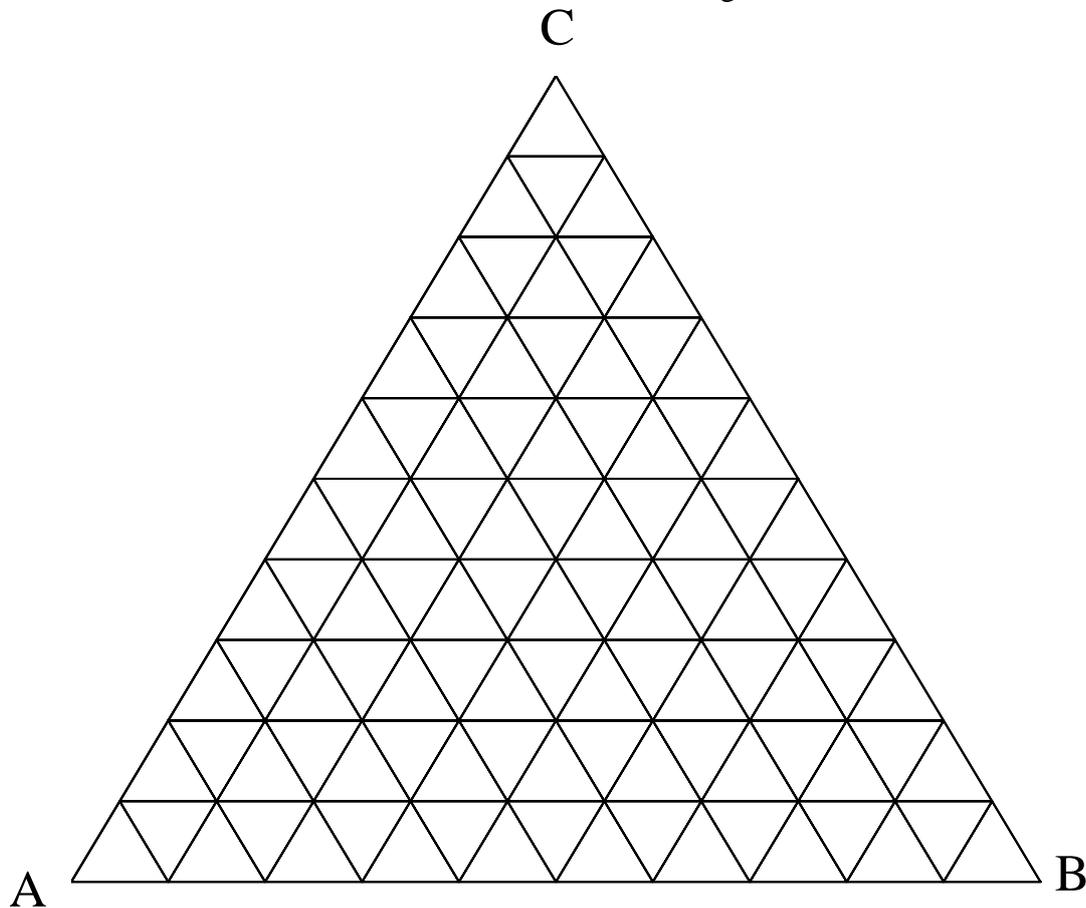
▣ \_\_\_\_\_

5. Un cemento aluminoso P se obtiene calcinando una mezcla de caliza (100%  $\text{CaCO}_3$ ) y de mineral de alúmina M. Este mineral M contiene, además de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B), impurezas de sílice  $\text{SiO}_2$  (C) con una fracción másica  $X_{M_C} = 0.15$ . En el horno de calcinación la caliza se descompone, para dar  $\text{CaO}$  (A), según:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$ .

Este cemento se aplica con agua y, tras las reacciones de fraguado, se obtiene una mezcla de dos sales: sal de tobermorita  $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (T) y aluminato cálcico octohidrato  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (L).

Determinar la composición másica del cemento aluminoso en %CaO (A), % $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) y % $\text{SiO}_2$  (C).

Masas atómicas: C: 12, O: 16, H:1, Ca: 40, Al: 27, Si: 28 kg/kmol.



- 40.4 % A, 50.7 % B, 8.9 % C
- 43.2 % A, 42.6 % B, 14.6 % C
- 45.9 % A, 35.2 % B, 19 % C
- 48.2 % A, 28.5 % B, 23.3 % C
- 50.4 % A, 22.3 % B, 27.3 % C
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es: .....

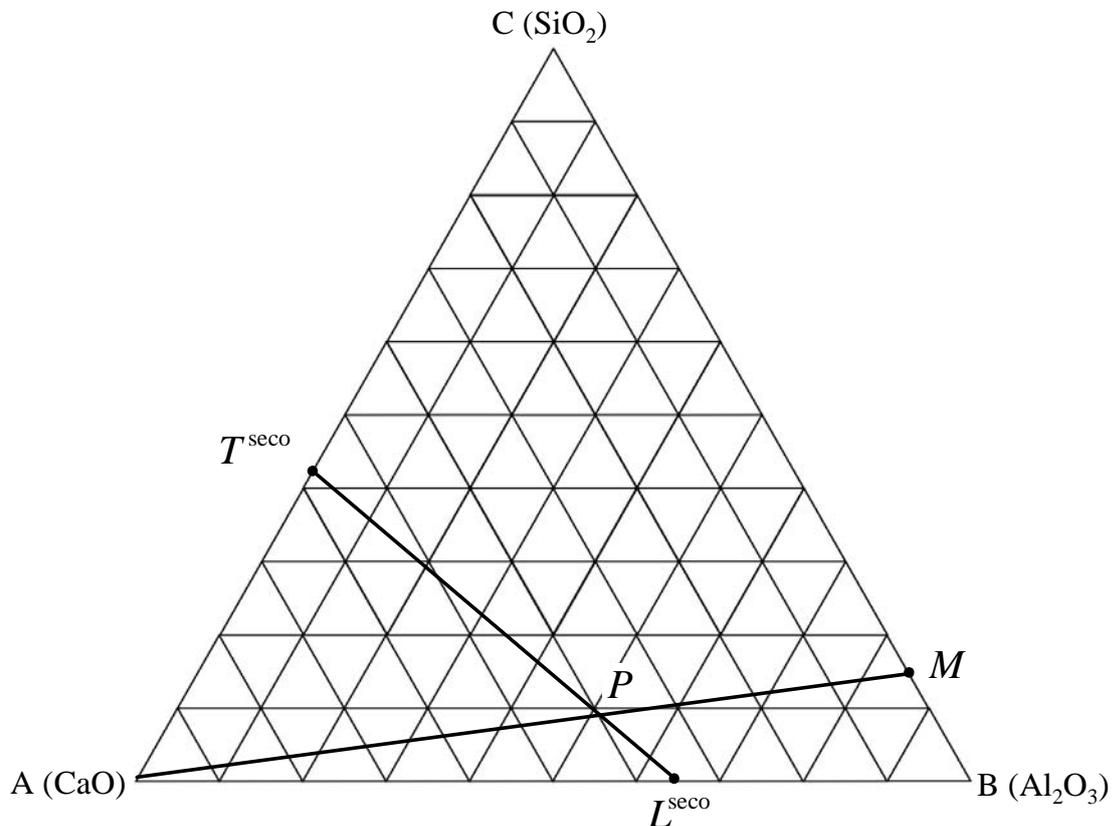


**Sol.: la solución gráfica es muy sencilla haciendo los cálculos en base seca y en fracciones másicas de A, B y C. Primero se calculan las masas moleculares de los tres componentes A, B y C y las fracciones másicas de cada componente en las sales de fraguado T<sup>seco</sup> y L<sup>seco</sup>:**

$$M_{wA} = 56 \quad M_{wB} = 102 \quad M_{wC} = 60 \quad \text{kg/kmol}$$

$$X_{T^{seco}C} = \frac{2M_{wC}}{2M_{wC} + 3 \cdot M_{wA}} \quad X_{T^{seco}C} = 0.417 \quad X_{L^{seco}B} = \frac{M_{wB}}{M_{wB} + M_{wA}} \quad X_{L^{seco}B} = 0.646$$

Se sitúan en el diagrama las composiciones de M (dato), T<sup>seco</sup> y L<sup>seco</sup>. Las líneas A-M y T<sup>seco</sup>-L<sup>seco</sup> tienen un punto de intersección que es la composición de P buscada, es decir:



y leyendo la composición resulta aprox.:

$$X_A = 40 \%$$

$$X_B = 51 \%$$

$$X_C = 9 \%$$

Analíticamente se plantean las siguientes ecuaciones, trabajando en base seca:

$$X_A + X_B + X_C = 1$$

$$X_{T^{seco}} + X_{L^{seco}} = 1$$

De la alimentación al horno, sólo el mineral M proporciona alúmina (B) y sílice (C):

$$X_A + X_M = 1$$

$$X_B = (1 - X_{M_C}) \cdot X_M$$

$$X_C = X_{M_C} \cdot X_M$$

Tras el fraguado toda la alúmina (B) que hay en P irá a L<sup>seco</sup> y toda la sílice (C) irá a T<sup>seco</sup>, mientras que la cal (A) se reparte entre ambos; matemáticamente se plantea:

$$X_B = X_{L^{seco}B} \cdot X_{L^{seco}}$$

$$X_C = X_{T^{seco}C} \cdot X_{T^{seco}}$$

Igualando y resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$X_{L\text{seco}} = \frac{X_{T\text{seco}C}}{X_{T\text{seco}C} + X_{L\text{seco}B} \cdot \frac{X_{M_C}}{1 - X_{M_C}}} \quad X_{L\text{seco}} = 0.785$$

$$X_{T\text{seco}} = 1 - X_{L\text{seco}}$$

resulta, en fracciones másicas, una composición de P:

$$X_{T\text{seco}} = 0.215$$

$X_B = X_{L\text{seco}B} \cdot X_{L\text{seco}}$	$X_B = 0.507$
$X_C = X_{T\text{seco}C} \cdot X_{T\text{seco}}$	$X_C = 0.089$
$X_A = 1 - X_B - X_C$	$X_A = 0.404$

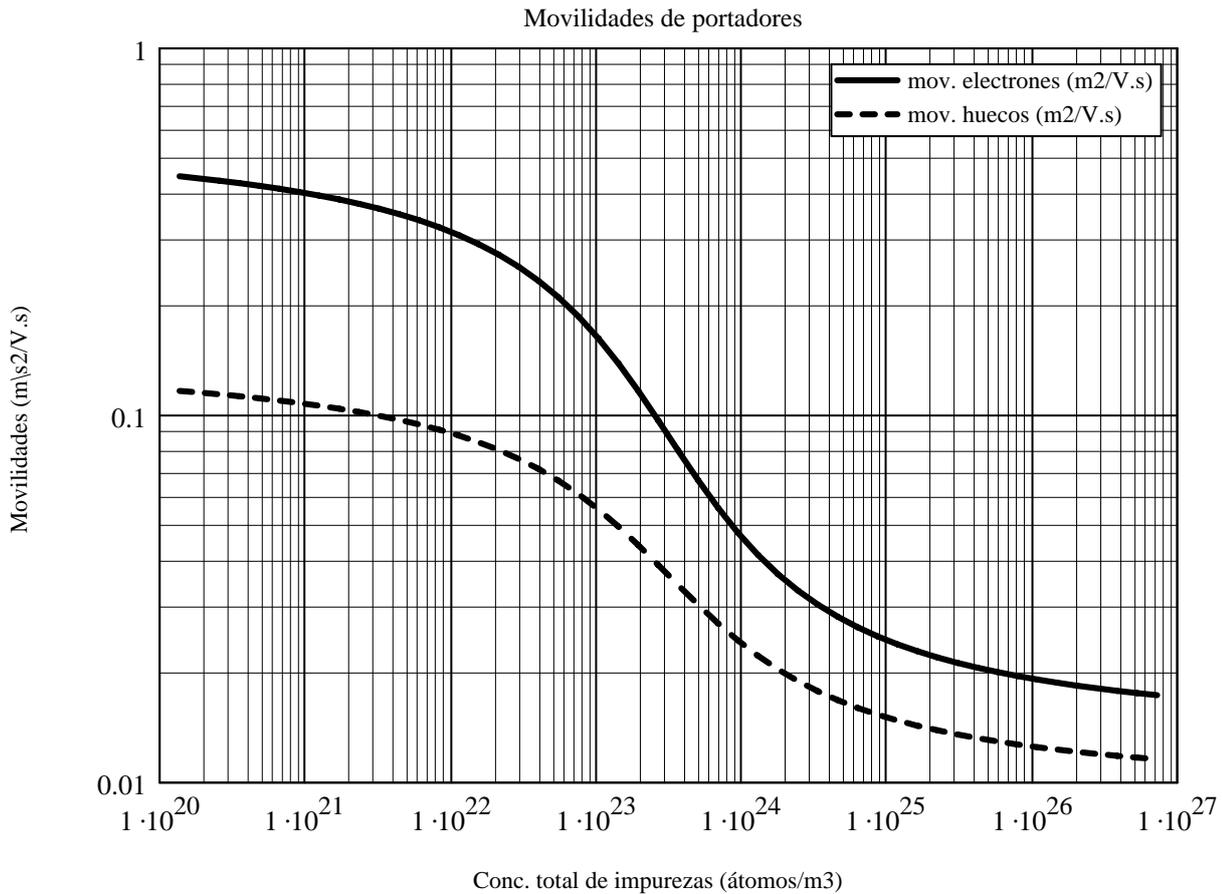


6. Un semiconductor del grupo IV A se dopa con bismuto, elemento del grupo V A, con una concentración de  $N_V = 1.3 \times 10^{22}$  átomos de bismuto/ $m^3$ , y con indio, del grupo III A, con una concentración de  $N_{III} = 2.87 \times 10^{23}$  átomos de indio/ $m^3$ . A 300K la concentración de portadores del semiconductor intrínseco es  $n_i = 2 \cdot 10^{16}$  port./ $m^3$  y las movilidades de portadores se determinan usando las curvas de la figura.

Determinar la resistividad eléctrica ( $\Omega m$ ) del semiconductor dopado a 300 K, suponiendo ionización total de los dopantes. Indicar claramente cómo se hallan las movilidades; no es válido hacer la lectura a ojo.

- $4.01 \cdot 10^3 \Omega m$
- $2.51 \cdot 10^{-4} \Omega m$
- $6.08 \cdot 10^{-4} \Omega m$
- $1.64 \cdot 10^3 \Omega m$
- $2.38 \cdot 10^{-4} \Omega m$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:





**Sol.:** la concentración del dopante aceptador de electrones (que genera 1 hueco o falta de electrón por cada átomo de dopante) es mayor que la del dopante donador (que proporciona 1 electrón por cada átomo); el semiconductor es extrínseco tipo *p* y la concentración de portadores mayoritarios es:

$$p_p = N_{III} - N_V \quad p_p = 2.74 \times 10^{23} \text{ huecos positivos/m}^3$$

La conductividad eléctrica del semiconductor extrínseco tipo *p* se calcula mediante:

$$\sigma_{ext\_p} = 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot p_p \cdot \text{mov\_p}(N_{III} + N_V) \quad \text{S/m}$$

y la movilidad de los huecos se lee en la figura entrando con la concentración total de impurezas

$$N_{III} + N_V = 3 \times 10^{23} \text{ at/m}^3 \quad \text{mov\_p}(N_{III} + N_V) = 0.038 \text{ m}^2/\text{V s}$$

La resistividad eléctrica es la inversa de la conductividad, luego el valor pedido es:

$$\frac{1}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot p_p \cdot \text{mov\_p}(N_{III} + N_V)} = 6.079 \times 10^{-4} \quad \Omega \text{ m}$$



7. Un polímero se procesa mediante extrusión soplado. En operación estacionaria el campo de velocidad válido en todos los puntos del fluido está dado por:

$$v_1(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{2} \dot{\epsilon} x_1$$

$$v_2(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{2} \dot{\epsilon} x_2$$

$$v_3(x_1, x_2, x_3) = -\dot{\epsilon} x_3$$

con  $\epsilon_{\text{punto}} = 23 \text{ s}^{-1}$ , y referido a un sistema de coordenadas cartesiano con los siguientes ejes:

- eje 3 en la dirección radial y
- ejes 1 y 2 tangenciales a la superficie del polímero, y perpendiculares entre sí y al eje 3.

La viscosidad del polímero fundido a la temperatura de procesado se considera constante,  $\eta = 1.4 \times 10^4$  Pa s. El fluido se comporta como newtoniano:

$$\underline{\underline{\tau}} = -\eta \underline{\underline{\dot{\gamma}}}$$

Calcular la potencia disipada por unidad de volumen de material ( $\text{W/m}^3$ ) debida exclusivamente al flujo viscoso, que está dada por la expresión:

$$\dot{Q} = \underline{\underline{\tau}} : (\underline{\underline{\nabla v}})^T$$

- $9.66 \cdot 10^5 \text{ W/m}^3$
- $-2.22 \cdot 10^7 \text{ W/m}^3$
- $-1.48 \cdot 10^7 \text{ W/m}^3$
- $-9.66 \cdot 10^5 \text{ W/m}^3$
- $2.22 \cdot 10^7 \text{ W/m}^3$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:.....



**Sol.: se calcula el tensor de tensiones a partir de la definición de la velocidad de deformación o gradiente de velocidad simetrizado y de la ley de Newton:**

$$\llbracket \underline{\nabla v} \rrbracket = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} \end{bmatrix} \Rightarrow \llbracket \underline{\dot{\gamma}} \rrbracket = \llbracket (\underline{\nabla v}) + (\underline{\nabla v})^T \rrbracket = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -2\dot{\epsilon} \end{bmatrix} \Rightarrow \underline{\underline{\tau}} = \begin{bmatrix} -\eta \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\eta \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta \dot{\epsilon} \end{bmatrix}$$

La potencia disipada por unidad de volumen, según la definición es:

$$\dot{Q} = \underline{\underline{\tau}} : (\underline{\nabla v})^T = \tau_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = \tau_{11} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \tau_{22} \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \tau_{33} \frac{\partial v_3}{\partial x_3} = -\eta \frac{\dot{\epsilon}^2}{2} - \eta \frac{\dot{\epsilon}^2}{2} - 2\eta \dot{\epsilon}^2 = -3\eta \dot{\epsilon}^2$$

$$-3 \cdot \eta \cdot \epsilon_{\text{punto}}^2 = -2.222 \times 10^7 \quad \text{W/m}^3$$

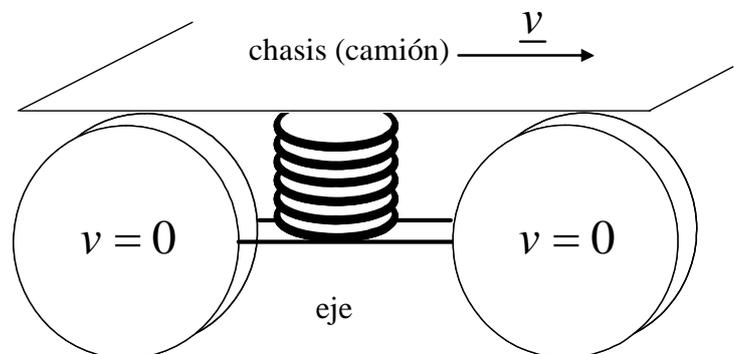


8. Un material compuesto a capas de dos materiales A y B (ambos homogéneos e isótropos), que cumple la ley de Hooke, se utiliza como elemento amortiguador en un camión que circula a una velocidad  $v = 25$  m/s. Este elemento va fijado al eje del camión en su parte inferior y al chasis en su parte superior (ver figura), y tiene una altura  $L = 0.5$  m y una sección transversal  $A = 0.28$  m<sup>2</sup>. En una frenada, y de forma aproximada, las ruedas se paran instantáneamente (es decir, velocidad 0 a tiempo 0), mientras que el resto del camión, de masa  $M = 40$  toneladas, tarda en detenerse  $\Delta t = 0.05$  s.

Se conocen las fracciones volumétricas, los módulos elásticos y las relaciones de Poisson de A y B:

$$V_A = 0.25, V_B = 0.75, E_A = 1.2 \times 10^7 \text{ Pa}, E_B = 7.1 \times 10^7 \text{ Pa}, \nu_A = 0.45 \text{ y } \nu_B = 0.48$$

¿Cuál es el módulo de ingeniería ( $E_i, G_{ij}, \nu_{ij}, K$ ) del material compuesto, que se necesita para calcular la deformación que sufre el elemento amortiguador, debida sólo a la deceleración y cuál es su valor? Calcular dicho módulo a partir de las propiedades de A y B (utilizar sólo una regla de mezcla: la aritmética (Voigt) o la armónica (Reuss), pero no las dos).



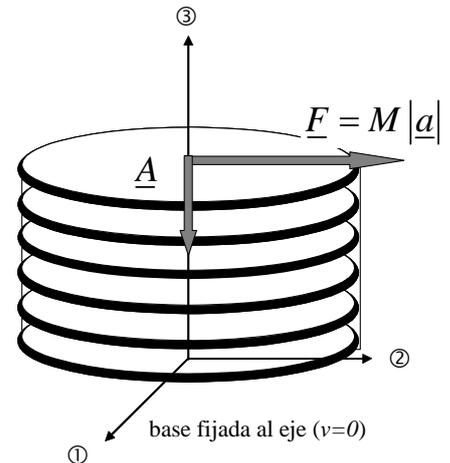
- $5.625 \cdot 10^7$  Pa
- $1.902 \cdot 10^7$  Pa

- $3.185 \cdot 10^7$  Pa
- $1.091 \cdot 10^7$  Pa
- $9.963 \cdot 10^6$  Pa
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



**Sol.:** se trata de un material de la clase  $\infty / mm$   
 y los ejes se colocan como en la figura:

El material compuesto está sometido a una tensión tangencial en el plano 13 o en el plano 23, es decir  $\tau_5$  o  $\tau_4$  en notación de Voigt, y sufrirá una deformación angular en condiciones de isotensión: la fuerza  $\underline{F}$ , en dirección 2 en la figura, actúa sobre A y B por igual y sobre la misma superficie, cuya normal exterior apunta en dirección 3 negativa. La tensión,  $\tau_4 > 0$  por ser un sólido, es la misma en A, B y el compuesto. La deformación angular de ambos componentes será diferente.



Se necesita calcular un módulo cortante  $G_{tl}$  o  $G_{lt}$  en condiciones de isotensión (regla de mezcla armónica o de Reuss), pero primero se necesitan los módulos cortantes de A y B (isótropos):

$$G_A = \frac{E_A}{2(1 + \nu_A)} \quad G_A = 4.138 \times 10^6 \text{ Pa} \quad G_B = \frac{E_B}{2(1 + \nu_B)} \quad G_B = 2.399 \times 10^7 \text{ Pa}$$

El módulo cortante del material compuesto será:

$$G_{tl} = \left( \frac{\nu_A}{G_A} + \frac{\nu_B}{G_B} \right)^{-1} \quad G_{tl} = 1.091 \times 10^7 \quad \text{Pa}$$



**Nombre y apellidos:****Número de matrícula:****Problema 1**

Un material cerámico utilizado como semiconductor es una solución sólida de sulfuro de estroncio (SrS) en sulfuro de plomo (PbS). La estructura cristalográfica del PbS puro es del tipo NaCl. En las soluciones sólidas PbS-SrS se mantienen el número total de aniones en la estructura y el tamaño (longitud de la arista) de la celda, en los mismos valores que en la estructura del PbS puro. La solución sólida se forma por sustitución del 15% de los iones  $Pb^{2+}$  por iones  $Sr^{2+}$ . Usando los siguientes datos:

- radios iónicos  $r_{S^{2-}} = 0.184 \cdot 10^{-9}m$ ;  $r_{Sr^{2+}} = 0.118 \cdot 10^{-9}m$ ;  $r_{Pb^{2+}} = 0.120 \cdot 10^{-9}m$
- masas atómicas:  $Mw_S = 32.07 \text{ kg/kmol}$ ;  $Mw_{Sr} = 87.62 \text{ kg/kmol}$ ;  $Mw_{Pb} = 207.2 \text{ kg/kmol}$

y considerando todos los átomos como esféricos, calcular:

1. la densidad cristalográfica de la solución sólida (en  $kg/m^3$ )
2. la variación porcentual relativa de la densidad ( $\frac{\rho_{PbS \text{ puro}} - \rho_{sol.sólida}}{\rho_{PbS \text{ puro}}} \cdot 100$ )
3. la composición porcentual molar (% molar de PbS y % molar de SrS) de la solución sólida
4. las fracciones másicas de azufre (S), estroncio (Sr) y plomo (Pb) en la solución sólida ( $X_S$ ,  $X_{Sr}$  y  $X_{Pb}$ )
5. Por otra parte, es sabido que las propiedades termoeléctricas del PbS pueden mejorar si se dopa con elementos como el sodio (Na), alcanzándose un valor óptimo para dichas propiedades cuando la relación entre el número de iones  $Pb^{2+}$  y el número de iones  $Na^+$  es de 40 ( $\frac{n^{\circ} \text{ iones } Pb^{2+}}{n^{\circ} \text{ iones } Na^+} = 40$ ).

Determinar la concentración de impurezas ( $\frac{\text{iones } Na^+}{m^3 \text{ sol.sólida}}$ ) que produce esa relación óptima en el caso de la solución sólida del problema. (Suponer que el volumen de la solución sólida permanece constante).

**(3 puntos, 45 minutos)**

**Sol:** al ser la estructura cristalográfica del PbS puro tipo NaCl, los iones  $S^{2-}$  se encuentran ocupando las posiciones de una estructura FCC mientras que los iones  $Pb^{2+}$  se disponen en todos los huecos octaédricos. Puesto que en la solución sólida PbS-SrS se mantiene el número total de aniones en la estructura y los iones  $Pb^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  presentan la misma carga formal, el número total de cationes en la solución sólida debe ser el mismo que en la estructura del PbS puro.

La arista de la celda unitaria, tanto en el PbS puro como en la solución sólida (ver enunciado), es:

$$a = 2(r_{S^{2-}} + r_{Pb^{2+}}) = 6.08 \cdot 10^{-10} m$$

1. Conocida la arista de la celda unitaria, para poder determinar la densidad cristalográfica de la solución sólida (en  $kg/m^3$ ) es necesario conocer la masa de los iones contenidos en la celda:

$$n^{\circ} \text{ de iones } S^{2-} = 4$$

$$n^{\circ} \text{ de iones } Pb^{2+} = 4 \cdot (1 - 0.15) = 3.4$$

$$n^{\circ} \text{ de iones } Sr^{2+} = 4 \cdot 0.15 = 0.6$$

La densidad pedida es:

$$\rho_{sol.sólida} = \frac{m}{V} = \frac{n_{S^{2-}} \cdot Mw_S + n_{Pb^{2+}} \cdot Mw_{Pb} + n_{Sr^{2+}} \cdot Mw_{Sr}}{a^3 \cdot N_A \cdot 10^3} = 6540.07 \text{ kg/m}^3$$

2. Para calcular la variación porcentual relativa de la densidad ( $\frac{\rho_{PbS \text{ puro}} - \rho_{sol.sólida}}{\rho_{PbS \text{ puro}}} \cdot 100$ ), es necesario determinar la densidad del PbS puro:

$$\rho_{PbS} = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot Mw_S + 4 \cdot Mw_{Pb}}{a^3 \cdot N_A \cdot 10^3} = 7070.09 \text{ kg/m}^3$$

por lo que

$$\frac{\rho_{PbS \text{ puro}} - \rho_{sol.sólida}}{\rho_{PbS \text{ puro}}} \cdot 100 = \frac{7070.09 - 6540.07}{7070.09} \cdot 100 = 7.50\%$$

3. la composición porcentual molar (% molar de PbS y % molar de SrS) de la solución sólida se determina a partir del porcentaje de sustitución de iones  $Pb^{2+}$  por  $Sr^{2+}$

$$x_{PbS} = \frac{\text{moles}_{PbS}}{\text{moles}_{PbS} + \text{moles}_{SrS}} \cdot 100 = \frac{3.4}{4} = 85\%$$

$$x_{SrS} = \frac{\text{moles}_{SrS}}{\text{moles}_{PbS} + \text{moles}_{SrS}} \cdot 100 = \frac{0.6}{4} = 15\%$$

4. Considerando como base de cálculo una celda unitaria, las fracciones másicas de azufre (S), estroncio (Sr) y plomo (Pb) en la solución sólida ( $X_S$ ,  $X_{Sr}$  y  $X_{Pb}$ ) son:

$$X_S = \frac{\text{masa}_S}{\text{masa}_S + \text{masa}_{Pb} + \text{masa}_{Sr}} = \frac{4 \cdot Mw_S}{4 \cdot Mw_S + 3.4 \cdot Mw_{Pb} + 0.6 \cdot Mw_{Sr}} = 0.145$$

$$X_{Pb} = \frac{\text{masa}_{Pb}}{\text{masa}_S + \text{masa}_{Pb} + \text{masa}_{Sr}} = \frac{3.4 \cdot Mw_{Pb}}{4 \cdot Mw_S + 3.4 \cdot Mw_{Pb} + 0.6 \cdot Mw_{Sr}} = 0.796$$

$$X_{Sr} = \frac{\text{masa}_{Sr}}{\text{masa}_S + \text{masa}_{Pb} + \text{masa}_{Sr}} = \frac{0.6 \cdot Mw_{Sr}}{4 \cdot Mw_S + 3.4 \cdot Mw_{Pb} + 0.6 \cdot Mw_{Sr}} = 0.059$$

5. La concentración de impurezas ( $\frac{\text{iones Na}^+}{\text{m}^3 \text{ sol.sólida}}$ ) se calcula de forma inmediata conocida la relación entre el número de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\frac{n^\circ \text{ iones Pb}^{2+}}{n^\circ \text{ iones Na}^+} = 40$ ). Así, para una celda unitaria:

$$\frac{\text{iones Na}^+}{\text{m}^3 \text{ sol.sólida}} = \frac{\frac{n^\circ \text{ iones Pb}^{2+}}{40}}{a^3} = \frac{3.4}{40} = 3.782 \cdot 10^{26}$$

## Problema 2

Nombre y apellidos:

Número de matrícula:



Se ha sintetizado en el laboratorio un monocristal de un material semiconductor A y, para identificar su estructura, se llevan a cabo varios experimentos:

1. se mide la conductividad eléctrica de la muestra en un sistema de referencia cuyos ejes no están orientados como los ejes convencionales y se obtiene (escrita  $\sigma$  como matriz):

$$\sigma = \begin{pmatrix} 12.125 & -4.98 & 0 \\ -4.98 & 6.375 & 0 \\ 0 & 0 & 3.5 \end{pmatrix} \quad \text{S/m}$$

2. cuando se prepara una muestra de A en forma de cubo, con las caras cortadas perpendicularmente a las direcciones convencionales del material, suponiendo que éstas son conocidas, y se somete la muestra de A a un campo eléctrico  $\underline{E}$  con componentes  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  no nulas (referidas a los ejes convencionales), se observa que el cubo se deforma angularmente (a cortadura) en uno o varios planos. No se analizan las deformaciones longitudinales (puede haber o no).

3. en otro ensayo posterior, análogo al anterior, se somete el mismo cubo a una diferencia de potencial entre las caras 3, y se observa que el cubo sólo se deforma angularmente en el plano 1-2. Tampoco se analizan las deformaciones longitudinales esta vez.

4. por último, se somete el cubo de los apartados anteriores a un ensayo mecánico de compresión entre las caras 1 y se observa que varían las longitudes de todas las aristas del cubo y además se deforma angularmente en el plano 1-2.

- Determinar las conductividades eléctricas principales del material (es decir, medidas en las direcciones de los ejes principales),
- determinar las direcciones de los ejes principales del material, (es decir, dar vectores unitarios en estas direcciones expresados en el sistema de referencia en que se ha medido la conductividad eléctrica),
- determinar las direcciones de los ejes convencionales del material y expresar la conductividad eléctrica del material en forma de matriz, referida a los ejes convencionales,
- basándose sólo en los resultados obtenidos en los tres apartados anteriores (sin usar la información dada en los puntos 2, 3 y 4 del enunciado), decir a qué sistema o sistemas cristalográficos puede pertenecer A, justificando la respuesta,
- basándose además en la información dada en los puntos 2 y 3 del enunciado, y en ese orden, determinar paso a paso y razonadamente a qué clase o clases cristalográficas puede pertenecer A,
- teniendo en cuenta también la información dada en el punto 4, decir a qué clase o clases puede pertenecer A, explicando bien el razonamiento.

**(45 minutos, 3 puntos)**



**Sol.:** las direcciones principales y las conductividades principales se obtienen diagonalizando la matriz de conductividad. Los autovalores (conductividades principales) son:

$$\sigma_{\text{principales}_{1,1}} = 15 \quad \text{S/m}$$

$$\sigma_{\text{principales}_{2,2}} = 3.5 \quad \text{S/m}$$

$$\sigma_{\text{principales}_{3,3}} = 3.5 \quad \text{S/m}$$

Y las direcciones principales están dadas por los autovectores unitarios (triedro a derechas):

$$\delta_1 = \begin{pmatrix} -0.866 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \delta_2 = \begin{pmatrix} -0.5 \\ -0.866 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \delta_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Sólo con estos resultados (dos valores iguales y uno diferente para las conductividades principales), A puede ser:

**trigonal, tetragonal o hexagonal.**

En estos tres sistemas cristalográficos (todas las clases) los ejes convencionales coinciden con los principales: las matrices de propiedades de 2º orden simétricas, expresadas en los ejes convencionales, ya son diagonales. Pero las estructuras de esas matrices muestran que los dos valores iguales de la propiedad son las componentes 11 y 22; en vista de los valores obtenidos para las conductividades principales, esto quiere decir que el autovector unitario  $\delta_1$  corresponde a la dirección convencional 3 (autovalor diferente) y los autovectores  $\delta_2$  y  $\delta_3$  corresponden a las direcciones convencionales 1 y 2 o 2 y 1 (autovalores iguales). Los vectores unitarios de las direcciones convencionales y la conductividad eléctrica expresada en estos ejes serán:

$$\delta_{1\text{conv}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \delta_{2\text{conv}} = \begin{pmatrix} -0.5 \\ -0.866 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \delta_{3\text{conv}} = \begin{pmatrix} -0.866 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_{\text{convencionales}} = \begin{pmatrix} 3.5 & 0 & 0 \\ 0 & 3.5 & 0 \\ 0 & 0 & 15 \end{pmatrix} \text{ S/m}$$

Un material centrosimétrico no puede tener propiedades de orden impar, es decir, no se deformará ante un campo eléctrico (piezoelectricidad inversa). Como consecuencia, las clases centrosimétricas de los sistemas trigonal, tetragonal y hexagonal quedan descartadas:

$$\bar{3}, \bar{3}m, 4/m, 4/mmm, 6/m \text{ y } 6/mmm$$

Para las clases restantes se aplica la ley constitutiva de la piezoelectricidad inversa con un campo eléctrico con tres componentes distintas de cero orientadas en las tres direcciones convencionales del material. Para que aparezca una deformación angular en algún plano tiene que haber al menos una componente de la deformación  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_5$  o  $\varepsilon_6$  distinta de 0, y esto ocurre cuando la matriz de módulos piezoeléctricos tiene alguna componente distinta de cero en el cuadrante derecho. Por ejemplo, para la clase 3m:

$$\vec{\varepsilon} = \underline{\underline{[E]}} \underline{d} = [E_1 \quad E_2 \quad E_3] \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \circ \\ \circ & \bullet & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \bullet & \bullet & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} = [\varepsilon_1 \quad \varepsilon_2 \quad \varepsilon_3 \quad \varepsilon_4 \quad \varepsilon_5 \quad \varepsilon_6]$$

aparecen deformaciones angulares en planos 2-3, 1-3 y 1-2.

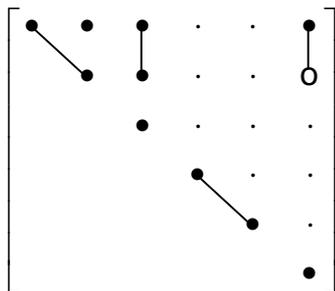
Se comprueba que las clases que cumplen este requisito y que serían aceptables son todas las clases trigonales, tetragonales y hexagonales no centrosimétricas, es decir:

3, 32, 3m, 4,  $\bar{4}$ , 422, 4mm,  $\bar{4}2m$ , 6,  $\bar{6}$ , 622, 6mm, y  $\bar{6}m2$

Utilizando la información del punto 3 del enunciado, se puede descartar alguna clase: ante un campo eléctrico en dirección 3 convencional (diferencia de potencial entre caras 3 del cubo de muestra), y sin analizar las deformaciones longitudinales, la única deformación angular que se obtiene es en el plano 1-2, es decir, sólo componente  $\varepsilon_6$ . Este comportamiento sólo lo tienen las clases con un módulo piezoeléctrico  $d_{36}$  distinto de cero, es decir las clases:

$\bar{4}$  y  $\bar{4}2m$

Por último, la condición de responder con deformación angular en el plano 1-2 ( $\varepsilon_6$ ) ante una compresión entre caras 1, implica que la estructura de la complianza elástica debe tener una componente  $s_{61} = s_{16}$  distinta de cero. La única estructura que lo cumple es:



que pertenece a la clase:  $\bar{4}$  y que cumple todos los requisitos del material buscado.

