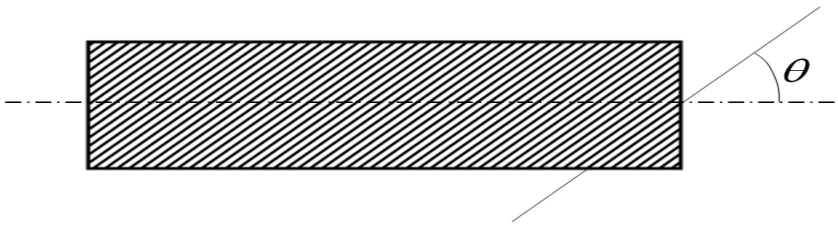
1. Un cilindro de material compuesto conductor está constituido por láminas paralelas de dos materiales A y B (blanco y gris en la figura), cuyas resistividades eléctricas son $\rho_A = 0.23\,\Omega.m$ y $\rho_B = 11.8\,\Omega.m$ respectivamente. Los espesores de las láminas son $\delta_A = 0.022\,m$ y $\delta_B = 0.081\,m$. Las láminas forman un ángulo $\theta = 34^o$ con el eje del cilindro como se indica en la figura. La longitud del cilindro es $L = 0.12\,m$ y su radio $R = 0.02\,m$. Calcular la resistencia eléctrica del cilindro cuando la corriente circula a lo largo del mismo.

- 3234 Ω
- 67.2 Ω
- 176 Ω
- 229 Ω
- 675 Ω
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:



Sol: El material compuesto pertenece a la clase límite ∞ / mm

El eje de orden infinito es perpendicular a las láminas y es el eje convencional cartesiano 3 (ver 03_01_01). Las componentes del tensor de resistividad del compuesto son por tanto:

$$\underline{\underline{\rho}}_c = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{33} \end{pmatrix}$$

con

$$\rho_{11} = \left(\frac{\delta_A}{\delta_A + \delta_B} \cdot \frac{1}{\rho_A} + \frac{\delta_B}{\delta_A + \delta_B} \cdot \frac{1}{\rho_B} \right)^{-1} \quad \text{(isotensión)} \quad \rho_{11} = 1.005 \quad \Omega.m$$

$$\rho_{33} = \frac{\delta_A}{\delta_A + \delta_B} \cdot \rho_A + \frac{\delta_B}{\delta_A + \delta_B} \cdot \rho_B \quad \text{(isocorriente)} \quad \rho_{33} = 9.329 \quad \Omega.m$$

La resistividad a lo largo del eje del conductor corresponde a la resistividad en la dirección definida p.ej. por los cosenos directores:

$$l_1 = \cos(\theta) \qquad l_2 = 0 \qquad l_3 = \sin(\theta)$$

y la resistividad en una dirección está dada por (08_01_01): $\rho = l_i l_j \rho_{ij}$
Para los valores indicados esta expresión se reduce a:

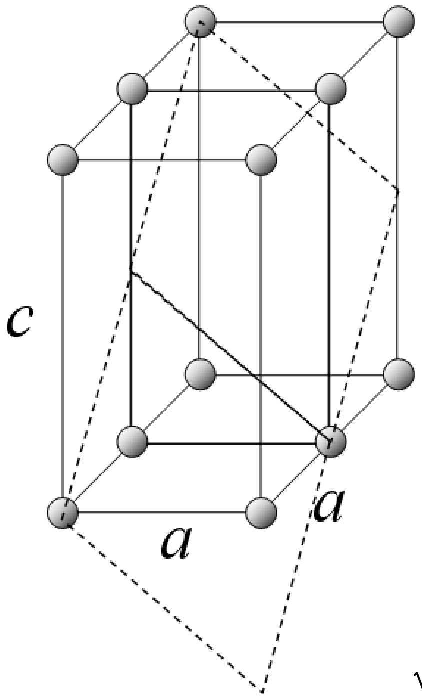
$$\rho = l_1^2 \cdot \rho_{11} + l_3^2 \cdot \rho_{33} \qquad \rho = 3.335 \quad \Omega.m$$

Y la resistencia del cilindro es: $\rho \cdot \frac{L}{\pi \cdot R^2} = 318.45 \ \Omega$

2. Calcular la densidad atómica superficial (átomos/m^2) en los planos de la forma {1 1 2} de un material de estructura tetragonal P (primitiva) con parámetros de red $a = 1.22 \cdot 10^{-10}$ m y $c = 3.17 \cdot 10^{-10}$ m.

- 1.606×10^{19} átomos/m^2
- 2.756×10^{20} átomos/m^2
- 8.452×10^{20} átomos/m^2
- $3..223 \times 10^{19}$ átomos/m^2
- 5.091×10^{18} átomos/m^2
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.:



De la figura se deduce que la intersección de los planos de la forma indicada con las celdas unitarias son rombos de área:

$$d = \sqrt{2}\,a \qquad D = \sqrt{2 \cdot a^2 + c^2}$$

$$\text{Área} = \frac{d \cdot D}{2} \qquad \text{Área} = 3.113 \times 10^{-20} \ \ m^2$$

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

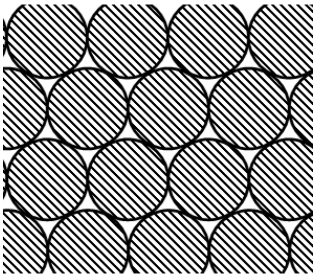
$$lado\_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ \frac{-c}{2} \end{pmatrix} \qquad lado\_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ \frac{c}{2} \end{pmatrix}$$

$$\sqrt{(lado\_1 \times lado\_2) \cdot (lado\_1 \times lado\_2)} = 3.113 \times 10^{-20} \ \ m^2$$

Estos rombos contienen en promedio $n_{atomos} = 2 \cdot \frac{1}{4}$ átomos y la densidad superficial es:

$$\frac{n_{atomos}}{\text{Área}} = 1.606 \times 10^{19} \ \text{átomos/m}^2$$

3. Un cable se fabrica trenzando un número elevado de fibras iguales de sección circular de un metal cuyo módulo de Young es $E = 1.83 \cdot 10^{11}$ Pa. En la sección transversal del cable las fibras están ordenadas del modo más compacto posible, como se indica en la figura. Calcular el módulo elástico del cable para cargas a tracción en la dirección de su eje (perpendicular a la figura)



- 1.26×10^{11} Pa
- 1.02×10^{11} Pa
- 1.98×10^{11} Pa
- 0.87×10^{11} Pa
- 1.66×10^{11} Pa
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.: para calcular el módulo elástico, el cable se puede considerar un material compuesto de metal y aire (sin módulo elástico). La tracción que se indica corresponde a isodeformación, con lo cual el módulo es el del metal puro multiplicado por la fracción de área transversal ocupada por el metal (fracción de área rayada en la figura). Para el empaquetamiento compacto de círculos en 2D:

$$X_{metal} = \frac{3 \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi}{\frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \sqrt{3}} \qquad X_{metal} = 0.907 \qquad E_{cable} = X_{metal} \cdot E$$

$$E_{cable} = 1.66 \times 10^{11} \ \text{Pa}$$

4. Un monocristal de un material cerámico, sin defectos y que contiene todos los elementos cristalográficos de simetría de la celda cristalina tiene forma de prisma recto cuya base es un triángulo equilátero. De este material se conocen los valores de las siguientes complianzas elásticas:

$$s_{1111} = 5.31 \cdot 10^{-11} \ \text{Pa}^{-1} \qquad s_{1122} = 1.12 \cdot 10^{-11} \ \text{Pa}^{-1}$$

calcular la componente s_{1212} de la complianza elástica.

- 4.19×10^{-11} Pa
- 2.10×10^{-11} Pa
- 1.48×10^{-11} Pa
- 8.38×10^{-11} Pa
- 1.96×10^{-11} Pa
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol: el material cerámico pertenece al sistema hexagonal (posee un eje senario de inversión, o bien un eje ternario con un plano perpendicular a él, que es equivalente). De la notación de Voigt y de la estructura de la matriz de complianza (08_01_01) se deduce:

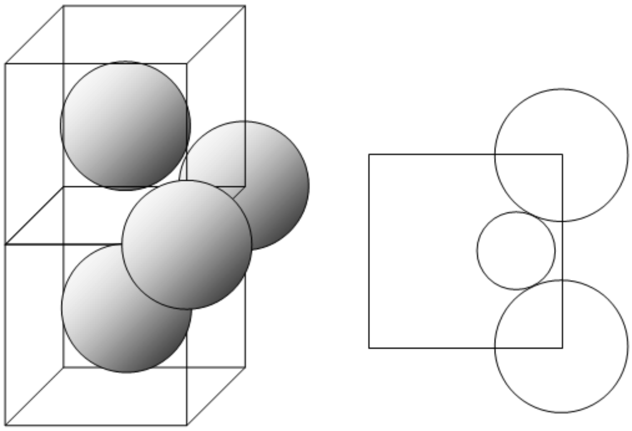
$$s_{1212} = \frac{1}{4} s_{66} = \frac{1}{4} 2(s_{11} - s_{12}) = \frac{1}{2}(s_{1111} - s_{1122})$$

$$s1212 = \frac{1}{2} \cdot (s1111 - s1122) \qquad s1212 = 2.095 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

5. Un metal cristaliza en estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y tiene un parámetro de celda (longitud de la arista) de $a = 6.34 \cdot 10^{-10}$ m. Calcula el radio del átomo más grande (considerado esférico) que puede introducirse en la estructura del metal sin distorsionarla.

- 5.93×10^{-11} m
- 7.99×10^{-11} m
- 5.23×10^{-11} m
- 3.30×10^{-11} m
- 2.94×10^{-11} m
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.: Los huecos de mayor tamaño de la estructura BCC se encuentran en la posición (1/4, 1/2, 0) y en todas las cristalográficamente equivalentes (ver problema 4.21, p.112; ver cuestión 3, examen de febrero de 2003). Son huecos tetraédricos (no regulares) definidos por los cuatro átomos que se indican en la figura. El radio de los átomos en función del parámetro de celda es es $R = \frac{\sqrt{3}}{4} a$.



El radio de la esfera (tangente a las que definen el hueco) cumple:
de donde

$$(R+r)^2 = \left(\frac{1}{2}a\right)^2 + \left(\frac{1}{4}a\right)^2$$

$$R = 2.745 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

$$r = \left(\sqrt{\frac{5}{3}} - 1\right)R \qquad r = 7.989 \times 10^{-11}\ \text{m}$$

6. Para sintetizar un poliuretano lineal, no reticulado, se hace reaccionar un diisocianato A, de masa molecular $Mw_A = 67$ kg/kmol con un dialcohol B, de masa molecular $Mw_B = 89$ kg/kmol en cantidades estequiométricas. Las densidades de los monómeros son $\rho_A = 690$ kg/m^3 y $\rho_B = 819$ kg/m^3. Suponiendo que la reacción tiene lugar en condiciones de mezcla ideal (lineal) de volúmenes, calcular la densidad del polímero resultante.

- 778 kg/m^3
- 801 kg/m^3
- 758 kg/m^3
- 699 kg/m^3
- 725 kg/m^3
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.: A y B son difuncionales y reaccionan 1:1. 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 por tanto:

$$x_A = \frac{Mw_A}{Mw_A + Mw_B} \qquad x_B = 1 - x_A \qquad x_A = 0.429 \qquad x_B = 0.571$$

y la densidad del polímero se obtiene de

$$\rho_P = \left(x_A \cdot \frac{1}{\rho_A} + x_B \cdot \frac{1}{\rho_B}\right)^{-1}$$ $\rho_P = 758.126$ kg/m^3

7. En la fabricación de un material cerámico se tuesta en un horno una mezcla de los siguientes componentes cerámicos hasta pérdida total de agua:

$$Al_2O_3.SiO_2 \quad (\mathrm{A}) \quad 3MgO.2SiO_2.2H_2O \quad (\mathrm{B})$$

La composición de la alimentación del horno es $m_A = 0.23$ y $m_B = 1 - m_A$ (fracciones másicas). Calcular cuántos kg de producto anhidro se obtienen del horno por cada kg de alimentación de la composición indicada.

- 0.865 kg de producto / kg de alimentación
- 0.956 kg de producto / kg de alimentación
- 0.900 kg de producto / kg de alimentación
- 0.887 kg de producto / kg de alimentación
- 0.926 kg de producto / kg de alimentación
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol:

$Mw_{Si} = 28.1$ $Mw_O = 16.0$ $Mw_{Al} = 27.0$ $Mw_{Mg} = 24.3$ $Mw_H = 1$

$Mw_{H2O} = Mw_O + 2Mw_H$ $Mw_H = 1$ kg/kmol

$Mw_B = 3Mw_{Mg} + 9 \cdot Mw_O + 2 \cdot Mw_{Si} + 4Mw_H$ $Mw_B = 277.1$ kg/kmol

La alimentación contiene:

$x_B = \frac{m_B}{Mw_B}$ $x_B = 2.779 \times 10^{-3}$ kmol de B / kg de alimentación

La pérdida de agua es de 2 kmol por kmol de B, por tanto por cada kg de alimentación se obtendrán :

$1 - 2x_B \cdot Mw_{H2O} = 0.9$ kg de agua / kg de alimentación

8. Un polímero fundido tiene una viscosidad que depende de la velocidad de deformación g (módulo del tensor velocidad de deformación simetrizado g = $\left|\nabla v + (\nabla v)^T\right|$) del siguiente modo:

$$\eta(g) = 2.45 \cdot 10^6 \cdot g^{-0.64} \quad \text{Pa.s}$$

En una operación de extrusión el campo de velocidad en un punto dado es:

$b = 0.23$ $\varepsilon = 327$ s^{-1}

$$v_1(x_1,x_2,x_3) = -\frac{1}{2}\varepsilon\cdot(1+b)x_1$$

$$v_2(x_1,x_2,x_3) = -\frac{1}{2}\varepsilon\cdot(1-b)x_2$$

$$v_3(x_1,x_2,x_3) = \varepsilon\cdot x_3$$

Determinar la viscosidad del polímero en ese punto.

- 2.674×10^{3} Pa.s
- 7.893×10^{4} Pa.s
- 9.243×10^{3} Pa.s
- 6.634×10^{5} Pa.s
- 3.553×10^{4} Pa.s
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol: el gradiente de velocidad simetrizado es:

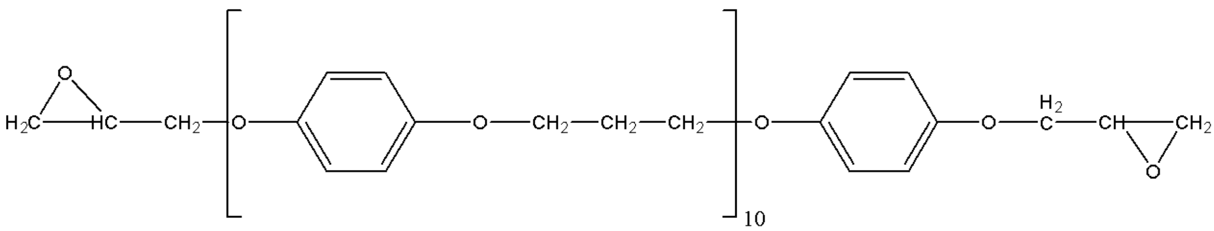
$$\begin{bmatrix} -\varepsilon\cdot(1+b) & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon\cdot(1-b) & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon \end{bmatrix}$$

y su módulo es $g = \sqrt{\frac{1}{2}\cdot\left[[-\varepsilon\cdot(1+b)]^2 + [-\varepsilon\cdot(1-b)]^2 + (2\varepsilon)^2\right]}$ $g = 571.352$ s^{-1}

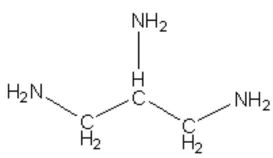
y la viscosidad: $\eta(g) = 4.215\times10^{4}$ Pa.s

Problema 1

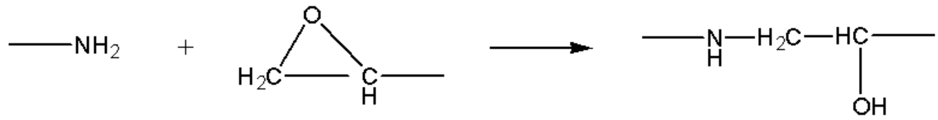
Las resinas epoxi son la base de un grupo importante de adhesivos. Se obtienen haciendo reaccionar diepóxidos de alto peso molecular, como el siguiente (monómero A):



con triaminas de bajo peso molecular, como el 1,2,3-triaminopropano (monómero B):



Los grupos epóxido y los grupos amino reaccionan de modo espontáneo a temperatura ambiente según:



Basándose en estos monómeros se desea fabricar un epoxi reticulado (P) que tenga un módulo elástico de $E = 5.5 \cdot 10^5$ Pa. El módulo depende del grado de reticulación según $E = nkT$ donde $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann, $T = 298$ K la temperatura absoluta y n el número de puntos de reticulación por unidad de volumen. La densidad final de P es $\rho = 593$ kg/m^3. Suponiendo que se añaden los monómeros en cantidades estequiométricas y que hay conversión total de todos los grupos funcionales de ambos reactivos, es decir que no queda ningún grupo sin reaccionar, determinar:

- qué cantidad de A (en kmol) es necesaria para obtener 1m^3 de epoxi reticulado
- qué cantidad de B (en kmol) es necesaria para obtener 1m^3 de epoxi reticulado
- cuál será el espesor de un disco de este adhesivo P que sin carga tiene un espesor de $\delta = 0.023$ m, cuando se le somete a una compresión de $\tau = 1.3 \cdot 10^5$ Pa.

La relación elástica no lineal entre el esfuerzo τ en una dirección y la elongación relativa λ (relación entre la longitud deformada y la longitud sin deformar) en la misma dirección está dada por $\tau = E \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$.

$Mw_B = 3 \cdot (14 + 2) + 2 \cdot (12 + 2) + 12 + 1$ $\qquad Mw_B = 89$ kg/kmol

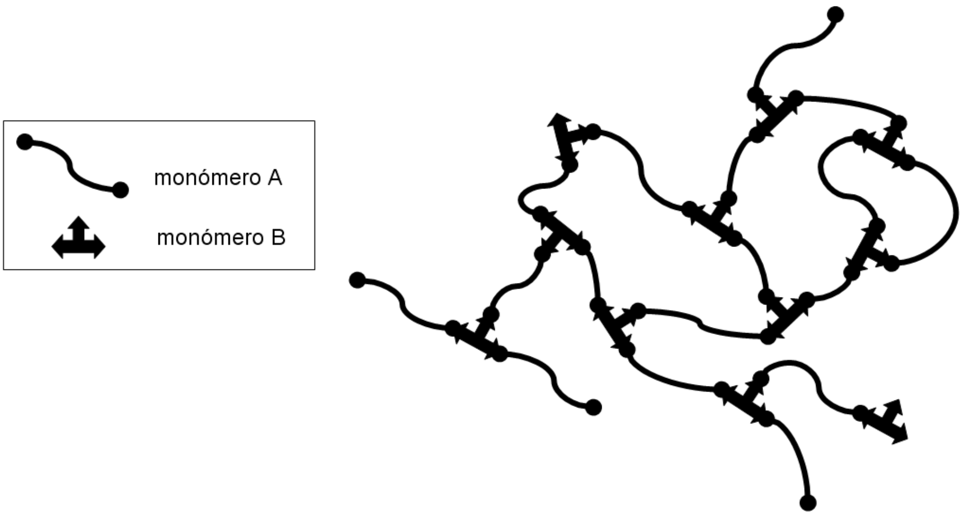
$Mw_A = [10 \cdot [16 + 6 \cdot 12 + 4 + 16 + 3 \cdot (12 + 2)]] \ldots$
$+ 12 + 2 + 16 + 12 + 1 + 12 + 2 \ldots$
$+ 16 + 6 \cdot 12 + 4 + 16 + 12 + 2 + 12 + 1 + 12 + 2 + 16$ $\qquad Mw_A = 1722$ kg/kmol

Solución: Este problema se puede resolver de varios modos.

1. De la expresión dada del módulo elástico se obtiene directamente el número de puntos de reticulación necesarios:

$N_{Av} = 6.023 \cdot 10^{26}$ moléculas/kmol $\qquad n = \frac{E}{k \cdot T}$ $\quad n = 1.337 \times 10^{26}$ puntos de reticulación /m^3

De la reacción de curado se deduce que cada molécula de B forma un punto de reticulación (el punto de reticulación es el segundo carbono del monómero B, del que salen tres ramas).
La figura siguiente describe esquemáticamente la situación:



Por tanto se precisa este mismo número de moléculas de B por metro cúbico, lo que corresponde a:

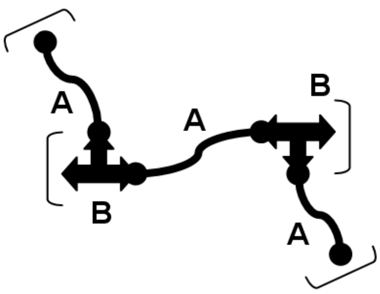
$$N_B = \frac{n}{N_{Av}} \qquad N_B = 0.222 \quad \text{kmol de B/m}^3$$

2. También se puede determinar N_B de modo alternativo a partir sólo de la densidad: puesto que los monómeros reaccionan en relación molar A:B de 1.5:1, tendremos en 1m ^{3} un número N_B de kmoles de B y $(3/2)N_B$ de kmoles de A. Este número total de kmoles corresponde a una masa de $\frac{3}{2}\cdot Mw_A + Mw_B$ kg por m^3, de donde el número de kmoles de B es:

$$\frac{\rho}{\frac{3}{2}\cdot Mw_A + Mw_B} = 0.222 \quad \text{kmol de B/m}^3$$

En el epoxi reticulado, cada residuo monomérico de B (punto de reticulación) está enlazado a tres residuos monoméricos de A. Y cada uno de esos residuos monoméricos de A está compartido con otro punto de reticulación. Es decir, a cada punto de reticulación le corresponden tres mitades de A. Por tanto el número de moléculas de A que se necesitan es 3/2 el número de moléculas de B.

3. Aunque no es necesario usarla en los cálculos, si se insiste en trabajar con la UER, la UER más pequeña (pueden tomarse también múltiplos de ella, que está formada por 2 residuos monoméricos de B y 3 de A) se indica esquemáticamente en la figura:



UER

Como no hay pérdida de masa en productos de bajo peso molecular en la reacción de polimerización la masa molecular de la UER es:

$$M_{UER} = 2Mw_B + 3Mw_A \qquad M_{UER} = 5.344 \times 10^3$$

Y por tanto, en un m^3 habrá $N_{UER} = \frac{\rho}{M_{UER}}$ $\quad N_{UER} = 0.111$ kmol de UER/m^3

Puesto que cada UER contiene 2 residuos monoméricos de B y 3 de A, por m^3 se obtiene igualmente los siguientes kmoles de A y de B:

$$N_A = 3 \cdot N_{UER} \qquad N_B = 2N_{UER}$$

$N_A = 0.333$ kmol de A/m^3 $\quad N_B = 0.222$ kmol de B/m^3

4. También puede razonarse teniendo en cuenta que todos los grupos funcionales deben reaccionar (cantidades estequiométricas). Puesto que A aporta dos grupos funcionales y B tres, las cantidades (molares) de A y B deben estar en la relación 3:2. Por tanto:

$$N_A = \frac{3}{2} \cdot N_B \qquad N_A = 0.333 \text{ kmol de A/m}^3$$

Por último, conociendo E y n, obtener λ **implica hallar una raíz de** un polinomio cúbico en λ, **por ejemplo por el método de Newton-Raphson** (τ es de compresión):

$$f(\lambda) = \lambda - \frac{1}{\lambda^2} + \frac{\tau}{E} \qquad fprima(\lambda) = 1 + \frac{2}{\lambda^3}$$

y partiendo de una aproximación inicial:

$$\lambda_0 = 1$$

$$\lambda_1 = \lambda_0 - \frac{f(\lambda_0)}{fprima(\lambda_0)} \qquad \lambda_1 = 0.921212$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 - \frac{f(\lambda_1)}{fprima(\lambda_1)} \qquad \lambda_2 = 0.927055$$

Y tomamos este último valor como correcto con tres cifras significativas: $\lambda = \lambda_2$

Luego el disco se acorta del espesor original $\delta = 0.023$ **a** $\delta \cdot \lambda = 0.0213$ **m.**

Problema 2

El óxido de un metal A (de fórmula AO_2) y de otro metal B (B_2O_3) forman soluciones sólidas en todo el intervalo de concentraciones. La estructura cristalográfica del AO_2 puro es del tipo de la fluorita. En las soluciones sólidas AO_2-B_2O_3 se mantienen:

1. el número de total de cationes en la estructura
2. el tamaño (longitud de la arista) de la celda,

en los mismos valores que en la estructura del AO_2 puro. La solución se forma por sustitución de algunos de los iones A^{+4} por iones B^{+3} , manteniendo la neutralidad eléctrica del cristal.

Usando los siguientes datos (con los decimales indicados):

- radios iónicos: $r_A = 0.230\cdot 10^{-9}$ m, $r_O = 0.138\cdot 10^{-9}$ m, $r_B = 0.142\cdot 10^{-9}$ m,
- masas atómicas : $Mw_A = 76.2$ kg/kmol, $Mw_O = 16$ kg/kmol, $Mw_B = 555.9$ kg/kmol

y considerando todos los iones como esféricos, calcular en qué valor debe ajustarse la composición porcentual molar (es decir % molar de AO_2 y % molar de B_2O_3 en la solución sólida) para que la solución tenga una densidad de $\rho = 3556$ kg/m^3.

Solución: de acuerdo con el enunciado y al tratarse de una estructura tipo fluorita los iones O^{-2} forman una estructura cúbica simple de lado a/2, con los cationes ocupando la mitad de los huecos cúbicos, tanto en el AO_2 puro como en las soluciones. Todas las posiciones catiónicas se mantienen siempre ocupadas, luego en la solución sólida, para mantener la neutralidad eléctrica del cristal, aparecerán vacantes aniónicas, es decir, el número de O^{-2} variará según la composición.

La arista de la celda unitaria, tanto en el AO_2 puro como en las soluciones sólidas (ver enunciado) es:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}\cdot(r_O + r_A) \qquad a = 8.499\times 10^{-10} \text{ m}$$

La condición de electroneutralidad de la solución implica que una fracción x de iones A^{+4} son sustituidos por x iones B^{+3} y el número de iones O^{-2} que quedan son (4-x)/2. Si la celda del AO_2 puro tiene 8 iones O^{-2} y 4 iones A^{+4}, la solución sólida resultante está formada por:

$$n_O = \frac{4\cdot(4-x)}{2} \text{ ion } O^{-2} \qquad n_U = 4\cdot(1-x) \text{ iones } A^{+4} \qquad n_B = 4\cdot x \text{ iones } B^{+3}$$

La densidad se expresa en función de estos números de iones como:

$$\rho = \frac{(n_O\cdot Mw_O + n_A\cdot Mw_A + n_B\cdot Mw_B)\cdot 1.6603\cdot 10^{-27}}{a^3} \text{ kg/m}^3$$

O lo que es lo mismo:

$$\rho = \frac{\left[\frac{4\cdot(4-x)}{2}\cdot Mw_O + 4(1-x)\cdot Mw_A + 4x\cdot Mw_B\right]\cdot 1.6603\cdot 10^{-27}}{a^3} \qquad Vol = a^3$$

$$Vol = 6.138\times 10^{-28} \text{ m}^3$$

de donde se obtiene x:

$$x = \frac{\frac{1}{4}\,\frac{\rho}{1.6603\cdot 10^{-27}}\cdot a^3 - 2Mw_O - Mw_A}{Mw_B - Mw_A - \frac{Mw_O}{2}} \qquad x = 0.4674$$

Por tanto.

$n_O = \dfrac{4(4-x)}{2}$ $\quad n_O = 7.065$ $\quad$ iones O^{-2}

$n_A = 4\cdot(1-x)$ $\quad n_A = 2.13$ $\quad$ iones A^{+4}

$n_B = 4x$ $\quad n_B = 1.87$ $\quad$ iones B^{+3}

Verificación de la electroneutralidad: $\quad 4n_A + 3n_B - 2n_O = 0$

Los moles de AO_2 y B_2O_3 están relacionados con los números de iones por celda:

$moles_{AO2} = n_A$ $\qquad moles_{B2O3} = n_B \div 2$

$moles_{AO2} = 2.13$ $\qquad moles_{B2O3} = 0.935$

Y por tanto la composición porcentual molar de la solución es:

$$x_{AO2} = \frac{moles_{AO2}}{moles_{AO2} + moles_{B2O3}}\cdot 100 \qquad x_{B2O3} = 100 - x_{AO2}$$

$x_{AO2} = 69.5$ % $\qquad x_{B2O3} = 30.5$ %