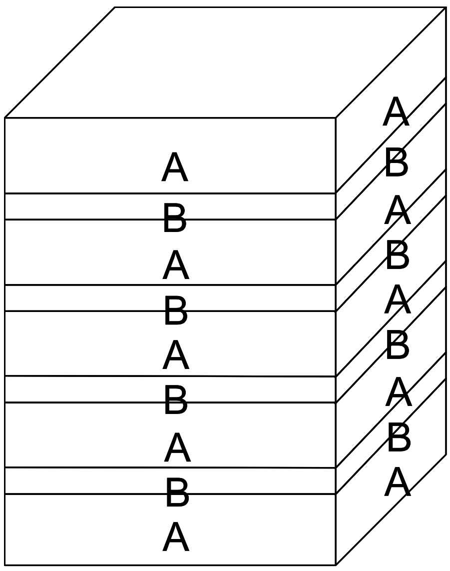
Nombre y apellidos: **Número de matrícula:**

- **<u>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.</u>**
- **sólo puntuarán las respuestas con un razonamiento matemático, gráfico, etc.**
- **las respuestas incorrectas no restan puntos**
- **usar por favor bolígrafo, pluma o rotulador; <u>no</u> usar lápiz**
- **usar estas mismas hojas para hacer los cálculos, <u>no usar ningún otro papel</u>**
- **60 min, 0.5 puntos cada problema**

Las preactas se publicarán no más tarde del día 20 de junio y la revisión de examen será el 22 de junio a las 10:00 en la sala R1.

1. Un soporte en una estructura está compuesto de capas de dos materiales diferentes, A y B, como se indica en la figura. Los módulos elásticos de los materiales son $E_A = 1.2 \times 10^9$ Pa y $E_B = 3.2 \times 10^9$ Pa, y sus fracciones volumétricas son $V_A = 0.23$ y $V_B = 0.77$. El material A puede soportar una deformación longitudinal máxima de $\varepsilon max_A = 0.02$ (es decir, se rompe para deformaciones longitudinales mayores), y B soporta como máximo $\varepsilon max_B = 0.01$. El área transversal del soporte es $S = 0.01$ m^2. Determinar qué fuerza máxima de tracción puede resistir el soporte.



- $1.188 \cdot 10^6$ N
- $2.112 \cdot 10^5$ N
- $2.4 \cdot 10^5$ N
- $1.74 \cdot 10^6$ N
- $7.2 \cdot 10^4$ N
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es:...

Sol.: en la situación descrita en el enunciado, los dos componentes se encuentran en condiciones de isotensión. Por lo tanto se cumple:

$$\tau_A = \tau_B = \tau_C \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_A E_A = \varepsilon_B E_B = \varepsilon_C E_C = \tau_C \qquad (1)$$

(el subíndice C se refiere al compuesto)

donde el módulo del compuesto en isotensión es:

$$E_c = \left(V_A \cdot E_A^{-1} + V_B \cdot E_B^{-1}\right)^{-1} \qquad E_c = 2.313 \times 10^9 \ \text{Pa}$$

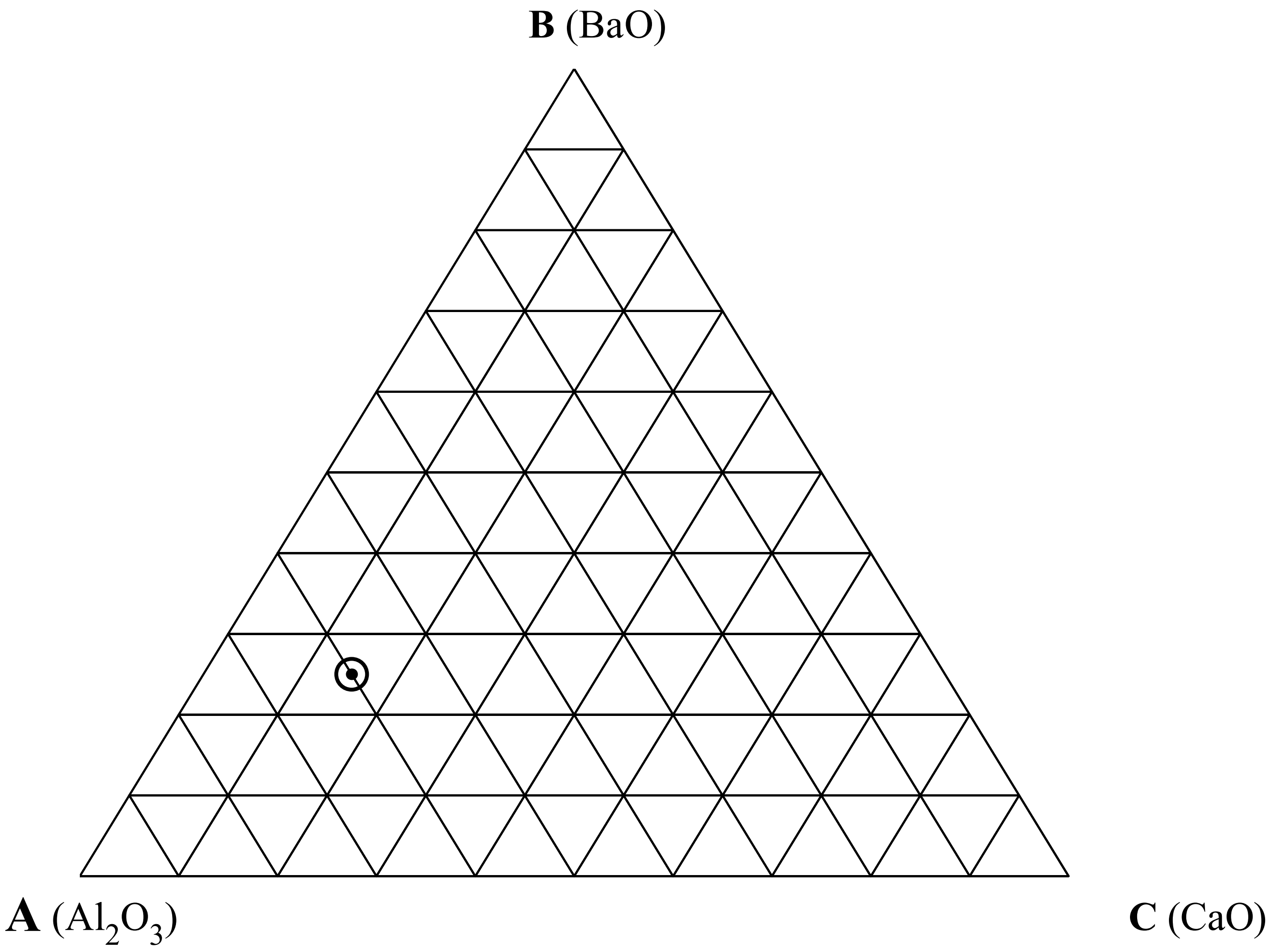
De (1): $$\varepsilon_A = \frac{\tau_C}{E_A} = \frac{F}{SE_A} \quad \Rightarrow \quad F = \varepsilon_A S E_A$$

La fuerza máxima, suponiendo que el componente A es el que primero falla, se obtiene sustituyendo εmax_A **en la expresión anterior. Para B, la expresión es análoga. El soporte fallará cuando se alcance la deformación límite más baja de las dos, sea la de A o la de B:**

$$F_{max} = \min\left(\varepsilon max_A \cdot S \cdot E_A , \varepsilon max_B \cdot S \cdot E_B\right) \qquad F_{max} = 2.4 \times 10^5 \ \text{N}$$

2. Determinar la composición másica (fracciones másicas de A, B y C) del punto indicado en el diagrama triangular. El diagrama triangular es en base molar (fracciones molares).

Usar las masas atómicas: $Mw_{Ba} = 137$, $Mw_{O} = 16$, $Mw_{Ca} = 40$, $Mw_{Al} = 27$.



- $x_A = 0.196$, $x_B = 0.588$, $x_C = 0.215$
- $x_A = 0.165$, $x_B = 0.744$, $x_C = 0.091$
- $x_A = 0.385$, $x_B = 0.192$, $x_C = 0.423$
- $x_A = 0.435$, $x_B = 0.326$, $x_C = 0.239$
- $x_A = 0.567$, $x_B = 0.355$, $x_C = 0.078$
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es:..

Solución: la composición molar (fracciones molares) se lee directamente del diagrama:

$X_A = 0.6$ $\quad X_B = 0.25$ $\quad X_C = 1 - X_A - X_B$ $\quad X_C = 0.15$

Las masas molares de A, B y C son:

$Mw_A = 2Mw_{Al} + 3Mw_O$ $\quad Mw_B = Mw_{Ba} + Mw_O$ $\quad Mw_C = Mw_{Ca} + Mw_O$

$Mw_A = 102$ kg/kmol A $\quad Mw_B = 153$ kg/kmol B $\quad Mw_C = 56$ kg/kmol C

Por tanto las fracciones másicas (x_A, x_B, x_C):

$$x_A = \frac{X_A \cdot Mw_A}{X_A \cdot Mw_A + X_B \cdot Mw_B + X_C \cdot Mw_C} \qquad x_B = \frac{X_B \cdot Mw_B}{X_A \cdot Mw_A + X_B \cdot Mw_B + X_C \cdot Mw_C}$$

$$x_C = 1 - x_A - x_B$$

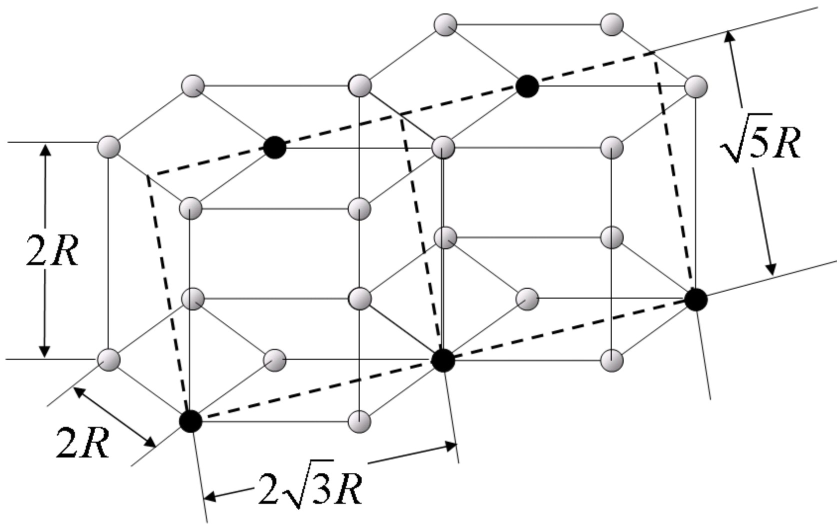
$x_A = 0.567$ $\quad x_B = 0.355$ $\quad x_C = 0.078$

3. Determinar la densidad superficial de átomos (átomos por m^2) en los planos de la forma $\{1\bar{2}11\}$ de un cristal hexagonal formado por una red hexagonal P y una base de un sólo átomo de radio $R = 0.16$ nm. Los átomos se consideran esféricos y los vecinos inmediatos son tangentes entre sí.

- $6.587 \cdot 10^{18}$ átomos/m^2.
- $7.639 \cdot 10^{18}$ átomos/m^2.
- $3.985 \cdot 10^{18}$ átomos/m^2.
- $5.043 \cdot 10^{18}$ átomos/m^2.
- $8.965 \cdot 10^{18}$ átomos/m^2.
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es:..

Sol.: la figura muestra una porción del cristal: en cada punto de red se coloca la base, un átomo esférico, con lo que resulta la estructura hexagonal más sencilla (recordar que la celda hexagonal es un prisma que tiene como base un rombo formado por dos triángulos equiláteros; la celda hexagonal NO es un prisma hexagonal; la porción de cristal de la figura tiene el volumen de 6 celdas).

Uno de los planos de la forma indicada contiene los átomos sombreados en negro. Este plano corta a la estructura según las líneas de trazos. Cada uno de los dos rectángulos marcados contiene un único átomo: por ejemplo, si se cuentan fracciones de átomo, cada rectángulo contiene medio átomo, situado en el centro del lado superior, y dos veces un cuarto de átomo, situados en las dos esquinas inferiores.



Por tanto la densidad superficial de átomos es:

$$\frac{1}{\left(\sqrt{5}\,R\cdot 10^{-9}\right)\cdot\left(2\sqrt{3}\,R\cdot 10^{-9}\right)} = 5.043\times 10^{18}\ \text{átomos/m}^2$$

4. De un material cerámico del sistema monoclínico se conocen los valores de las siguientes componentes de la conductividad térmica (propiedad de segundo orden, simétrica):
$k_{11} = 2.45$ W/m.K, $k_{22} = 7.32$ W/m.K, $k_{33} = 5.33$ W/m.K, $k_{13} = 1.53$ W/m.K,
referidos a los ejes convencionales del material.
A partir del monocristal se ha fabricado una probeta cilíndrica de lado $L = 0.1$ m y diámetro $D = 0.002$ m, cuyo eje forma un ángulo de $\theta_1 = 55\,^{o}$ con el eje convencional 1, y un ángulo $\theta_2 = 65\,^{o}$ con el eje convencional 2. Determinar la conductividad térmica de la probeta en la dirección de su eje.

- 10.534 W/m.K
- 9.423 W/m.K
- 5.970 W/m.K
- 5.681 W/m.K
- 7.871 W/m.K
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es:..

Sol.: el valor de una propiedad de segundo orden simétrica, como la conductividad térmica, en una dirección dada es:

$$k_{\underline{n}} = l_i l_j k_{ij}$$

donde las l_i son las componentes (cosenos directores) de un vector unitario $\underline{n}$ que apunta en la dirección en la que se quiere calcular la propiedad. Los cosenos directores de la dirección del eje de la probeta son:

$$l_1 = \cos\left(\theta_1 \cdot \frac{\pi}{180}\right) \qquad l_2 = \cos\left(\theta_2 \cdot \frac{\pi}{180}\right) \qquad l_3 = \sqrt{1 - \left(l_1^{\,2} + l_2^{\,2}\right)}$$

$$l_1 = 0.574 \qquad l_2 = 0.423 \qquad l_3 = 0.702$$

Por tanto, el valor de la conductividad en la dirección del eje es:

$$l_1^{\,2} k_{11} + l_2^{\,2} k_{22} + l_3^{\,2} k_{33} + 2 l_1 \cdot l_3 k_{13} = 5.97 \qquad \text{W/m.K}$$

5. Determinar la conductividad eléctrica a 300 K del germanio dopado con $N_{Al} = 8.3 \times 10^{20}$ átomos de aluminio por m^3 y $N_{Se} = 5.2 \times 10^{21}$ átomos de selenio por m^3. Considerar ionización completa de los dopantes y tomar las movilidades de los portadores en este germanio dopado iguales a las movilidades de los portadores en el germanio puro.

- 805 S/m
- 597 S/m
- 1080 S/m
- 693 S/m
- 936 S/m
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es:..

Sol.: las movilidades de los portadores en el Ge puro son:

$\mu_n = 0.39$ **m²/V.s** $\mu_p = 0.19$ **m²/V.s**

El aluminio es un dopante tipo p del grupo III que da un hueco (acepta un electrón) por átomo, mientras que el selenio es un dopante tipo n del grupo VI que da dos electrones por átomo. Para las concentraciones de dopantes dadas, los portadores mayoritarios son los electrones, y su concentración es:

$n_n = 2N_{Se} - N_{Al}$ $n_n = 9.57 \times 10^{21}$ **electrones/m³**

La conductividad es: $\sigma = n_n \cdot \mu_n \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}$ $\sigma = 597.2$ **S/m**

6. En la síntesis del kevlar se consumen como disolvente $m_A = 5.1$ kg de H_2SO_4 (A) puro por cada kg de kevlar que se produce. El precio del ácido es $p_A = 0.05$ €/kg de A y una vez empleado como disolvente en la síntesis, se recupera totalmente y se neutraliza con $CaCO_3$ (C, precio $p_C = 0.035$ €/kg de C) para formar yeso (Y) $CaSO_4$ según:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

El yeso producido puede venderse a $p_Y = 0.03$ €/kg de Y. Determinar el coste neto de estas materias primas (gasto en A y C menos ingresos por venta de Y) por cada kg de kevlar.

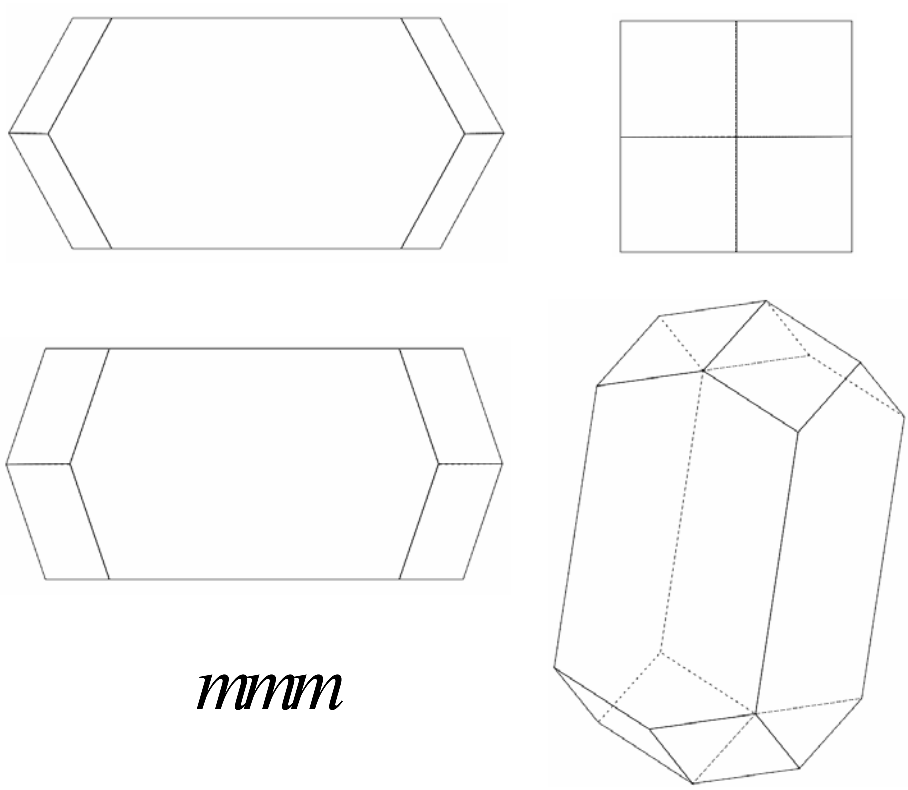
- 0.166 €/kg de kevlar
- 0.109 €/kg de kevlar
- 0.225 €/kg de kevlar
- 0.449 €/kg de kevlar
- 0.316 €/kg de kevlar
- ninguna de las anteriores, la respuesta correcta es:..

Sol.: de acuerdo con los datos, por cada kg de kevlar sintetizado se consumen $m_A = 5.1$ **kg de ácido, que son** $\frac{m_A}{Mw_A} = 0.052$ **kmol de ácido (**$Mw_A = 98$ **es la masa molecular de A).**

De acuerdo con la reacción de neutralización dada, por cada kmol de ácido que se neutraliza, se necesita 1 kmol de C y se produce 1 kmol de Y. Este kmol corresponde a $1 \cdot Mw_C = 100$ **kg de** $CaCO_3$ **y** $1 \cdot Mw_Y = 136$ **kg de Y. El coste neto es:**

$$m_A \cdot p_A + \frac{m_A}{Mw_A} \cdot \left(1 \cdot Mw_C \cdot p_C - 1 \cdot Mw_Y \cdot p_Y\right) = 0.225 \quad \text{€/kg de kevlar}$$

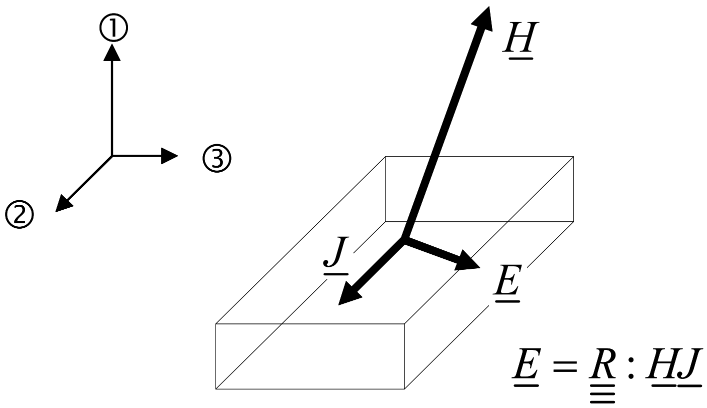
7. Determinar a qué clase cristalográfica pertenece este monocristal de un material cerámico:



- *mmm*
- $4mm$
- $2/m$
- $mm2$
- 2
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es: ....

8. El efecto Hall se emplea para determinar la orientación de un dispositivo (p.ej. un teléfono móvil) respecto de un campo magnético (p.ej. el de la tierra). Al hacer pasar una corriente eléctrica conocida por un sensor en forma de barra (ver figura) de un material que presenta efecto Hall y que está situado en un campo magnético, aparece un campo eléctrico en el material de cuya medida se determina H. El campo eléctrico debido al efecto Hall está dado por la ley constitutiva:

$\underline{E} = \underline{\underline{\underline{R}}} : \underline{H}\underline{J}$ donde: $\underline{E}$ es el campo eléctrico,
$\underline{\underline{\underline{R}}}$ el coeficiente de efecto Hall,
$\underline{H}$ el campo magnético
$\underline{J}$ la densidad de corriente eléctrica.



Para la situación representada en la figura (en la que los ejes son los convencionales del material del que está hecho el sensor, las caras de la barra son perpendiculares a los ejes, y la corriente circula en la dirección del eje 2), y supuestas conocidas todas las componentes R_{ijk} del coef. de efecto Hall, la componente 2 del campo eléctrico está dada por:

- $R_{21m} H_m J_2$
- $R_{k2j} H_2 J_j$
- $R_{11k} H_k J_1$
- $R_{2kj} H_k J_j$
- $R_{22n} H_n J_2$
- ninguna de las anteriores; la respuesta correcta es: ....

Sol.: la ley constitutiva del efecto Hall, escrita por componentes es: $E_i = R_{ijk} H_k J_j$

Para este caso, sólo existe la componente 2 de la densidad de corriente, y sólo hay que calcular la componente 2 del campo eléctrico. Particularizando los índices de J y de E para el valor 2 se obtiene:

$$E_2 = R_{22k} H_k J_2 = R_{22n} H_n J_2$$

donde en la segunda igualdad sólo se ha cambiado el nombre del pseudoíndice de "k" a "n".

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

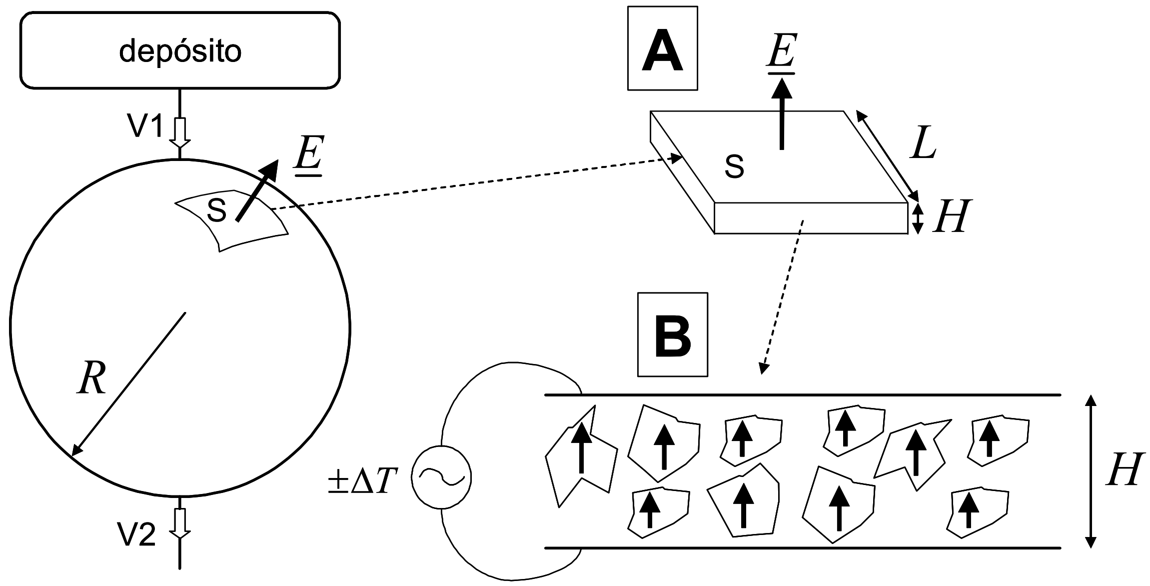
Una microbomba de dosificación de medicamentos es una membrana piezoeléctrica esférica llena del fluido a dosificar (ver figura). Funciona contrayéndose y expandiéndose al aplicarle un campo eléctrico $\underline{E}$ que es radial en todos los puntos de la membrana. Al expandirse, la bomba aspira fluido del depósito a través de la válvula de no retorno V1, y al contraerse impulsa el fluido a través de la válvula de no retorno V2. El campo eléctrico se produce aplicando una diferencia de potencial entre la cara interna y la cara externa de la membrana. La diferencia de potencial se hace variar cíclicamente de $-\Delta T$ a $+\Delta T$ voltios (parte B de la figura).

El material de la membrana consta de una matriz isotrópica en la que hay dispersas partículas de un material piezoeléctrico, que han sido polarizadas previamente como se indica con las flechas en la parte B de la figura. El espesor H de la membrana es mucho menor que su radio R, es decir, $H/R \approx 0$.

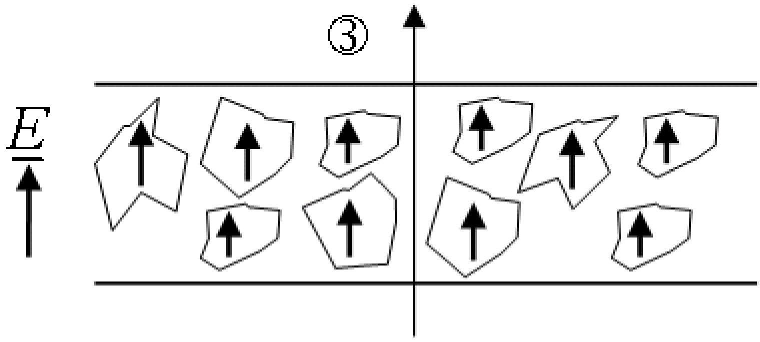
- calcular el tensor de deformación ε en un punto cualquiera de la esfera cuando se aplican $+\Delta T$ voltios entre las caras interna y externa en función de los módulos piezoeléctricos, de ΔT y de las demás variables que se consideren necesarias, indicando con claridad los ejes del sistema al que está referido el tensor ε,
- considerar una porción S pequeña y cuadrada de membrana (despreciando la curvatura de la esfera) de lado L, y calcular la variación relativa de su área $\Delta S/S$ debida a la deformación lateral del material de la membrana,
- dado que la variación relativa del área de toda la esfera es igual al $\Delta S/S$ anterior, calcular la variación ΔR_{lat} del radio de la esfera y con éste la variación ΔVol_{lat} del volumen de la esfera debida <u>sólo</u> a la deformación lateral de la membrana,
- calcular la variación en el volumen de la esfera debida <u>sólo</u> a la variación en el espesor de la membrana ΔV_{esp},
- calcular el volumen impulsado por la bomba cuando el potencial aplicado cambia de $+\Delta T$ a $-\Delta T$ voltios (un ciclo de contracción-expansión).

<u>considerar pequeña deformación y, si es necesario, usar la aproximación:</u> $(1 + x)^n \approx 1 + nx$ para $|x| \ll 1$.

(45 min, 3 puntos)



Sol.: el material tiene un eje de orden infinito en la dirección de polarización de las partículas piezoeléctricas, por ser invariante respecto a cualquier rotación en torno a este eje. El eje de orden infinito debe ser el eje convencional 3. En cada punto de la membrana este eje apunta en dirección radial, igual que el campo eléctrico aplicado:

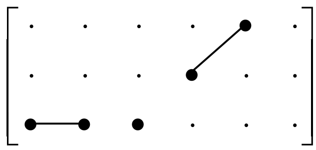


Los otros dos ejes se pueden elegir arbitrariamente siempre que sean perpendiculares al 3 y perpendiculares entre sí. Las direcciones 1 y 2 son equivalentes en todas las propiedades, y el material es transversalmente isótropo.

Puesto que el material tiene infinitos planos de simetría que contienen al eje 3, y además no tiene simetría de vector axial, típica de materiales con props. magnéticas, pertence a la clase:

$$\infty m$$

Para esta clase, la estructura de los módulos piezoeléctricos es (ver 02_01_02):



Tiene por tanto tres módulos independientes, d_{31}, d_{33} y d_{24}. Para obtener el tensor deformación causado por el campo eléctrico aplicado, basta multiplicar el vector campo eléctrico por la matriz de módulos piezoeléctricos (efecto piezoeléctrico inverso):

$$\varepsilon_i = E_j d_{ji}$$

$$clase\ \infty m: \quad \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & E_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{24} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & d_{24} & \cdot & \cdot \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_3 d_{31} \\ E_3 d_{31} \\ E_3 d_{33} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

con lo cual, el tensor de deformación cuando se aplica una diferencia de potencial de T voltios es:

$$[\![\underline{\underline{\varepsilon}}]\!] = \begin{bmatrix} E_3 d_{31} & 0 & 0 \\ 0 & E_3 d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & E_3 d_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\Delta T}{H} d_{31} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta T}{H} d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta T}{H} d_{33} \end{bmatrix}$$

y similar pero con signo opuesto en las tres componentes cuando la diferencia de potencial es de -DT voltios .

De acuerdo con la orientación de los ejes convencionales, una porción de la superficie de la esfera, por ejemplo de forma cuadrada, sufre una variación relativa de área (en pequeña deformación) dada por:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{L(1+\varepsilon_{11})L(1+\varepsilon_{22}) - L^2}{L^2} \simeq \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} = 2\varepsilon_{11}$$

$$\frac{\Delta S}{S} = 2\varepsilon_{11} = \frac{2\Delta T d_{31}}{H}$$

Esta variación relativa de área es la misma para la superficie de toda la esfera, lo que implica:

$$2\varepsilon_{11} = \frac{2Td_{31}}{H} = \left.\frac{\Delta S}{S}\right|_{esfera} = \frac{4\pi R_{final}^2 - 4\pi R^2}{4\pi R^2} = \left(\frac{R_{final}}{R}\right)^2 - 1$$

de donde la variación en el radio de la esfera debida a la deformación lateral es:

$$R_{final} = R\sqrt{1+2\varepsilon_{11}} \simeq R(1+\varepsilon_{11}) \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta R_{lat}}{R} = \frac{R_{final} - R}{R} = \varepsilon_{11} \qquad \Delta R_{lat} = R\varepsilon_{11} = R\frac{\Delta T d_{31}}{H}$$

La variación de volumen debida a la deformación lateral resulta entonces:

$$\frac{\Delta V_{lat}}{V} = \frac{R_{final}^3 - R^3}{R^3} = \frac{(R+\Delta R_{lat})^3 - R^3}{R^3} = \left(1+\frac{\Delta R_{lat}}{R}\right)^3 - 1 \simeq \left(1+3\frac{\Delta R_{lat}}{R}\right) - 1 = 3\varepsilon_{11}$$

$$\Delta V_{lat} = 3V\varepsilon_{11} = \frac{3V\Delta T d_{31}}{H}$$

Igualmente, la variación de volumen debida a la deformación en el espesor es:

$$\frac{\Delta V_{esp}}{V} = \frac{(R+\Delta R_{esp})^3 - R^3}{R^3} = \left(1+\frac{\Delta R_{esp}}{R}\right)^3 - 1 \simeq 1+3\frac{\Delta R_{esp}}{R} - 1 = 3\varepsilon_{33}$$

Y puesto que la variación de espesor es: $\Delta R_{esp} = H\varepsilon_{33}$
resulta igualmente:

$$\frac{\Delta V_{esp}}{V}=\frac{\left(R+\Delta R_{esp}\right)^3-R^3}{R^3}=\left(1+\frac{\Delta R_{esp}}{R}\right)^3-1\simeq 1+3\frac{H\varepsilon_{33}}{R}-1=3\frac{H}{R}\varepsilon_{33}$$

$$\frac{\Delta V_{esp}}{V}=3\frac{H}{R}\varepsilon_{33}\simeq 0$$ **ya que** $H \ll R$

Por tanto, <u>la variación en el volumen de la esfera es debida primordialmente a la contracción o expansión lateral del material de la membrana, y no a la variación en el espesor de la membrana</u>.

Mientras que el primer efecto es de orden de magnitud ε, el segundo es de orden de magnitud εH/R, despreciable frente al primero al ser el espesor mucho menor que el radio (H/R<<1). Esto también implica que el valor de d_{33} no influye en el resultado. Para fabricar una bomba piezoeléctrica con este diseño lo ideal es usar para la membrana un material que tenga el módulo d_{31} lo mayor posible. d_{33} no tiene influencia en la operación de la bomba.

En este caso, pese a que el material de la membrana es anisótropo, es transversalmente isótropo, y la deformación de la bomba corresponde puramente a contracción lateral, en el plano en el que el material es isótropo. Como consecuencia, la única componente de ε que aparece en el resultado es la transversal ε_{11}, y la variación relativa del volumen de la bomba, que es una membrana hueca, es el mismo que tendría si fuera una esfera maciza de un material isótropo: $3\varepsilon_{11}$. Este efecto es consecuencia directa de la isotropía transversal del material de la membrana.

Si la bomba piezoeléctrica fuera de pared gruesa (H no despreciable frente a R), las dos contribuciones a la variación de volumen serían importantes y el valor de ε_{33} aparecería en el resultado e influiría en el diseño de la bomba. Además, el campo eléctrico no sería homogéneo (constante) dentro de la pared de la bomba.

En un ciclo de contracción/expansión, el volumen de fluido impulsado por la bomba es el doble de la variación calculada anteriormente (la diferencia entre el volumen mínimo y el volumen máximo del volumen encerrado por la membrana):

$$V_{fluido}=2\Delta V_{lat}=6V\varepsilon_{11}=8\pi\frac{R^3\Delta T d_{31}}{H}$$

Puesto que las variaciones en el radio de la esfera son pequeñas, el problema puede hacerse de modo más directo usando el primer término en los desarrollos en serie del volumen y de la superficie de la esfera, (es decir, calculando cuánto varían el volumen y la superficie de la esfera cuando el radio sufre una variación pequeña) lo que es válido por ser pequeña deformación:

$$\Delta V_{esfera} \simeq \frac{dV}{dR}\Delta R = \frac{d\left(\frac{4\pi}{3}R^3\right)}{dR}\Delta R = 4\pi R^2 \Delta R \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta V_{esfera}}{V_{esfera}} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4\pi}{3}R^3}\Delta R = 3\frac{\Delta R}{R}$$

$$\Delta S_{esfera} \simeq \frac{dS}{dR}\Delta R = \frac{d\left(4\pi R^2\right)}{dR}\Delta R = 8\pi R \Delta R \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta S_{esfera}}{S_{esfera}} = \frac{8\pi R}{4\pi R^2}\Delta R = 2\frac{\Delta R}{R}$$

De la segunda se obtiene directamente:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{2}\frac{\Delta S_{esfera}}{S_{esfera}} = \frac{1}{2}\frac{\Delta S}{S} = \frac{1}{2}2\varepsilon_{11} = \varepsilon_{11}$$

y con ésta y la primera obtenemos directamente el mismo resultado que por el método anterior:

$$\frac{\Delta V_{lat}}{V} = 3\frac{\Delta R}{R} = 3\varepsilon_{11} = 3\frac{\Delta T d_{31}}{H}$$

Problema 2

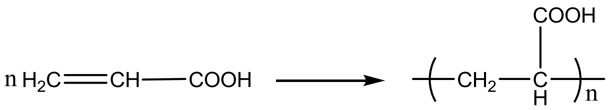
Nombre: **Número de matrícula:**

Uno de los diseños más habituales de pañales desechables consiste en la superposición de varias capas de materiales:

- una primera capa porosa de naturaleza hidrofóbica como el polipropileno (PP)
- una capa central que constituye el centro absorbente, compuesta de celulosa (C) y un polímero súper absorbente (SAP) como el poliacrilato de sodio entrecruzado
- un revestimiento exterior impermeable, usualmente de polietileno (PE)

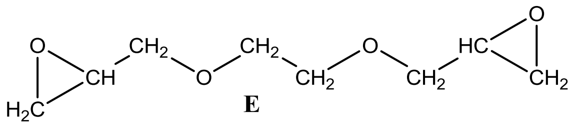
El polímero súper absorbente (SAP) se prepara en tres etapas:

I. polimerización del monómero ácido acrílico (A) para dar ácido poliacrílico (PA)



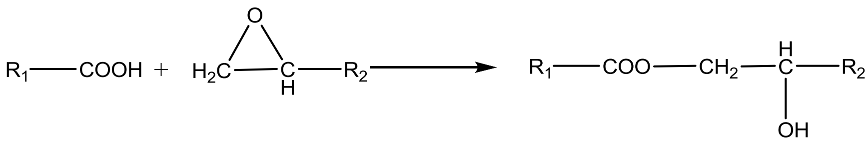
A PA

II. reticulación (o entrecruzamiento) de las cadenas de ácido poliacrílico (PA) por tratamiento con un agente de entrecruzamiento E:



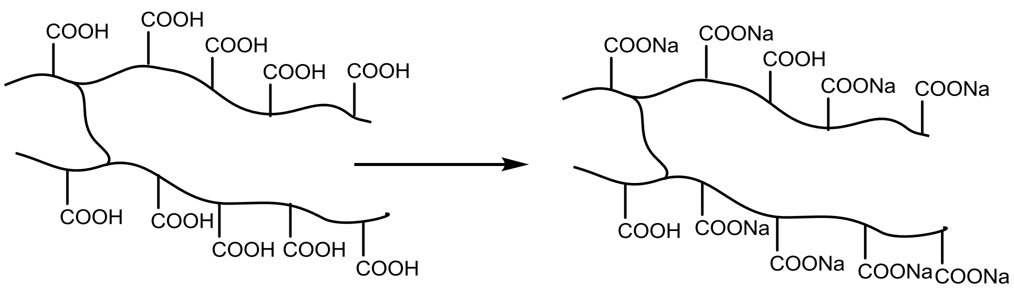
E

de acuerdo con la siguiente reacción entre ácidos carboxílicos (COOH) y epóxidos:



III. tratamiento con NaOH del polímero reticulado, con el fin de obtener las sales sódicas correspondientes

$$R-COOH + NaOH \longrightarrow R-COONa + H_2O$$



La calidad final del producto se evalúa considerando entre otros factores la capacidad de absorción. De forma general, la capacidad de absorción de una sustancia se define como la masa de agua retenida por masa de sustancia (ambas en las mismas unidades). La incorporación de los polímeros súper absorbentes ha permitido aumentar la capacidad de absorción a la vez que disminuir el peso de los pañales. Así, un pañal de 40 g, con la siguiente distribución de masa: PP (5.9 g), C (18.5 g), SAP (12.6 g) y PE (3.0 g), puede retener 450 g de agua.

Determinar:

- la capacidad de absorción de la capa central, considerada como un material compuesto
- las capacidades de absorción de la celulosa y del SAP, sabiendo que la capacidad de absorción del SAP es 40 veces la de la celulosa
- la diferencia de densidad entre este pañal y otro en el que el SAP ha sido reemplazado por celulosa, manteniendo la masa total del pañal
- la cantidad de E (en kg) necesaria para reticular 1000 kg de ácido poliacrílico (PA), si se utiliza una relación molar de agente de entrecruzamiento (E) a monómero (A) de 0.05 ($\frac{moles\ de\ E}{moles\ de\ A} = 0.05$)
- la cantidad de NaOH (en kg) que se requiere para transformar el 80% de los grupos COOH presentes en 1000 kg del polímero entrecruzado en grupos COONa.

Datos: $\rho_{PE} = 950\,\frac{kg}{m^3}$; $\rho_{PP} = 910\,\frac{kg}{m^3}$; $\rho_C = 1440\,\frac{kg}{m^3}$; $\rho_{SAP} = 750\,\frac{kg}{m^3}$

Masas atómicas: C = 12 H = 1 O = 16 Na = 23

Suponer rendimiento cuantitativo en cada etapa.

(3 puntos, 45 minutos)

Solución:

Determinar:

- **la capacidad de absorción de la capa central, considerada como un material compuesto:**

de acuerdo con la definición de capacidad de absorción de una sustancia: masa de agua retenida por masa de sustancia (ambas en las mismas unidades) y teniendo en cuenta que la capa central es el núcleo absorbente

$$capacidad\ de\ absorción_{capa\ central} = \frac{masa\ de\ agua\ retenida}{masa\ de\ sustancia\ capa\ central} = \frac{450}{18.5+12.6} = 14.47$$

- **las capacidades de absorción de la celulosa y del SAP, sabiendo que la capacidad de absorción del SAP es 40 veces la de la celulosa**

Teniendo en cuenta que la masa total de agua retenida en la capa central

$$(masa\ de\ agua\ retenida)_{capa\ central} = (masa\ de\ agua\ retenida)_{celulosa} + (masa\ de\ agua\ retenida)_{SAP}$$

y que, por definición:

$$(masa\ de\ agua\ retenida)_{sutancia} = (capacidad\ de\ absorción)_{sustancia} \times\ (masa\ )_{sustancia}$$

$$450 = (capacidad\ absorción)_{celulosa} \times masa_{celulosa} + (capacidad\ absorción)_{SAP} \times masa_{SAP}$$

Y como $(capacidad\ absorción)_{SAP} = 40\ (capacidad\ absorción)_{celulosa}$, simplemente sustituyendo:

$$450 = (capacidad\ absorción)_{celulosa} \times 18.5 + 40(capacidad\ absorción)_{celulosa} \times 12.6$$

$(capacidad\ absorción)_{celulosa} = 0.86$

$(capacidad\ absorción)_{SAP} = 34.45$

- **la diferencia de densidad entre este pañal y otro en el que el SAP ha sido reemplazado por celulosa, manteniendo la masa total del pañal.**

  la densidad de un material compuesto ($\rho_{compuesto}$) en función de las fracciones másicas de los componentes (X_1, X_2, X_3 ...) es:

$$\frac{1}{\rho_{compuesto}} = \frac{X_1}{\rho_1} + \frac{X_2}{\rho_2} + \frac{X_3}{\rho_3} + \cdots$$

En el primer caso, la densidad se calcula a partir de las fracciones másicas y densidades de los cuatro componentes (PP, C, SAP y PE):

$$\frac{1}{\rho_{pañal\ 1}} = \frac{\frac{5.9}{40}}{910} + \frac{\frac{18.5}{40}}{1440} + \frac{\frac{12.6}{40}}{750} + \frac{\frac{3}{40}}{950} \Rightarrow \rho_{pañal\ 1} = 1018.1\frac{kg}{m^3}$$

En el segundo caso hay solo tres componentes (PP, C y PE):

$$\frac{1}{\rho_{pañal\ 2}} = \frac{\frac{5.9}{40}}{910} + \frac{\frac{18.5+12.6}{40}}{1440} + \frac{\frac{3}{40}}{950} \Rightarrow \rho_{pañal\ 2} = 1280.5\frac{kg}{m^3}$$

$$\Delta\rho = 262.4\ \frac{kg}{m^3}$$

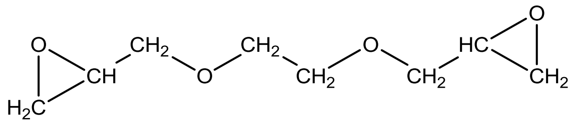
Masas moleculares:

Monómero (A): $H_2C{=}CH{-}COOH$

$$C_3H_4O_2 = 72\,\frac{kg}{kmol}$$

Agente de reticulación (E):

$\mathbf{C_8H_{14}O_4 = 174\,\frac{kg}{kmol}}$



Hidróxido de sodio: NaOH = $\mathbf{40\,\frac{kg}{kmol}}$

- **la cantidad de E (en kg) necesaria para reticular 1000 kg de ácido poliacrílico (PA), si se utiliza una relación molar de agente de entrecruzamiento (E) a monómero (A) de 0.05 ($\frac{\boldsymbol{moles\ de\ E}}{\boldsymbol{moles\ de\ A}} = \mathbf{0.05}$)**

  En el proceso de polimerización (etapa I: nA→PA), los monómeros se incorporan en su totalidad a la formación del polímero, sin pérdida de masa, lo que supone que para obtener 1000 kg de ácido poliacrílico, se necesitan 1000 kg de monómero (A).

  Conocida la relación molar utilizada en la etapa de reticulación ($\frac{\boldsymbol{moles\ de\ E}}{\boldsymbol{moles\ de\ A}} = \mathbf{0.05}$) y con los datos de masas moleculares calculados anteriormente, se resuelve de manera inmediata:

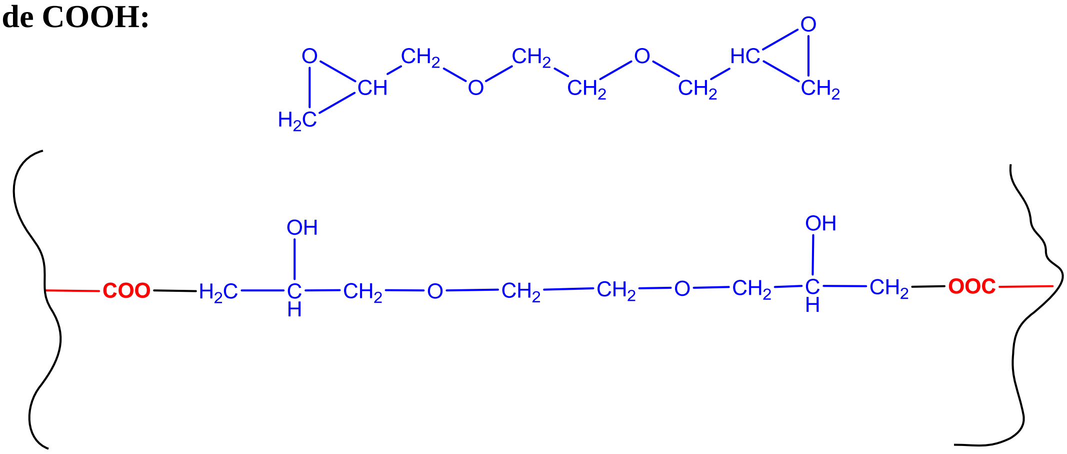
$$kg\ de\ E = 1000\ kg\ \ PA \times \frac{1000\ kg\ \ A}{1000\ kg\ \ PA} \times \frac{1\ kmol\ \ A}{72\ kg\ \ A} \times \frac{0.05\ kmol\ E}{1\ kmol\ A} \times \frac{174\ kg\ E}{1\ kmol\ E} = 120.83\ kg\ E$$

- **la cantidad de NaOH (en kg) que se requiere para transformar el 80% de los grupos COOH presentes en 1000 kg del polímero entrecruzado en grupos COONa.**

  Como el NaOH reacciona con los grupos COOH, para poder resolver esta cuestión es necesario conocer cuántos kmol de grupos COOH hay en 1000 kg de polímero entrecruzado.

$$kg\ NaOH = ¿?\ kmol\ COOH\ \times \frac{80\ kmol\ NaOH}{100\ kmol\ COOH} \times \times \frac{40\ kg\ NaOH}{1\ kmol\ NaOH} \qquad (1)$$

Cada monómero A posee un grupo COOH, por lo que el ácido poliacrílico (PA) tendrá el mismo número de grupos COOH que de unidades estructurales repetitivas (n, ver etapa I). Sin embargo, el número final de grupos COOH presentes en el polímero reticulado es menor ya que la reacción de reticulación (etapa II) tiene lugar entre grupos COOH y epóxidos: **cada mol de E reacciona con 2 moles de COOH:**



Por lo tanto, el número de grupos COOH presentes en el polímero reticulado será:

$$(kmol\ COOH)_{polímero\ reticulado} = (kmol\ COOH)_{PA} - (kmol\ COOH)_{reaccionan\ etapa\ II} \qquad (2)$$

Es necesario definir una base de cálculo, por ejemplo, 1000 kg de PA (datos del apartado anterior):

$$masa\ polímero\ entrecruzado = masa\ PA + masa\ E = 1000 + 120.83 = 1120.83\ kg$$

ya que la reacción de entrecruzamiento (etapa II) tiene lugar sin formación de subproducto.

Calculamos, por lo tanto, el número de grupos COOH presentes en 1120.83 kg de polímero reticulado (correspondientes a 1000 kg de PA, polímero sin reticular):

- El número de grupos COOH presentes en 1000 kg de ácido poliacrílico (PA) antes de la reticulación es

$$(kmol\ COOH)_{PA} = \frac{1000\ kg\ A}{72 \frac{kg\ A}{kmol\ A}} = 13.\hat{8}\ kmol\ A = 13.\hat{8}\ \ kmol\ COOH$$

- El número de grupos COOH que se consumen en la reacción de entrecruzamiento es el doble de unidades de E:

$$(kmol\ COOH)_{reaccionan\ en\ la\ etapa\ II} = kmol\ E \times \frac{2\ kmol\ COOH}{1\ kmol\ E} =$$

$$= \frac{5\ kmol\ E}{100\ kmol\ A} \times 13.\hat{8}\ kmol\ A \times \frac{2\ kmol\ COOH}{1\ kmol\ E} = 1.3\hat{8}$$

Al sustituir en la ecuación (2):

$$(kmol\ COOH)_{polímero\ reticulado} = (kmol\ COOH)_{PA} - (kmol\ COOH)_{reaccionan\ etapa\ II} =$$

$$= 13.\hat{8} - 1.3\hat{8} = 12.5\ kmol\ COOH \qquad (2)$$

que son los grupos COOH presentes en 1120.83 kg de polímero reticulado (nuestra base de cálculo).

Por lo tanto:

$$(kmol\ COOH)_{1000\ kg\ polímero\ reticulado} = \frac{12.5\ kmol\ COOH}{1120.83\ kg\ polímero\ reticulado} \times 1000\ kg\ polímero\ reticulado$$

$$= 11.15\ kmol\ COOH$$

Finalmente se sustituye en (1):

$$kg\ NaOH = ¿?\ kmol\ COOH\ \times \frac{80\ kmol\ NaOH}{100\ kmol\ COOH} \times \frac{40\ kg\ NaOH}{1\ kmol\ NaOH} \qquad (1)$$

$$kg\ NaOH = 11.15\ kmol\ COOH\ \times \frac{80\ kmol\ NaOH}{100\ kmol\ COOH}\ \times \frac{40\ kg\ NaOH}{1\ kmol\ NaOH}\ = 356.9\ kg\ NaOH$$