1. Un cubo de lado L de un material de la clase cristalográfica $m3$ se somete a compresión hidrostática homogénea en todo su volumen, es decir, el tensor de esfuerzos es un múltiplo del tensor unidad en todos los puntos:

$$\underline{\underline{\tau}} = -p\underline{\underline{\delta}}$$

Considerando pequeñas deformaciones, su volumen cuando está comprimido está dado por (s_{ij} son las componentes de la matriz de complianza):

- $L^3\left[1-p\left(s_{11}+2s_{12}\right)\right]$
- $L^3 p\left(s_{11}+s_{12}\right)$
- $L^3\left[1+p\left(s_{11}+2s_{12}+s_{22}\right)\right]$
- $L^3\left[1-p\left(s_{11}+s_{22}\right)\right]$
- $L^3\left[1-2p\left(s_{11}+s_{22}\right)\right]$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.: procediendo igual que en el problema 09_02_02, el producto de la matriz de complianza para la clase dada y el vector de esfuerzos (ambos en notación de Voigt), produce una deformación:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} -p\left(s_{11}+2s_{12}\right) \\ -p\left(s_{11}+2s_{12}\right) \\ -p\left(s_{11}+2s_{12}\right) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Con lo cual el nuevo volumen (para pequeñas deformaciones) es:

$$L^3\left[1-p\left(s_{11}+2s_{12}\right)\right]^3 \approx L^3\left[1-3p\left(s_{11}+2s_{12}\right)\right]$$

2. El ZnTe tiene la estructura cristalina de la blenda de zinc. Calcular su densidad. Los radios iónicos son $r_{Zn} = 0.83\cdot 10^{-10}$ m, $r_{Te} = 2.11\cdot 10^{-10}$ m :

- 2234 kg/m^3
- 2456 kg/m^{32}
- 4522 kg/m^3
- 4452 kg/m^3
- 3689 kg/m^3
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.: Ver problema 10.15, p. 367 del texto. Solución en Aulaweb. Densidad = 4090 kg/m^3.

3. Calcular la masa molecular de la unidad estructural repetitiva de un copolímero alternado de óxido de polifenileno (A) y polioximetileno (B) de relación monomérica A:B de 1:1.

- 250.3kg/kmol UER

- 243.0kg/kmol UER
- 150.1kg/kmol UER
- 228.3kg/kmol UER
- 57 kg/kmol UER
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

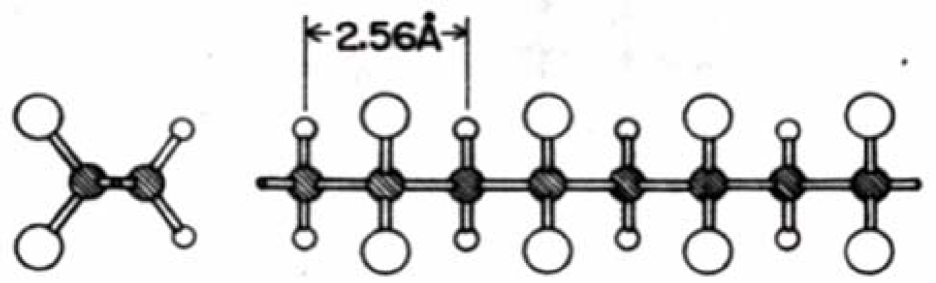
Sol.: ver pag. 203 del texto. Masas atómicas: $Mw_C = 12.01$, $Mw_H = 1.00$, $Mw_O = 16.00$ **La masa molecular de la unidad estructural repetitiva es por tanto:**

$$Mw_{UER} = 8 \cdot Mw_C + 8Mw_H + Mw_O + Mw_C + 2Mw_H + Mw_O$$

$Mw_{UER} = 150.09$ kg/kmol UER

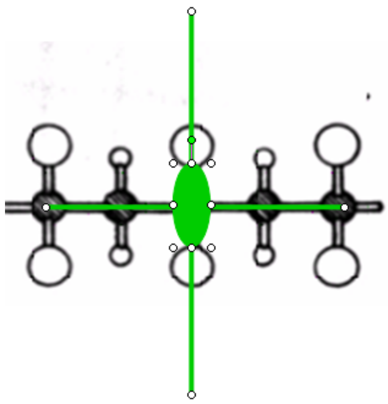
4. El PVDF tiene como unidad estructural repetitiva $-CH_2-CF_2-$. En estado sólido las cadenas poliméricas están en conformación todo-*trans*, o estirada, es decir, todos los enlaces C-C en conformación *trans.* En la figura se representan dos vistas de un fragmento de la cadena de PVDF. Los círculos blancos grandes representan átomos de flúos, los blancos pequeños, átomos de hidrógeno, y los oscuros, átomos de carbono.

¿A qué clase pertenece la molécula de PVDF (considerada como infinitamente larga) en esta conformación?



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

Sol: $mm2$



5. El material (goma) del que se fabrican los neumáticos es un compuesto de caucho sintético SBR, de módulo elástico $E_c = 1.9\,GPa$ y negro de humo (carbono) de módulo elástico $E_n = 32\,GPa$. Se desea que el módulo de la goma sea de $E = 4\,GPa$. Para calcular el módulo elástico de la goma se usa la regla de Voigt-Reuss-Hill: el módulo del compuesto es la media aritmética de los módulos obtenidos con las regla de mezcla de Voigt y con la regla de mezcla de Reuss. Determinar qué fracción volumétrica de caucho sintético debe tener la goma.

- 0.721
- 0.869
- 0.171
- 0.283
- 0.537
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.:

Voigt: $E = V_c \cdot E_c + (1 - V_c) \cdot E_n$

Reuss $E^{-1} = V_c \cdot E_c^{-1} + (1 - V_c) \cdot E_n^{-1}$

Voigt-Reuss-Hill: $E = 0.5 \cdot \left[V_c \cdot E_c + (1 - V_c) \cdot E_n\right] + 0.5 \cdot \dfrac{1}{V_c \cdot E_c^{-1} + (1 - V_c) \cdot E_n^{-1}}$

que es una ecuación cuadrática en V_c cuya solución positiva es:

$$\frac{(E_n - E_c) - 2E + \sqrt{E_n^2 - 4 \cdot E \cdot E_n + 6 \cdot E_c \cdot E_n + 4 \cdot E^2 - 4 \cdot E \cdot E_c + E_c^2}}{2(E_n - E_c)} = 0.869$$

6. Un elastómero es un material elástico no lineal para el que la relación entre el esfuerzo de tracción τ y la elongación relativa λ está dada por:

$$\tau(\lambda) = E \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

donde la elongación relativa λ es la relación entre la longitud deformada y la longitud sin deformar. Para una pieza dada de cierto elastómero, una carga produce una elongación relativa de $\lambda_1 = 1.12$ ¿Cuál será la elongación relativa de la misma pieza y del mismo material para una carga doble?

- 1.42
- 1.66
- 1.45
- 1.27
- 1.89
- ninguna de las anteriores. La respuesta correcta es:

Sol.: para la primera carga se cumple: $\tau_1 = E\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)$

Para una carga doble: $\tau_2 = E\left(\lambda_2 - \frac{1}{\lambda_2^2}\right) = 2\tau_1 = 2E\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right) \Rightarrow \lambda_2 - \frac{1}{\lambda_2^2} = 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)$

Es decir: $\lambda_2 - \frac{1}{\lambda_2{}^2} = 2\cdot\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1{}^2}\right)$ $\quad 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1{}^2}\right) = 0.646$

De donde se obtiene

De esta ecuación resultante se obtiene, p.ej. **por el método de Newton-Raphson,:**

$$f(\lambda) = \lambda - \frac{1}{\lambda^2} - 2\cdot\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1{}^2}\right) \qquad \text{fprima}(\lambda) = 1 + \frac{2}{\lambda^3}$$

y partiendo de una aproximación inicial:

$$\lambda_0 = 1$$

$$\lambda_1 = \lambda_0 - \frac{f(\lambda_0)}{\text{fprima}(\lambda_0)} \qquad \lambda_1 = 1.215$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 - \frac{f(\lambda_1)}{\text{fprima}(\lambda_1)} \qquad \lambda_2 = 1.266$$

$$\lambda_3 = \lambda_2 - \frac{f(\lambda_2)}{\text{fprima}(\lambda_2)} \qquad \lambda_3 = 1.268$$

Y tomamos este último valor como correcto con tres cifras significativas: $\lambda = \lambda_3$ $\lambda = 1.27$

7. Un nylon 6,6 tiene una masa molecular media de $Mw = 15500$ kg/kmol. Calcular el grado de polimerización promedio.

- 12
- 129
- 365
- 69
- 233
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es:

Sol.: ver pag. 201 del texto. Masas atómicas: $Mw_C = 12.01$, $Mw_H = 1.00$, $Mw_O = 16.00$, $Mw_N = 14$.
La masa molecular de la unidad estructural repetitiva es:

$Mw_{UER} = 12\cdot Mw_C + 22\cdot Mw_H + 2Mw_O + 2Mw_N$ $\qquad Mw_{UER} = 226.12$ kg/kmol UER

Y por tanto el grado de polimerización promedio es: $\frac{Mw}{Mw_{UER}} = 69$

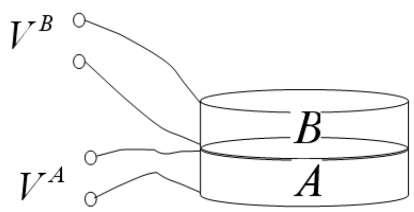
8. Determinar los índices de Miller de un plano que contiene los siguientes tres puntos (1, 1/2, 1); (1/2, 0, 3/4) y (1, 0 , 1/2) de una celda cúbica.

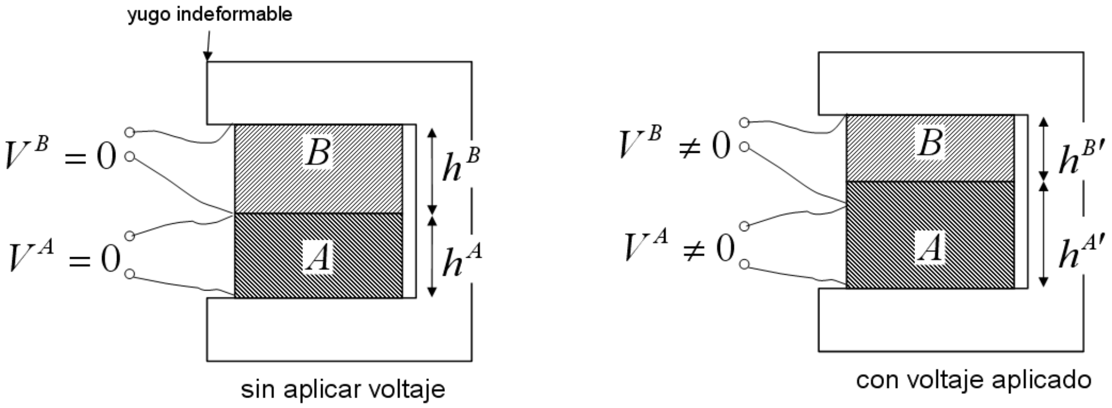
- $(1\,2\,\bar{1})$
- $(2\,2\,\bar{1})$
- $(1\,2\,2)$
- $(1\,3\,\bar{1})$
- $(\bar{1}\,2\,\bar{1})$
- ninguna de las anteriores. la respuesta correcta es :

Sol: ver problema 3.54, pág. 72 del texto. Solución disponible en Aulaweb: $(\bar{1}\;2\;\bar{2})$

Problema 1

Una aplicación reciente de los materiales cerámicos piezoeléctricos es la construcción de transformadores eléctricos muy ligeros, y que no necesitan componentes magnéticos ni bobinados. El principio de funcionamiento está ilustrado en la figura. Dos discos de materiales piezoeléctricos diferentes, A y B están en contacto mecánico, pero eléctricamente aislados entre sí. El conjunto está colocado en una estructura rígida e indeformable ("yugo") que mantiene constante el espesor conjunto de los dos discos.





Cada uno de los discos tiene contactos eléctricos en las caras circulares. El voltaje a transformar (V^A), se aplica entre las dos caras del disco A (primario). Como consecuencia del efecto piezoléctrico inverso el espesor de este disco se modifica del valor original h^A a un nuevo valor $h^{A'}$, y por tanto somete a compresión al disco B (secundario). En consecuencia, por efecto piezoeléctrico directo, entre las caras del disco B aparece un voltaje transformado V^B, que en general es diferente de V^A.

Para esta aplicación suelen usarse cerámicas PZT policristalinas tanto para el primario como para el secundario. Ambos discos son, desde el punto de vista mecánico, materiales homogéneos e isótropos. Como piezoeléctricos, ambos son homogéneos y han sido polarizados perpendicularmente a sus caras circulares.

Todas las propiedades físicas de los materiales (constantes dieléctricas κ, módulos piezoeléctricos d, módulos elásticos E_{Young}, etc), las dimensiones (radios R , espesores h) y la señal de entrada V^A son conocidas.

En primera aproximación considerar que el material del disco B tiene un módulo elástico muy inferior al de A y que por tanto éste se deforma libremente al aplicar V^A (el disco B no opone resistencia a la variación de espesor del disco A; el disco A se deforma como si B no existiera, y el disco B se ve forzado a ocupar el espacio restante en el yugo). Tener en cuenta además que las deformaciones son muy pequeñas.

- ¿a qué clase pertenecen los materiales A y B?
- representar los ejes convencionales para los discos A y B

Calcular en función de las variables (propiedades físicas, geometría, módulos, etc) que consideres necesarias:

- el espesor $h^{A'}$, del disco A (primario) al aplicar V^A.
- el esfuerzo τ que esta deformación del primario causa en el disco B (secundario)
- V^B (la diferencia de potencial que aparece entre las caras del secundario debido a este esfuerzo) y la relación de transformación, es decir, V^B/V^A.

(3 puntos, 50 minutos)

Solución 1: al ser los PZT policristalinos y polarizados en una dirección, tienen un eje de orden infinito e infinitos planos que contienen al eje de orden infinito. Son de clase

$$\infty m$$

Para esta clase, el eje convencional 3 es en la dirección de polarización (en este caso perpendicular a las caras circulares) y los ejes convencionales 1 y 2 están contenidos en el plano de la cara circular).

El voltaje aplicado produce un campo eléctrico:

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ V^A / h^A \end{bmatrix}$$

Para calcular la deformación de A se aplica la ley constitutiva del efecto piezoeléctrico inverso, para el campo aplicado y para la matriz de módulos piezoeléctricos de la clase ∞m (apuntes 08_01_01.pdf)

$$\vec{\varepsilon} = \vec{E} \cdot \underset{\sim}{d}$$

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & E_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15}^A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15}^A & 0 & 0 \\ d_{31}^A & d_{31}^A & d_{33}^A & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_3 d_{31}^A & E_3 d_{31}^A & E_3 d_{33}^A & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Por tanto, el espesor del disco A varía en:

$$\Delta h^A = h^A \varepsilon_3^A = h^A E_3 d_{33}^A \qquad h^{A\prime} = h^A \left(1 + \varepsilon_3^A\right)$$

y el espesor del disco B disminuye en la misma cantidad:

$$\Delta h^B = -\Delta h^A$$

Esta variación del espesor es el efecto físico esencial para el funcionamiento del transformador. La deformación axial del disco B es:

$$\varepsilon_3^B = \frac{\Delta h^B}{h^B} = -\frac{h^A}{h^B} \varepsilon_3^A = -\frac{h^A E_3 d_{33}^A}{h^B}$$

Esta deformación es consecuencia de un esfuerzo en dirección axial en el disco B, considerado aisladamente, es decir, fuera del yugo, de módulo:

$$\left|\tau_3^B\right| = E_{Young}^B \varepsilon_3^B = \frac{h^A}{h^B} E_{Young}^B E_3 d_{33}^A$$

(a partir de aquí el problema es idéntico al 08_06_02). Por el efecto piezoeléctrico directo, este esfuerzo hace aparecer una polarización (momento dipolar / volumen) en B de:

$$P_3^B = d_{33}^B \tau_3^B = d_{33}^B E_{Young}^B \varepsilon_3^B \qquad (**)$$

y un dipolo entre las caras paralelas de B cuya componente 3 es:

$$p_3^B = P_3^B \pi \left(R^B\right)^2 h^{B\prime} \approx P_3^B \pi \left(R^B\right)^2 h^B \qquad (*)$$

que corresponde a una carga eléctrica entre las caras del disco (condensador plano paralelo):

$$Q^B = \frac{p_3^B}{h^{B\prime}} \approx \frac{p_3^B}{h^B} = C^B V^B = \varepsilon_0 \kappa^B \frac{\pi \left(R^B\right)^2}{h^B} V^B$$

donde ε_0 es la permitividad dieléctrica del vacío.

De donde se obtiene la diferencia de potencial entre las caras del disco B y la relación de transformación:

$$\frac{V^B}{V^A} = \frac{E_{Young}^B d_{33}^A d_{33}^B}{\kappa^B \varepsilon_0}$$

2) El problema puede hacerse algo más rigurosamente teniendo en cuenta también la deformación transversal (=radial). En este caso, bajo la suposición de que el disco B se deforma siguiendo exactamente la deformación del disco A, la deformación transversal (=radial, en cualquier dirección contenida en el plano 1-2) de B es la misma que la de A, es decir:

$$\varepsilon_1^B = \varepsilon_1^A ; \; \varepsilon_2^B = \varepsilon_2^A = \varepsilon_1^A$$

Por tanto $$\vec{\varepsilon}^{\,B} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1^B & \varepsilon_2^B & \varepsilon_3^B & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1^A & \varepsilon_1^A & -\dfrac{h^A}{h^B}\varepsilon_3^A & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Esta deformación produce en B (usando la matriz de rigidez para el material mecánicamente isótropo B) un esfuerzo o estado de tensión mecánica:

$$\vec{\tau}^{\,B} = \begin{bmatrix} c_{11}^B & c_{12}^B & c_{12}^B & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}^B & c_{11}^B & c_{12}^B & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}^B & c_{12}^B & c_{11}^B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dfrac{(c_{11}^B - c_{12}^B)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dfrac{(c_{11}^B - c_{12}^B)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dfrac{(c_{11}^B - c_{12}^B)}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1^B \\ \varepsilon_1^B \\ \varepsilon_3^B \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(c_{11}^B + c_{12}^B\right)\varepsilon_1^B + c_{12}^B\varepsilon_3^B \\ \left(c_{11}^B + c_{12}^B\right)\varepsilon_1^B + c_{12}^B\varepsilon_3^B \\ 2c_{12}^B\varepsilon_1^B + c_{11}^B\varepsilon_3^B \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Y por efecto piezoeléctrico directo: $$\vec{P}^{\,B} = \underset{\sim}{d}^{\,B} \cdot \vec{\tau}^{\,B}$$

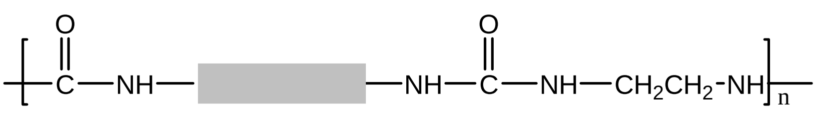
$$\vec{P}^{B} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15}^B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15}^B & 0 & 0 \\ d_{31}^B & d_{31}^B & d_{33}^B & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \left(c_{11}^B + c_{12}^B\right)\varepsilon_1^B + c_{12}^B\varepsilon_3^B \\ \left(c_{11}^B + c_{12}^B\right)\varepsilon_1^B + c_{12}^B\varepsilon_3^B \\ 2c_{12}^B\varepsilon_1^B + c_{11}^B\varepsilon_3^B \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \left[2d_{31}^B\left(c_{11}^B + c_{12}^B\right) + 2d_{33}^B c_{12}^B\right]\varepsilon_1^B + \\ \left(2d_{31}^B c_{12}^B + d_{33}^B c_{11}^B\right)\varepsilon_3^B \end{bmatrix}$$

Y el resto del problema es idéntico, sustituyendo la tercera componente de la polarización en vez de (**) en la expresión (*).

Problema 2

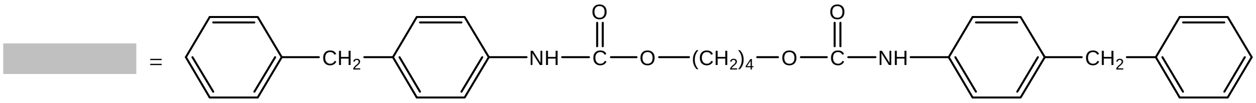
Los poliuretanos son polímeros muy versátiles, que se originan por la reacción entre dioles y diisocianatos. En ocasiones los diisocianatos también se pueden condensar con diaminas originando poliuretanos "mixtos" que combinan grupos uretano y urea.

Un elástomero especial de este tipo es el Spandex (P), comercializado por DuPont bajo el nombre de Lycra; sus características especiales se deben a la combinación de grupos rígidos y flexibles en su estructura:



P

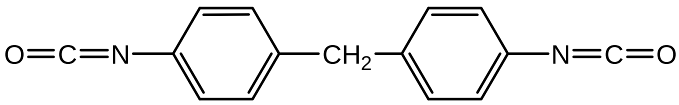
donde:



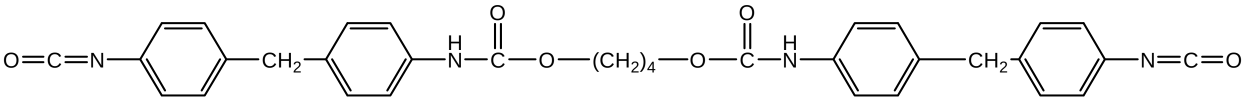
La síntesis de este compuesto se puede llevar a cabo en dos etapas:

- en una primera etapa el 1,4-butanodiol (A) reacciona el bis(4-isocianatofenil)metano (B) para dar el compuesto C
- en una segunda etapa C condensa con la 1,2-etanodiamina (D) para formar P

$HO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$ A



B



C

esquemáticamente:

$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ D

- Escribe las reacciones químicas correspondientes a cada etapa del proceso.
- Si se utilizan $m_B = 2\,kg$ de B, ¿qué cantidades de A y D (en kg) serán necesarias? ¿Cuál será la masa de polímero obtenida?
- Si se aplica un esfuerzo de $\tau_1 = 8\,MPa$ a una muestra de este material a $T = 22ºC$, y después de $t = 3$ días en condiciones de deformación constante el esfuerzo se ha reducido a $\tau_2 = 5\,MPa$, ¿cuál será su tiempo de relajación?

(3 puntos, 50 minutos)

Solución: $Mw_O = 16.00$, $Mw_H = 1.01$, $Mw_{Carb} = 12.01$, $Mw_N = 14.0$

$Mw_A = 4Mw_{Carb} + 2Mw_O + 10Mw_H$ $Mw_A = 90.14$ kg/kmol A

$Mw_B = 15Mw_{Carb} + 2Mw_N + 10Mw_H + 2Mw_O$ $Mw_B = 250.25$ kg/kmol B

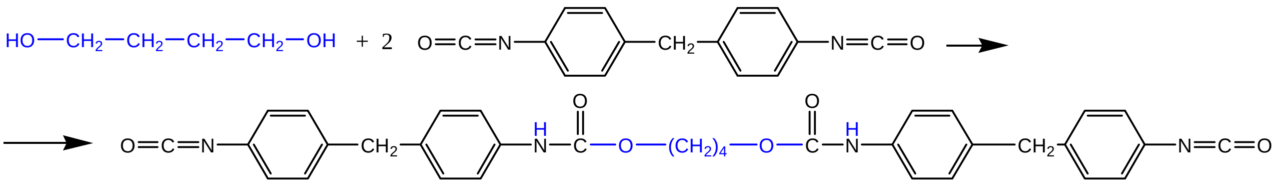
$Mw_C = 34 \cdot Mw_{Carb} + 6Mw_O + 30Mw_H + 4Mw_N$ $Mw_C = 590.64$ kg/kmol C

$Mw_D = 2Mw_{Carb} + 2Mw_N + 8Mw_H$ $Mw_D = 60.1$ kg/kmol D

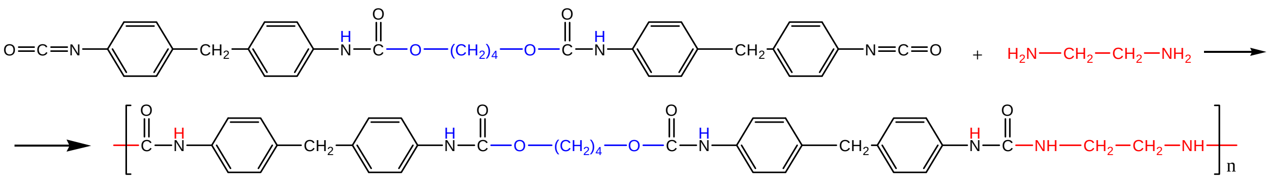
$Mw_{UER} = 36 \cdot Mw_{Carb} + 6 \cdot Mw_O + 38 \cdot Mw_H + 6Mw_N$ $Mw_{UER} = 650.74$ kg/kmol UER

$Mw_{H2O} = 2Mw_H + Mw_O$ $Mw_{H2O} = 18.02$ kg/kmol H_2O

1. primera etapa: ***A + 2B → C***



segunda etapa : **C + D → P**



Para obtener $n_{UER} = 1$ UER se precisa $n_A = 1$ molécula de A, $n_B = 2$ moléculas de B (que al reaccionar produce $n_C = 1$ molécula de C) y $n_D = 1$ molécula de D. Por tanto las cantidades de kmoles necesarias son:

$N_B = \frac{m_B}{Mw_B}$ $\quad N_B = 7.992 \times 10^{-3}$ kmol de B $\quad m_B = 2$ kg de B

$m_A = \frac{n_A}{n_B} \cdot N_B \cdot Mw_A$ $\quad m_A = 0.3602$ kg de A

$m_C = \frac{n_C}{n_B} \cdot N_B \cdot Mw_C$ $\quad m_C = 2.3602$ kg de C

$m_D = \frac{n_D}{n_B} \cdot N_B \cdot Mw_D$ $\quad m_D = 0.2402$ kg de D

Y la masa de polímero obtenida será:

$m_P = \frac{n_{UER}}{n_B} \cdot N_B \cdot Mw_{UER}$ $\quad m_P = 2.6004$ kg de P

El balance de masas (masa de reactivos = masa de P + masa de productos de bajo peso molecular, si los hay) debe satisfacerse:

Para la primera fase: $m_A + m_B - m_C = 0$

Para la segunda fase: $m_C + m_D - m_P = 0$

Para la reacción global: $m_A + m_B + m_D - m_P = 0$

La relajación del esfuerzo a deformación constante obedece una ley exponencial (ver texto, pág. 223). El tiempo de relajación se obtiene directamente de la expresión (7.10):

$t_{relajación} = \frac{t \cdot 86400}{\ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)}$ $\quad t_{relajación} = 5.515 \times 10^5$ s