



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria de Materials

**EFFECTES CALÒRICS INDUÏTS PER PRESSIÓ EN SALS
INORGÀNIQUES**



Memòria i Annexos

Autor: Núria Blasco Carreras
Director: Pol Lloveras Muntané
Convocatòria: Gener 2020

Resum

Avui en dia les tècniques de refrigeració són absolutament indispensables per mantenir la qualitat de vida en els països desenvolupats com demostra l'existència de milers de milions de refrigeradors instal·lats arreu del món. La majoria d'aquests dispositius es basen en l'intercanvi de la calor latent de canvi d'estat líquid-vapor induït per pressió. Malauradament aquests dispositius presenten una problemàtica mediambiental molt important derivada d'una eficiència moderada i que els fluids utilitzats tenen un gran potencial d'efecte hivernacle. Per tant hi ha una gran necessitat en reemplaçar-los. Una de les alternatives més prometedores es basen en el control d'una transició de fase de primer ordre a l'estat sòlid mitjançant un treball extern ja que així s'evita la problemàtica relacionada amb les fuites d'aquests fluids perjudicials a l'atmosfera.

Les transicions que pateixin canvis de volum es podran controlar amb l'aplicació de pressió hidroestàtica donant lloc als anomenats efectes barocalòrics. Aquests fan referència als canvis adiabàtics de temperatura o els canvis isoterms d'entropia. En l'última dècada s'han investigat els efectes barocalòrics de diversos materials, però encara hi ha la necessitat de trobar materials òptims. El KPF_6 és un bon candidat perquè té una transició de fase de primer ordre propera a l'ambient entre dues fases sòlides amb una gran calor latent i molt poca histèresi. Aquesta última propietat és important perquè una histèresi gran pot impedir la transició directa i inversa de manera cíclica en un rang de pressions relativament petit. A més, aquest material presenta un canvi de volum elevat durant la transició, característica que la farà més sensible a l'aplicació de pressió. Per això en aquest treball s'han estudiat els efectes barocalòrics d'aquest material.

Les tècniques experimentals necessàries per a la determinació de la resposta barocalòrica en un material són la calorimetria convencional mitjançant un instrument comercial a pressió atmosfèrica i la calorimetria utilitzant un equip d'anàlisi tèrmic diferencial dissenyat específicament per treballar en un rang de pressió entre 0 MPa i 600 MPa.

Els resultats obtinguts han mostrat que l'aplicació d'una pressió de 84 MPa en aquest material dona lloc a una variació isoterma d'entropia màxima de $82 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ i una variació adiabàtica de temperatura màxima de $6,0 \pm 0,5 \text{ K}$. A aquesta mateixa pressió, els efectes barocalòrics que es poden implementar de manera cíclica en un dispositiu són de $55 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ per la variació isoterma d'entropia i de $2,8 \pm 0,5 \text{ K}$ per la variació adiabàtica de temperatura. Aquests valors són millors que la majoria d'efecte barocalòrics obtinguts en altres materials sòlids fins el dia d'avui. A banda de la resposta barocalòrica associada a la transició, les mesures han revelat l'existència d'un punt triple a aproximadament 268 K i 140MPa.

Per tant, es pot concloure que la resposta barocalòrica d'aquest material és atractiva per a un futur dispositiu barocalòric tot i que una implementació real podria demanar requeriments addicionals no estudiat en aquest treball.



Resumen

Hoy en día las técnicas de refrigeración son absolutamente indispensables para mantener la calidad de vida en los países desarrollados como demuestra la existencia de miles de millones de refrigeradores instalados en todo el mundo. La mayoría de estos dispositivos se basan en el intercambio del calor latente de cambio de estado líquido-vapor inducido por presión. Desgraciadamente estos dispositivos presentan una problemática medioambiental muy importante, debido a su eficiencia moderada y al gran potencial de efecto invernadero de los fluidos utilizados. Por esta razón hay una gran necesidad en reemplazarlos. Una de las alternativas más prometedoras se basa en el control de una transición de fase de primer orden al estado sólido mediante un trabajo externo ya que así se evitará la problemática relacionada con las fugas de estos fluidos perjudiciales a la atmósfera.

Las transiciones que sufran cambios de volumen se podrán controlar con la aplicación de presión hidrostática dando lugar a los llamados efectos barocalóricos. Estos hacen referencia a los cambios adiabáticos de temperatura o los cambios isotermos de entropía. En la última década se han investigado los efectos barocalóricos de diversos materiales, pero aún existe la necesidad de encontrar materiales óptimos. El KPF_6 es un buen candidato porque tiene una transición de fase de primer orden cercana al ambiente entre dos fases sólidas con un gran calor latente y muy poca histéresis. Esta última propiedad es importante porque una histéresis grande puede impedir la transición directa e inversa de manera cíclica en un rango de presiones relativamente pequeño. Además, este material presenta un cambio de volumen elevado durante la transición, característica que la hará más sensible a la aplicación de presión. Por ello en este trabajo se han estudiado los efectos barocalóricos de este material.

Las técnicas experimentales necesarias para la determinación de la respuesta barocalórica en un material son la calorimetría convencional mediante un instrumento comercial a presión atmosférica y la calorimetría utilizando un equipo de análisis térmico diferencial diseñado específicamente para trabajar en un rango de presión entre 0 MPa y 600 MPa.

Los resultados obtenidos han mostrado que la aplicación de una presión de 84 MPa en este material da lugar a una variación isoterma de entropía máxima de $82 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y una variación adiabática de temperatura máxima de $6,0 \pm 0,5 \text{ K}$. A esta misma presión, los efectos barocalóricos que se pueden implementar de manera cíclica en un dispositivo son de $55 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ por la variación isoterma de entropía y de $2,8 \pm 0,5 \text{ K}$ por la variación adiabática de temperatura. Estos valores son mejores que la mayoría de efecto barocalórico obtenidos en otros materiales sólidos hasta el día de hoy. Aparte de la respuesta barocalórica asociada a la transición, las medidas han revelado la existencia de un punto triple a aproximadamente 268 K y 135 MPa.

Por lo tanto, se puede concluir que la respuesta barocalórica de este material es atractiva para un futuro dispositivo barocalórico, aunque una implementación real podría pedir requerimientos adicionales no estudiados en este trabajo.

Abstract

Nowadays, refrigeration techniques are fundamental to maintain the quality of life in developed countries, as evidenced by the existence of thousands of millions of refrigerators installed around the world. Most of these devices are based on the exchange of latent heat of the change liquid-vapor state induced by pressure. Unfortunately, these devices show a very important environmental impact due to a moderate efficiency and the high global warming potential of the fluids used. Therefore, there is an increasing interest in replacing them. One of the most promising alternatives is based on controlling a first order phase transition between in the solid state through external work. This will avoid the problem of leakage of these harmful fluids.

Transitions undergoing volume changes can be controlled by applying hydrostatic pressure giving place to the so-called barocaloric effects. These effects refer to adiabatic temperature changes or isothermal entropy changes. In this last decade, the barocaloric effects of various materials have been investigated, but there is still the need to find optimal materials. KPF_6 is a good candidate because it has a near room temperature first order phase transition between two solid phases with high latent heat and very little hysteresis. The latest property is important because large hysteresis can prevent cyclic direct and reverse transition over a relatively small pressure range. Additionally, this material has a high volume change during the transition, a feature that will make it more sensitive to the application of pressure. That is why in this work the barocaloric effects of this material have been studied.

The experimental techniques required for the determination of the barocaloric response in a material are conventional calorimetry using a commercial instrument at atmospheric pressure and calorimetry using a differential thermal analysis equipment designed specifically to work in a pressure range between 0 MPa and 600 MPa.

The results obtained have shown that applying a pressure of 84 MPa in this material results in an isothermal variation of maximum entropy of $82 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ and an adiabatic variation of maximum temperature of $6,0 \pm 0,5 \text{ K}$. At the same pressure, the barocaloric effects that can be cyclically implemented in a device are $55 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ due to the entropy isotherm variation and $2,8 \pm 0,5 \text{ K}$ for the adiabatic temperature variation. These values are better than most barocaloric effects obtained from other solid materials to date. Apart from the barocaloric response associated with the transition, measurements have revealed the existence of a triple point at approximately 268 K and 135 MPa.

Therefore, we can conclude that the barocaloric response of this material is attractive to a future barocaloric device although a real implementation could require additional requirements not studied in this project.

Agraïments

En primer lloc vull mostrar el meu agraïment per la perseverança i motivació del meu tutor, Pol Lloveras, així com la seva gran disponibilitat sempre que l'he necessitat.

També he d'agrair al professor Josep Lluís Tamarit per l'oportunitat de fer el projecte al Grup de Caracterització de Materials del Campus EEBE.

Finalment, agrair a la meua família i amics per donar-me suport.

Glossari

GWP: Global Warming potential (Potencial d'escalfament global)

T: Temperatura

p: Pressió

v: Volum específic

s: Entropia específica

h: Entalpia específica

Q: Calor

\dot{Q} : Flux de calor

\dot{T} : Velocitat escalfament/refredament

C: Capacitat calorífica

C_p : Capacitat calorífica a pressió constant

V_{diff} : Diferència de potencial

G: Energia lliure de Gibbs

KPF₆: Hexafluorofosfat de potassi

NH₄I: Iodur d'amoni

DSC: Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial d'escombrat)

TGA: Thermogravimetric Analysis (Anàlisi Termogravimètric)

DTA: Differential Thermal Analysis (Anàlisi Tèrmic Diferencial)

RC: Refrigerant Capacity (Capacitat de Refrigeració)

BC: Barocaloric (Barocalòric)



Índex

RESUM	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
AGRAÏMENTS	VI
GLOSSARI	VII
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Motivació.....	1
1.2. Objectius del treball	2
1.3. Cicle de refrigeració.....	2
1.4. Efecte barocalòric.....	5
1.5. Transicions de fase de primer ordre	6
1.6. Equació de Clausius-Clapeyron	7
1.7. Histèresi	8
1.8. Reversibilitat.....	9
2. TÈCNiques EXPERIMENTALS	11
2.1. DSC.....	11
2.1.1. Principi de funcionament	11
2.1.2. Preparació de mostres	12
2.1.3. Experiments realitzats	13
2.2. TGA	13
2.2.1. Principi de funcionament	13
2.2.2. Preparació de mostres	14
2.2.3. Experiments realitzats	14
2.3. DTA	14
2.3.1. Principi de funcionament	15
2.3.2. Preparació de mostres	17
2.3.3. Experiments realitzats	18
3. TRACTAMENT DE DADES	19
3.1. Tractament de dades del DSC.....	19
3.2. Tractament de dades del DTA.....	20
3.2.1. Obtenció de la temperatura de transició.....	20

3.2.2.	Calibratge.....	22
3.2.3.	Clausius-Clapeyron	22
3.3.	Determinació de l'entropia en funció de la temperatura i la pressió	23
3.3.1.	Contribució de Maxwell	25
3.3.2.	Variació isoterma d'entropia.....	26
3.3.3.	Variació adiabàtica de la temperatura.....	26
3.3.4.	Reversibilitat i RC.....	26
3.4.	Errors	27
4.	MATERIALS	28
4.1.	KPF ₆	28
4.2.	NH ₄ I.....	31
5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	33
5.1.	Resultats DSC.....	33
5.2.	Primers resultats DTA.....	34
5.3.	Resultats TGA	35
5.4.	Resultats DTA en funció de la pressió.....	36
5.4.1.	Diagrama de fases $T-p$	38
5.4.2.	Integració Y.....	39
5.4.3.	Integració Z.....	41
5.4.4.	Canvi d'entropia a la transició de fase	42
5.4.5.	Resultats aplicant Clausius-Clapeyron	43
5.5.	Determinació de l'entropia en funció de la temperatura i la pressió	43
5.5.1.	Contribució de la C_p i Contribució de Maxwell.....	45
5.6.	Variació isoterma d'entropia	47
5.7.	Variació adiabàtica de temperatura	49
5.8.	Reversibilitat i RC.....	50
5.9.	Comparació de resultats	54
6.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	56
	CONCLUSIONS	57
	PRESSUPOST I ANÀLISI ECONÒMIC	59
	BIBLIOGRAFIA	61
	ANNEX A: FITXES TÈCNIQUES	63
A1.	Fitxa tècnica: KPF ₆ (Sigma-Aldrich)	63

A2.	Fitxa tècnica: DW-Therm M90.200.02 (Huber)	64
ANNEX B: RESULTATS COMPLEMENTARIS		65
B.1	Comprovació de DSC per l'anàlisi de TGA.....	65
B.2	Línies de base per la obtenció de Y	65
B.3	Línies de base per la obtenció de Z	70
B.4	Taules de resultats.....	75
B.5	Resultats amb les dades amb dispersió	83

1. Introducció

1.1. Motivació

Els sistemes de refrigeració han sigut i són indispensables pel desenvolupament social i econòmic de la humanitat. Ens serveixen per poder conservar aliments, medicines, obres d'art, per a la confortabilitat d'espais habitables utilitzant aires condicionats, la fabricació de molts productes, la refrigeració d'instrumentació industrial etc. Es calcula que d'aquests sistemes de refrigeració, 2400 milions són utilitzats per la conservació de menjar tant a nivell comercial com domèstic, 700 milions són dispositius d'aire condicionat de vehicles i 600 milions són sistemes d'aire condicionat en edificis [1].

Històricament, no va ser fins després de la segona guerra mundial que les neveres es van començar a fabricar de manera massiva. Aquestes neveres operaven amb la compressió i descompressió de gasos clorofluorocarbonats (CFC). Aquests gasos deterioren significativament la capa d'ozó, per aquest motiu a l'any 1989 va entrar en vigor el protocol de Mont-real que prohibia l'ús de gasos CFC i la indústria es va veure forçada a reemplaçar-los gradualment per gasos alternatius com els hidroclorofluorocarbonats (HCFC) i els hidrofluorocarbonats (HFC).

Aquests nous fluids no solucionen completament el problema mediambiental que suposen els gasos refrigerants, ja que segueixen tenint un potencial d'escalfament global (GWP, acrònim en anglès) molt elevat. El GWP ens indica la quantitat de calor atrapada per una certa massa de gas en comparació amb la calor atrapada pel CO₂, és a dir, si el GWP del refrigerant HFC R-134a és de 1300, vol dir que cada tona alliberada d'aquest gas és equivalent a alliberar 1300 tones de CO₂ en termes de la seva contribució a l'escalfament global [1].

En especial cal destacar els aires condicionats dels cotxes, ja que en aquest cas l'impacte en l'escalfament global dels sistemes de refrigeració deguda a la fuga de la substància refrigerant és del 30%. Històricament el refrigerant més utilitzat pels aires condicionats dels cotxes era el CFC R-12, que feia disminuir la capa d'ozó i tenia un GWP de 10200. Des de l'adopció del protocol de Mont-real aquesta substància va ser canviada per l'R-134a que no és perjudicial per a la capa d'ozó però té un GWP de 1300. Es calcula que un cotxe perd 97 g de refrigerant cada any, si hi ha 700 milions d'aires condicionats en vehicles, això vol dir que s'estan llençant a l'atmosfera 67 mil tonelles de refrigerant cada any [2].

Per tant, la problemàtica relacionada amb aquests fluids fa evident la necessitat de trobar una tecnologia alternativa més eficient i que no utilitzi aquests tipus de fluids. Per aquest motiu en aquest treball s'investigaran els efectes barocalòrics de la sal inorgànica KPF₆. Aquest material presenta una

transició de fase de primer ordre entre dues fases sòlides que ens proporciona una gran calor latent que ens permetrà absorbir una gran quantitat de calor de l'objectiu a refredar. En el cas dels efectes barocalòrics el canvi de fase es controlarà amb l'aplicació de pressió hidroestàtica. Però també existeixen altres efectes calòrics com l'efecte magnetocalòric en el que s'aplicarà un camp magnètic, l'efecte electrocalòric en els que s'aplica un cap elèctric i l'efecte elastocalòric en el que s'aplica una esforç uniaxial. L'aplicació d'un cert tipus de camp dependrà de la naturalesa de les magnituds físiques que canviïn durant la transició com es menciona més endavant a la secció 1.4.

1.2. Objectius del treball

El principal objectiu d'aquest treball és estudiar experimentalment els efectes calòrics induïts per l'aplicació pressió hidroestàtica a l'hexafluorofosfat de potassi (KPF_6), per tal de saber si pot ser utilitzat posteriorment en un cicle de refrigeració.

Amb aquest propòsit, es defineixen els següents objectius específics:

- Caracteritzar la transició de fase a pressió atmosfèrica amb l'equip de DSC.
- Estudiar la transició de fase del material a altes pressions amb l'equip de DTA.
- Determinar el canvi d'entropia a la transició de fase en funció de la pressió.
- Construir les corbes d'entropia per les diferents pressions estudiades.
- Determinar la variació de volum utilitzant l'equació de Clausius-Clapeyron.
- Calcular la variació isoterma d'entropia.
- Calcular la variació adiabàtica de temperatura.
- Estudiar la reversibilitat del material.
- Quantificar el valor de RC.

1.3. Cicle de refrigeració

Tots sabem per experiència pròpia, que la calor flueix des de les regions d'alta temperatura cap a les regions de baixa temperatura (principi zero de la termodinàmica). Si volem que aquest procés succeeixi a la inversa, és a dir, que el flux de calor vagi de la regió freda a la regió calenta, és totalment necessari l'aplicació d'un treball extern (enunciat de Clausius) [3,4].

Els aparells encarregats que aquest procés sigui invers són les màquines frigorífiques. A la **Figura 1.1** se'n pot veure una representació esquemàtica. Els exemples quotidians de màquines frigorífiques són la nevera i els dispositius d'aire condicionat, que s'encarreguen d'absorbir calor (Q_2) del focus fred

(l'interior de la nevera) i alliberar calor (Q_1) al focus calent (habitació a temperatura ambient). Per dur a terme aquest procés s'aplicarà un treball extern.

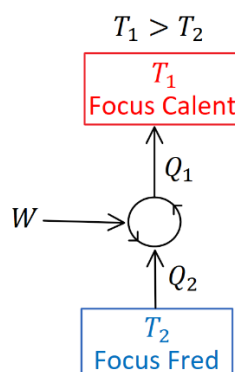


Figura 1.1 Representació esquemàtica d'una màquina frigorífica, on Q_2 és la calor absorbida del focus fred (nevera), Q_1 és la calor que s'aporta al focus calent (habitació a temperatura ambient) i W és el treball extern necessari perquè el procés funcioni. T_2 és la temperatura a la qual es troba el focus fred i T_1 és la temperatura a la qual es troba el focus calent.

El sistema que recorre el cicle de refrigeració en els actuals dispositius és un fluid. A la **Figura 1.2a** es mostra el cicle ideal de Carnot invers per un gas ideal al diagrama $p-v$, que consta de quatre processos reversibles:

- **1-2 Compressió adiabàtica reversible:** En aquest procés la substància que recorre el cicle de forma adiabàtica es comprimeix (rep un treball extern) i com a conseqüència el sistema s'escalfa.
- **2-3 Procés isotèrmic:** Es du a terme un procés isotèrmic en el qual se cedeix calor al focus calent. Generalment la substància patirà un canvi d'estat, si és un fluid passarà de vapor a líquid.
- **3-4 Descompressió adiabàtica reversible:** Es produeix una descompressió adiabàtica que causa una disminució de la temperatura des del focus calent (T_1) al focus fred (T_2).
- **4-1 Procés isotèrmic:** Finalment es torna a realitzar un procés isotèrmic però aquest cop s'absorbeix calor del focus fred. En el cas dels fluids es produeix un canvi d'estat de líquid a vapor.

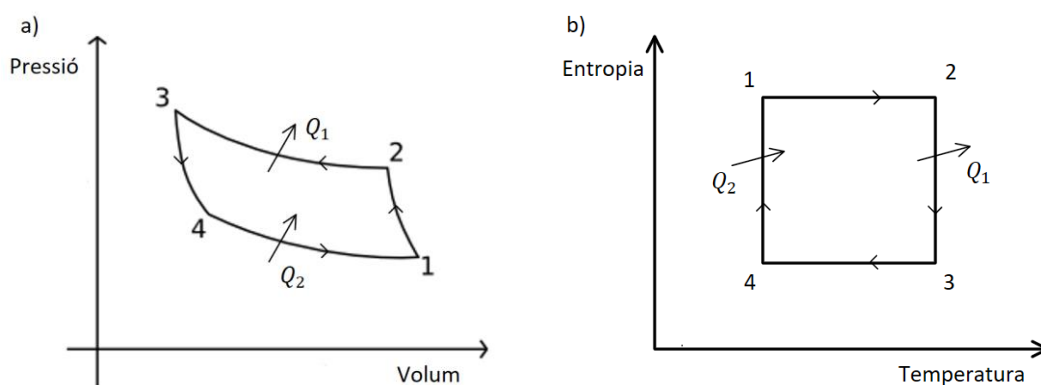


Figura 1.2 Cicle de Carnot invers a) pressió- volum, representat per un gas ideal sense patir canvi d'estat. b) entropia-temperatura.

En general podem representar de manera trivial el cicle de Carnot invers per a qualsevol sistema en el diagrama entropia-temperatura (veure **Figura 1.2b**). Per tant, per aconseguir un cicle el més gran, i en conseqüència més eficient, es requereix que la substància que duu a terme el cicle tingui grans variacions isotèrmiques d'entropia i grans variacions adiabàtiques de temperatura.

Malauradament, el cicle de Carnot no es pot dur a terme a la realitat, ja que és molt difícil mantenir les condicions isotèrmiques durant el procés de cèssió i absorció de calor [4]. Per això a la realitat el cicle ideal de refrigeració recorregut per un fluid és com el de la **Figura 1.3**.

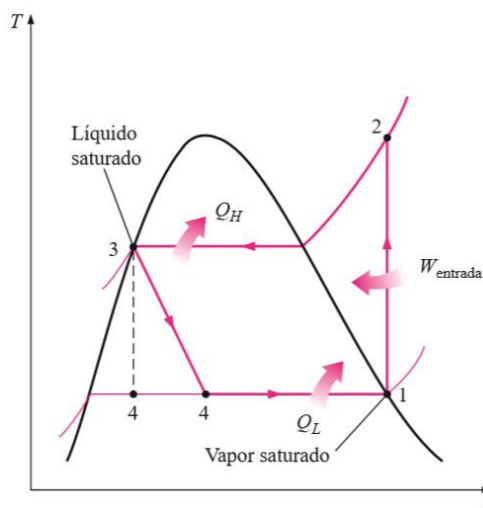


Figura 1.3 Diagrama T-s pel cicle ideal de refrigeració per compressió de vapor. Extret de la Ref. [4].

En el cas dels sòlids, si aquests recorreguessin el cicle de la **Figura 1.3** les calors intercanviades en els processos 2-3 i 4-1 correspondrien fonamentalment a les calors latents de canvi de fase de primer ordre. Per tant, hi haurà un augment bruscat d'entropia a la transició de primer ordre, dels que s'esperen efectes calòrics gegants associats a aquesta transició.

1.4. Efecte barocalòric

Quan es parla d'efectes calòrics es fa referència als canvis adiabàtics de temperatura o als canvis isoterms d'entropia que pateix un material en sotmetre'l a l'acció d'un determinat camp extern [5]. Segons la naturalesa del camp aplicat, podem classificar els efectes calòrics ([6]) en:

- **Efecte Magnetocalòric:** s'aplica un camp magnètic que alinea els spins magnètics.
- **Efecte Electrocalòric:** s'aplica camp elèctric per alinear els dipòls elèctrics.
- **Efecte Elastocalòric:** s'aplica un esforç uniaxial i el material pateix una deformació.
- **Efecte Barocalòric:** s'aplica una pressió hidroestàtica i el material canvia el seu volum.

En aquest treball estudiarem l'efecte barocalòric que obtenim durant un canvi de fase de primer ordre en una sal inorgànica. Donat que aquest efecte consisteix en aplicar pressió perquè canviï el volum, es podrà aplicar la termodinàmica dels sistemes pVT .

Com que l'entropia és una funció d'estat, podrem definir-la en qualsevol punt en funció de la temperatura i la pressió. Per fer-ho utilitzarem la següent equació Tds (**Eq 1.1**) que es dedueix gràcies a les relacions de Maxwell:

$$Tds = C_p(T) dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad \text{Eq 1.1}$$

Així doncs, si l'entropia és una funció d'estat i sabent que l'efecte barocalòric augmenta considerablement en les regions properes a una transició de fase, al definir l'entropia en funció de la temperatura durant el canvi de fase, obtindrem corbes com les de la **Figura 1.4**. Com es pot intuir a partir de la **Figura 1.2**, per calcular la variació isoterma d'entropia (Δs) s'hauran de restar les corbes seguint camins isoterms: $\Delta s(T, p_1 \rightarrow p_2) = s(T, p_2) - s(T, p_1)$. Al seu torn, per calcular la variació adiabàtica de temperatura (ΔT) s'hauran de restar les corbes d'entropia seguint camins adiabàtics: $\Delta T(T_s, p) = T(s, p_2) - T(s, p_1)$ (veure **Figura 1.4**).

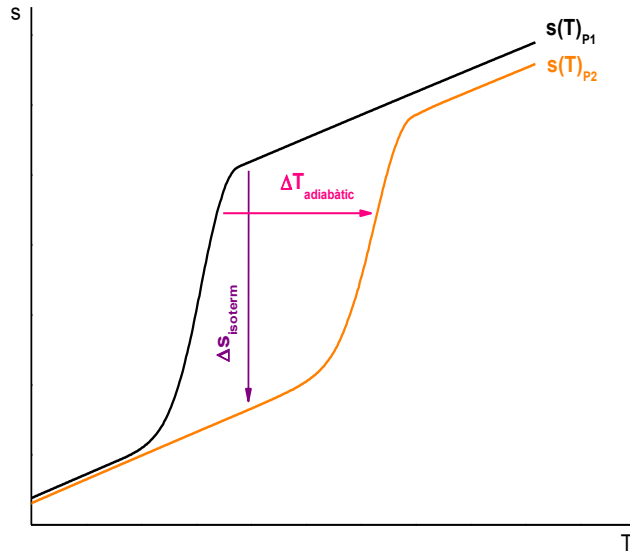


Figura 1.4 Variació isoterma d'entropia i variació adiabàtica de temperatura per dues corbes d'entropia a diferents pressions.

1.5. Transicions de fase de primer ordre

Suposant que tenim un material amb dues fases A i B (veure **Figura 1.5**), cada una de les fases vindrà definida per una funció de Gibbs, $g_A(p, T)$ per la fase A i $g_B(p, T)$ per la fase B. Si aquestes funcions es representen en un diagrama gTp , es pot veure que aquestes funcions formen una superfície. Quan aquestes dues fases coexisteixin en equilibri, l'energia de Gibbs serà la mateixa per les dues i si es projecta al pla p - T es veurà una línia que ens marca el canvi de fase en un diagrama de fases. Quan no existeix coexistència, la fase que existirà serà la que tingui una energia lliure de Gibbs més baixa [3].

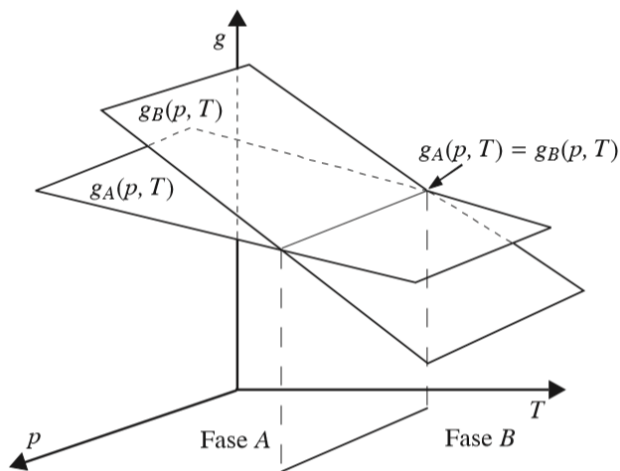


Figura 1.5 Energia de Gibbs per les fases A i B en funció de la pressió i la temperatura. Extret de la Ref. [3].

Quan existeix un sistema com el de la **Figura 1.5**, en modificar la pressió, la temperatura o les dues a la vegada és possible observar el canvi d'una fase a l'altra. Si la condició perquè les dos fases coexisteixin en equilibri és que $g_A(p_0, T_0) = g_B(p_0, T_0)$, és verificarà que la primera derivada de la funció de Gibbs en el punt de transició patirà una discontinuïtat (**Eq 1.4** i **Eq 1.5**). Això és una de les principals característiques de les transicions de fase de primer ordre [3].

Com que l'energia de Gibbs es pot definir amb el potencial termodinàmic $G = H - TS$ que té una forma diferencial igual a $dG = Vdp - sdT$, podem deduir que si l'energia de Gibbs pateix una discontinuïtat en el punt de transició el volum, l'entropia i l'entalpia també la patiran. Matemàticament es pot comprovar amb l'**Eq 1.2** i l'**Eq 1.3**.

$$\left[\frac{dG}{dp} \right]_T = V \quad \text{Eq 1.2}$$

$$\left[\frac{dG}{dT} \right]_p = s \quad \text{Eq 1.3}$$

De totes les expressions anteriors podem deduir:

$$\left[\frac{\partial g_A(p, T)}{\partial p} \right]_{T_0, p_0} \neq \left[\frac{\partial g_B(p, T)}{\partial p} \right]_{T_0, p_0} \Rightarrow v_A(p_0, T_0) \neq v_B(p_0, T_0) \quad \text{Eq 1.4}$$

$$\left[\frac{\partial g_A(p, T)}{\partial T} \right]_{T_0, p_0} \neq \left[\frac{\partial g_B(p, T)}{\partial T} \right]_{T_0, p_0} \Rightarrow s_A(p_0, T_0) \neq s_B(p_0, T_0) \quad \text{Eq 1.5}$$

1.6. Equació de Clausius-Clapeyron

Per qualsevol transició de fase és possible relacionar el pendent de la corba d'equilibri p - T amb el canvi d'entropia i volum que té lloc al produir-se la transició, mitjançant l'equació de Clausius-Clapeyron (**Eq 1.6**) extreta de la Ref. [3]:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v_t}{\Delta s_t} = \frac{T\Delta v_t}{\Delta h_t} \quad \text{Eq 1.6}$$

Tenint en compte que estem passant de la fase de baixa temperatura a la fase d'alta temperatura, podem dir que el canvi d'entalpia sempre serà positiu, per tant el que determina el signe per la variació de volum serà dT/dp . En el cas que aquesta variació de volum sigui positiva el pendent dT/dp també serà positiu i el material tindrà comportament convencional. Si la variació de volum és negativa el pendent dT/dp serà negatiu i el material tindrà un comportament invers (veure **Figura 1.6**) [3].

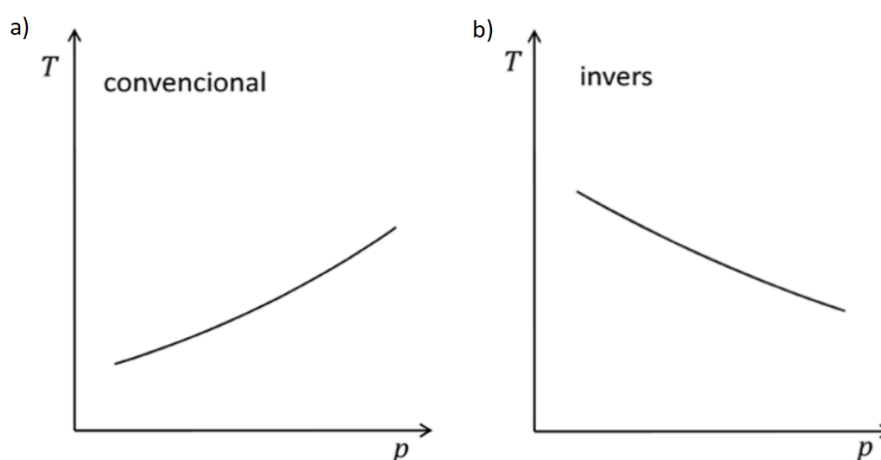


Figura 1.6 Diagrama de temperatura en funció de la pressió. a) comportament convencional b) Comportament invers.

1.7. Histèresi

Com ja s'ha explicat a l'apartat 1.5 per qualsevol coordenada de pressió i temperatura, la fase estable del material, ve determinada per la mínima energia lliure de Gibbs (veure **Figura 1.7a**). Just a la temperatura de transició l'energia lliure de Gibbs és mínima i igual per les dues fases, per tant hi haurà coexistència de fases. Això és el que hauria de passar tant per l'escalfament com pel refredament, però a vegades pot passar que la transició al refredament no tingui lloc a l'equilibri sinó a temperatures inferiors on la fase d'alta temperatura és metaestable (veure **Figura 1.7b**). La diferència de temperatures entre l'escalfament i el refredament rep el nom d'histèresi de transició.

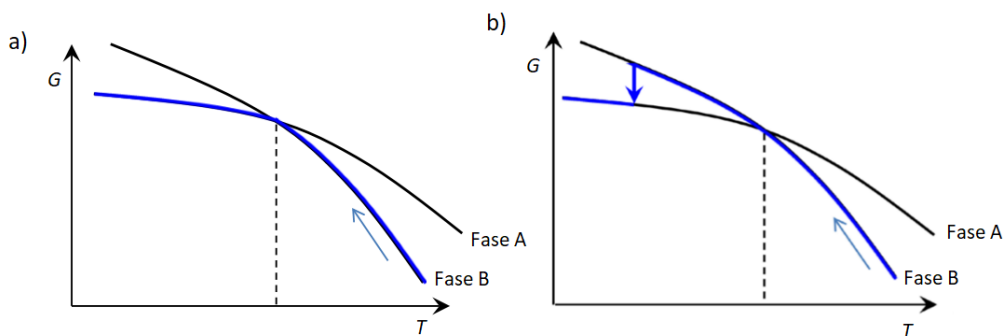


Figura 1.7 a) Transició a l'equilibri b) Transició metaestable.

Es pot veure el fenomen d'histèresi a la **Figura 1.8** on la fase d'alta temperatura segueix existint per sota de la temperatura de transició a l'equilibri en estat metaestable. Això produeix que el canvi de fase no es dugui a terme a la temperatura esperada sinó que es produeixi a temperatures inferiors a la teòrica de transició [7].

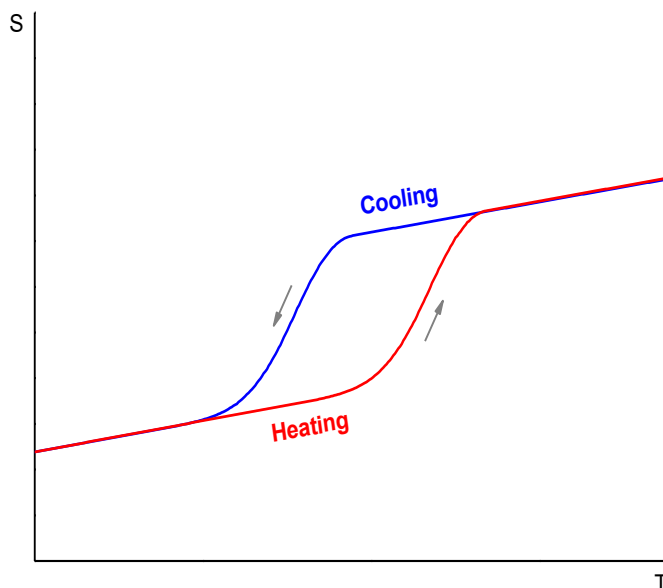


Figura 1.8 Representació de la histèresi en les corbes d'entropia.

1.8. Reversibilitat

La reversibilitat determinarà el rang de pressions entre els quals es podrà dur a terme un cicle de refrigeració de forma contínua. Per explicar aquest fenomen s'utilitzarà la **Figura 1.9**, a les línies horitzontals podem veure com en aplicar o treure pressió es produeix el canvi de fase però quan es du a terme el procés invers no s'introdueix la transició de fase a causa de la histèresi.

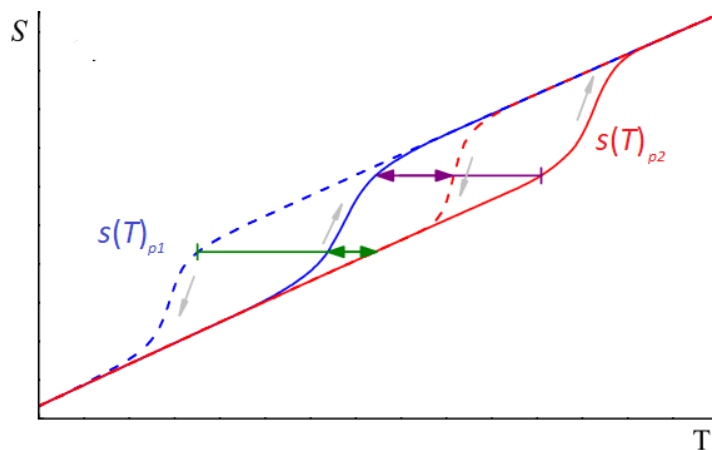


Figura 1.9 Entropia en funció de la temperatura. Les corbes blaves corresponen a pressió atmosfèrica i les vermelles a una pressió superior a l'atmosfèrica. La línia sòlida correspon a l'escalfament i la línia de punts correspon al refredament. Les línies horitzontals indiquen la variació adiabàtica de temperatura. Extret de la Ref. [8].

Si la temperatura de refredament a altes pressions fos inferior a la temperatura d'escalfament a baixes pressions, la pressió s'hauria d'augmentar per tal de poder dur a terme el cicle. Per tant, degut a la histèresis, que desplaça la transició de fase de refredament cap a baixes temperatures, la reversibilitat només es donarà a partir d'una certa pressió. Per això es molt important que el material tingui una histèresis molt petita.

2. Tècniques experimentals

La metodologia experimental d'aquest treball es pot dividir en dues parts. En primer lloc es va dur a terme la part de laboratori on es van utilitzar majoritàriament dues tècniques experimentals, l'anàlisi calorimètric amb l'equip de DSC i l'anàlisi calorimètric amb l'equip de DTA. Les dues tècniques es basen en la diferència de comportament entre la mostra que es vol estudiar i la referència. També es va utilitzar breument un equip de TGA.

2.1. DSC

En primer lloc, es realitzaren diferents experiments amb la tècnica de DSC (de l'anglès, *Differential Scanning Calorimetry*). D'aquesta manera s'aconsegueix establir de manera fiable el canvi d'entalpia (calor latent) i la temperatura de transició de fase, tant pel refredament com per l'escalfament, a pressió atmosfèrica. Per realitzar aquest estudi es va utilitzar un equip de DSC model Q100, de TA Instruments.

2.1.1. Principi de funcionament

El calorímetre DSC consta d'un bloc termostàtic, el qual s'escalfa o es refreda de manera contínua i obliga a la mostra i a la referència, que estan en contacte indirecte amb el bloc, a estar a la mateixa temperatura. Els cables d'alumel¹ i chromel² formen un termoparell que mesura la temperatura. La diferència de temperatura entre les unions de chromel provoca l'aparició d'una diferència de potencial que posteriorment es pot mesurar i convertir en flux de calor. Per afavorir l'homogeneïtat tèrmica, la cel·la es ventila amb un gas de purga que pot ser heli o nitrogen (en el cas d'aquest treball en totes les mesures es va utilitzar nitrogen). En la **Figura 2.1** es pot veure la representació de forma esquemàtica de les diferents parts que formen el calorímetre DSC [9].

El funcionament d'aquest dispositiu consisteix en mesurar la diferència entre el flux de calor subministrat a la mostra i el flux de calor subministrat a la referència. Durant l'etapa on no hi hagi transició de fase la diferència entre els dos fluxos de calor serà constant, ja que la calor subministrada només dependrà de les capacitats calorífiques, però quan la mostra estudiada pateixi un canvi de fase, el flux de calor que es necessitarà perquè aquesta es mantingui a la mateixa temperatura que la

¹ L'alumel és un aliatge compost aproximadament d'un 95% de níquel, un 2% de manganès, un 2% d'alumini i un 1% de silici [10].

² El chromel és un aliatge compost aproximadament d'un 90% de níquel i un 10% de crom [10].

referència variarà considerablement. Al patir aquest canvi de fase es produirà una emissió o absorció de calor (si s'està refredant el procés serà exotèrmic i si s'està escalfant el procés serà endotèrmic) i per tant es registrarà una diferència de potencial que posteriorment es podrà traduir com la calor latent o canvi d'entalpia a la transició.

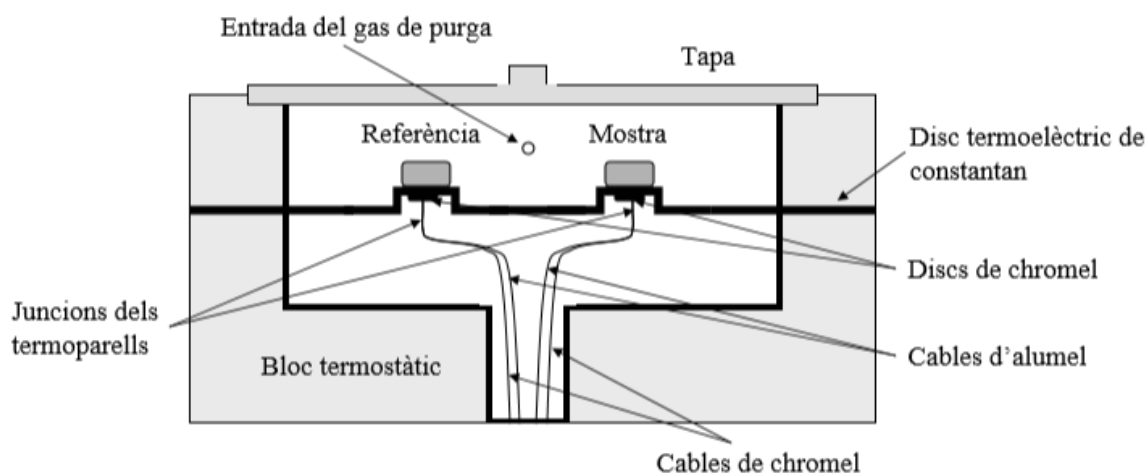


Figura 2.1 Representació esquemàtica de la cel·la DSC. Extret de la ref. [9].

L'equip es controla per ordinador mitjançant el programari *Thermal Solutions*, que permetrà posar les condicions de velocitat d'escalfament/refredament i la temperatura inicial/final. Les dades de temperatura i diferència de potencial són emmagatzemades automàticament per l'equip. Finalment amb el programari *TA Universal Analysis* es podrà observar la senyal mesurada que presentarà un pic de flux de calor que correspon a la transició de fase. La integració d'aquest pic en funció del temps proporciona el valor del canvi d'entalpia associat al canvi de fase.

L'avantatge d'aquest equip és que permet realitzar mesures en un rang de temperatures molt ampli (de 183 K a 823 K) amb una ràpida velocitat d'anàlisi i una precisió molt elevada. Per contra, en aquest equip només es podran realitzar mesures a pressió atmosfèrica.

2.1.2. Preparació de mostres

Per la preparació de mostres del DSC s'utilitzen càpsules d'alumini que consten de dues parts (pan+lid). En una bàscula es mesura la massa de la càpsula d'alumini sense material al seu interior. A continuació s'introduirà una petita quantitat de material a dins de la càpsula i es tornarà a pesar. Per saber la quantitat exacte de material que s'ha introduït, es restarà el pes de la càpsula sense material. La quantitat de material de l'interior de la càpsula no hauria de ser superior als 15 mg.

Un cop s'ha introduït el material que es vol estudiar a l'interior de la càpsula, aquesta s'ha de segellar hermèticament. Finalment per poder realitzar l'anàlisi de DSC cal col·locar la càpsula de la mostra sobre

el seu suport en el bloc termostàtic de l'aparell, i una altra càpsula, similar però buida, sobre l'altre suport com a referència.

Per la realització d'aquest treball es van utilitzar tres càpsules diferents que es poden veure a la **Taula 2.1**.

2.1.3. Experiments realitzats

Es van realitzar diverses rampes d'escalfament i refredament, que es poden veure a la **Taula 2.1**, amb les tres càpsules.

Taula 2.1 Experiments i càpsules realitzades per els anàlisis de DSC.

Experiment	Velocitat	Càpsula	m (mg)
DSC-01	2 K/min	Càpsula 1	13,80
DSC-02	2 K/min	Càpsula 2	6,28
DSC-03	5 K/min		
DSC-04	2 K/min	Càpsula 3	11,03

2.2. TGA

Aquesta tècnica experimental es va utilitzar molt breument, per comprovar si la hipòtesi plantejada, en la que es pensava que el material estava absorbint aigua, es verificava.

2.2.1. Principi de funcionament

Aquest mètode d'anàlisi registra la massa d'una mostra durant un temps determinat a mesura que s'incrementa la temperatura. El principal component d'aquest equip és una termobalança que és capaç de mesurar la massa en funció de la temperatura o el temps. Un gas de purga, que pot ser heli o nitrogen, flueix per la balança i crea una atmosfera inert [11]. Es pot veure una representació esquemàtica a la **Figura 2.2**.

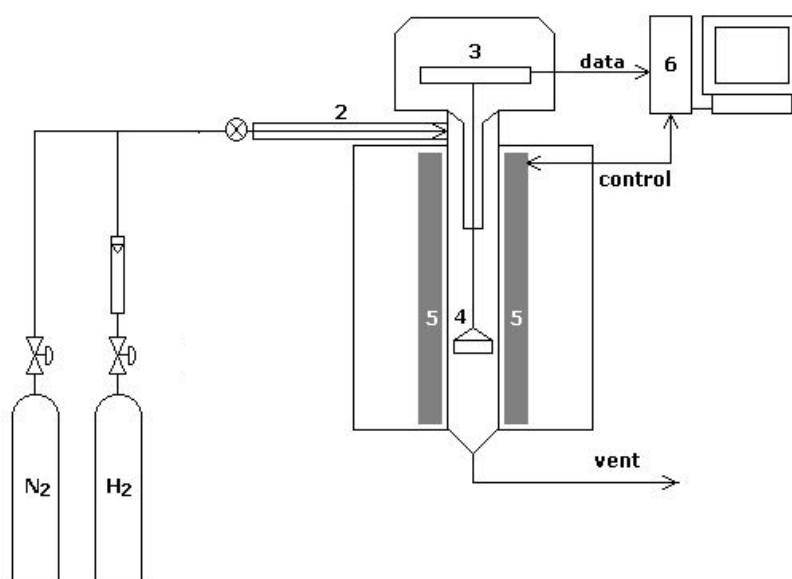


Figura 2.2 Representació esquemàtica de l'equip de TGA. 2-Entrada del gas de purga, 3- balança de precisió, 4- mostra, 5- resistències, 6- equip de processament de dades. Extret de la ref. [12].

Per realitzar aquest estudi s'utilitza un TGA model Q50, de TA Instruments, que assoleix temperatures de fins a 1173 K.

2.2.2. Preparació de mostres

La preparació de mostres per TGA és igual que la preparació de mostres per DSC. Per aquest anàlisi només es va fer una càpsula amb una massa de 25,9 mg.

2.2.3. Experiments realitzats

Es va realitzar una rampa d'escalfament a 10 K/min començant a 293 K i acabant a 573 K.

2.3. DTA

L'equip d'anàlisi DTA (de l'anglès, Differential Thermal Analysis) permet obtenir el canvi d'entalpia i d'entropia a la transició de fase a altes pressions durant l'escalfament i el refredament del material. En aquest treball s'han utilitzat dues cel·les de pressió diferents, la primera treballa en un rang de pressions des de pressió atmosfèrica fins a 300 MPa i l'altra cel·la treballa des de pressió atmosfèrica fins a una pressió de 600 MPa. En els següents apartats es descriu amb més detall la cel·la que treballa fins a 300 MPa perquè ha sigut la més utilitzada.

2.3.1. Principi de funcionament

El calorímetre DTA de 300 MPa consta d'una cel·la amb un termoparell on es col·locarà la mostra i una segona cel·la amb un altre termoparell que s'utilitzarà de referència. Les dues cel·les estan en contacte amb un bloc calorimètric. La temperatura del bloc calorimètric es controla amb un bany tèrmic (Lauda Proline RP 1290) que permet fer rampes d'escalfament i refredament a aproximadament 2 K/min entre 223 K i 393 K [13]. La temperatura està controlada per un termòmetre tipus PT-100 que està en contacte amb el bloc, i el bany tèrmic està controlat per un PID. Aquest equip té associat un software que permet dissenyar el procés tèrmic que es vol aplicar.

Els dos termoparells de chromel-alumel emeten un voltatge en funció de la temperatura que registren, aquest voltatge és enviat a un comparador que consta de tres entrades i dues sortides. Les entrades estan ocupades per la senyal de la mostra, la senyal de la referència i la senyal emesa per un tercer termoparell en contacte amb aigua i gel a l'interior d'un termo i que per tant, es troba en tot moment a 273 K. Les dues sortides proporcionen la diferència de potencial entre la referència i la mostra i la diferència de potencial entre la referència i el termoparell a 0 °C. Aquesta última diferència de potencial ens permet conèixer la temperatura real en què es troben la mostra i la referència [14].

Finalment, pel que fa al funcionament del circuit de pressió, s'utilitza una bomba manual que succiona o injecta líquid del reservori als capil·lars. Aquests capil·lars transporten el líquid fins a les cel·les i en funció de la quantitat de líquid que hi hagi a l'interior de la cel·la, la pressió augmentarà o disminuirà. El líquid utilitzat en el circuit de pressió és el DW-Therm M90.200.02 de la marca Huber [15]. Per saber la pressió del circuit s'utilitza una manganina que envia el senyal al mateix software que recull les diferències de potencial dels termoparells. Aquest circuit de pressió també consta de vàlvules per evitar o permetre el pas del líquid. S'ha de vigilar que tot el circuit estigui segellat per evitar fugues que puguin fer disminuir la pressió [5].

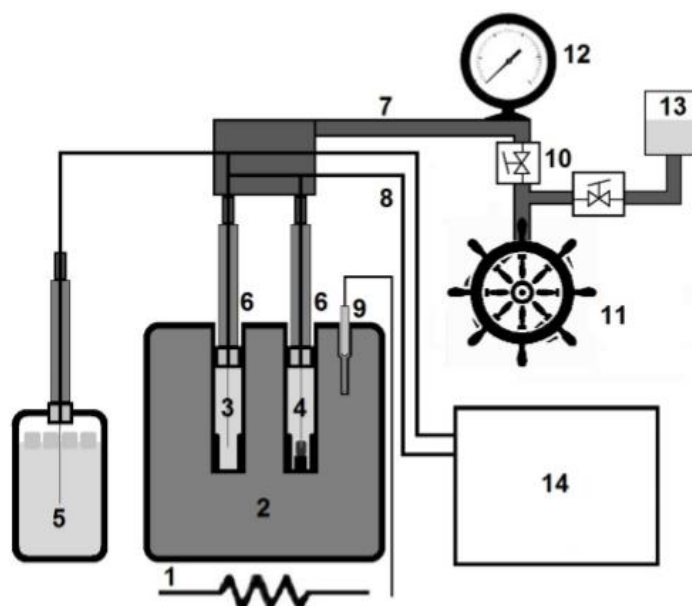


Figura 2.3 Representació esquemàtica de la cel·la de DTA de 300 MPa. 1-Resistor o bany tèrmic. 2-Bloc calorimètric. 3-Termoparell amb la referència. 4- Termoparell amb la mostra. 5- Termo amb aigua i gel. 6- Pistó Bridgman d'alta pressió. 7- Capil·lars per distribuir el líquid. 8- cables dels termoparells. 9- Termòmetre PT-100 per controlar la temperatura del bany tèrmic. 10- Vàlvules. 11- Bomba de pressió. 12- Manganina. 13- Reservori de líquid d'alta pressió. 14- Software de recollida de dades. Extret de la ref. [14].

El funcionament del DTA és molt similar al del DSC però en lloc de mesurar la diferència entre els fluxos de calor es mesura la diferència entre les temperatures de la mostra i la referència (el flux de calor és sempre constant). De manera que quan la mostra pateixi una transició de fase utilitzarà l'energia calorífica per canviar de fase i no per augmentar o disminuir la seva temperatura i per tant es generarà una diferència de temperatures entre la mostra i la referència que produirà una variació de potencial relacionada amb la calor latent o entalpia de canvi d'estat.

En aquest treball també s'ha utilitzat un calorímetre DTA de 600 MPa. Aquest calorímetre també mesura la diferència entre les temperatures de la mostra i la referència però, a diferència del calorímetre de 300 MPa, aquest pot anar des de pressió atmosfèrica fins a 600 MPa. La principal diferència estructural entre els dos calorímetres és que el de 600 MPa utilitza mòduls de Peltier com a sensors de temperatura en lloc de termoparells [13]. Els dos mòduls es troben dins de la mateixa cel·la, un en contacte amb la mostra i l'altre en contacte amb la referència. Per poder comparar les dades obtingudes amb el calorímetre de 300 MPa i les dades obtingudes amb el calorímetre de 600 MPa s'haurà de calibrar un respecte a l'altre.

Per programar les velocitats d'escalfament/refredament i la temperatura d'inici/final s'utilitza el software Wintherm. Les dades rebudes de la manganina i els termoparells són enviades al software E-Lab (fet amb Labview) que mostrarà la gràfica de la diferència de potencial en funció de la temperatura i la variació de la temperatura, pressió i diferència de potencial en funció del temps.

2.3.2. Preparació de mostres

Primerament s'ha de fabricar la càpsula d'estany on s'introduirà el material. Per fabricar-la, l'estany fos s'aboca en un motlle d'acer. Un cop s'ha refredat es desemmotlla la càpsula i es fa un forat amb un trepant a la part superior perquè posteriorment s'hi pugui introduir el termoparell. Les càpsules es fan d'estany perquè és un metall que fon a baixes temperatures, concretament a 505 K. També té l'avantatge que és un material molt mal·leable de manera que el material de l'interior de la càpsula estarà a la mateixa pressió que la cel·la.

Un cop ja s'ha fabricat la càpsula s'introdueix el material que es vol estudiar. Posteriorment per assegurar que es transmeti bé la pressió i per evitar que quedin bombolles d'aire que podrien portar a la sublimació del material, s'introdueixen petites quantitats de líquid dins de la càpsula [5]. Finalment es tanca la càpsula estrangulant-la per la part superior i es comprova que no tingui cap forat per on pugui perdre material.

Generalment el líquid utilitzat per barrejar amb el material a l'interior de les càpsula és un perfluorat inert de la marca Galden Bioblock Scientist, però a causa de les incongruències en els resultats, es van haver de fer diferents càpsules amb altres líquids. La última mostra es va encapsular a una temperatura superior per tal d'obtenir els resultats desitjats. A la **Taula 2.2** es poden veure les diferents càpsules que es van fer.

Taula 2.2 Càpsules per la realització d'assaigs en el calorímetre DTA.

Càpsula	Líquid	Temperatura d'encapsulament
M1	Perfluorat	T_{ambient}
M2	Perfluorat	T_{ambient}
M3	DW-Therm	T_{ambient}
M4	Oli de silicona	T_{ambient}
M5	DW-Therm	473 K

2.3.3. Experiments realitzats

Es van fer experiments en la cel·la de pressió de 300 MPa i la de 600 MPa amb les cinc mostres. En les dues cel·les es començaven fent processos d'escalfament i refredament cada 50 MPa començant a 0 MPa i acabant a 300 MPa o 600 MPa depenent de la cel·la. Totes les rampes es van fer a una velocitat aproximada de 2 K/min i a mesura que s'anava pujant la pressió també es desplaçava el rang de temperatures cap a temperatures més altes, ja que el canvi d'estat es produïa a temperatures superiors.

Com es pot veure a la **Figura 2.4**, durant el refredament, a aproximadament 100 MPa, s'obtenien recurrentment 2 pics. Per aquest motiu, amb la càpsula M5, es van realitzar rampes d'escalfament i refredament cada 10 MPa, a part de les efectuades cada 50 MPa.

En veure que el material podia tenir dos canvis de fase a baixes pressions es va dur a terme una nova estratègia per poder observar els canvis de fase a l'escalfament. Aquesta consistia en augmentar la pressió fins a 200 MPa i baixar la temperatura fins a 233 K, d'aquesta manera es podia assegurar que tota la mostra es trobava a la fase de baixa temperatura. Posteriorment es baixava a la pressió desitjada i finalment es podia fer la rampa d'escalfament des de 233 K fins a la temperatura objectiu.

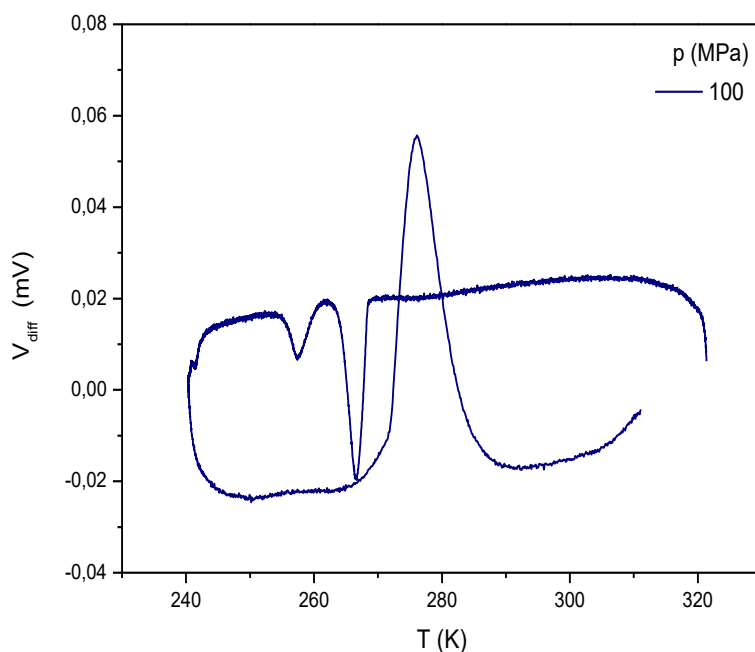


Figura 2.4 Rampa d'escalfament i refredament realitzada amb l'anàlisi DTA a 100 MPa.

3. Tractament de dades

La segona part de la metodologia experimental consisteix en tractar les dades obtingudes al laboratori per poder traçar les corbes d'entropia de la transició a diverses pressions. Per dur a terme aquesta part del treball es va utilitzar el programa Origin 8.

3.1. Tractament de dades del DSC

Com ja s'ha mencionat anteriorment, de l'anàlisi de DSC es pot extreure l'entropia i l'entalpia de canvi de fase a pressió atmosfèrica i es prendran com a referència per calibrar els resultats del DTA. Les dades que ens proporciona aquest equip és el flux de calor en funció de la temperatura a cada instant de temps i es veurà una senyal com la de la **Figura 3.1**.

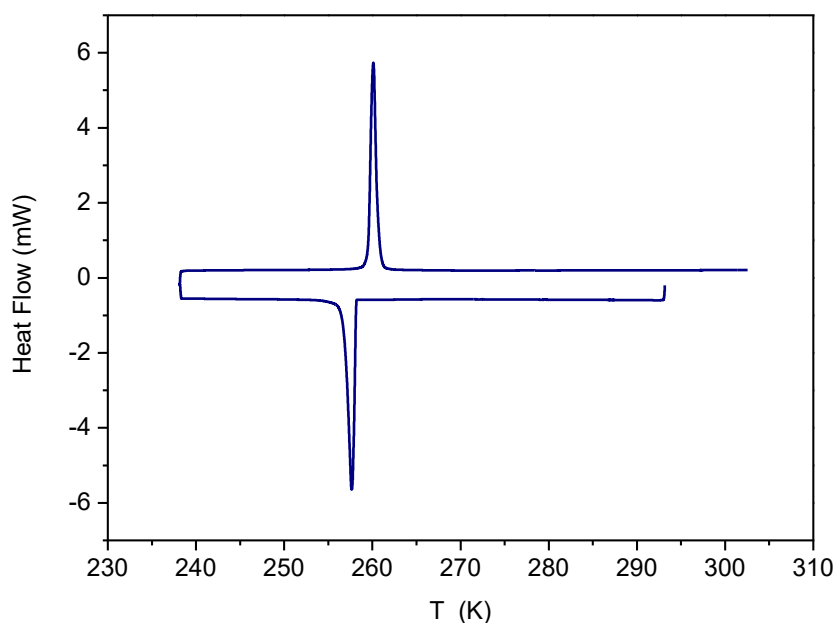


Figura 3.1 DSC-03 amb els pics exotèrmics cap amunt.

Per aconseguir l'entalpia de canvi de fase s'ha d'integrar el pic que correspon a la transició del material entre les seves dues fases sòlides (**Eq 3.1**). Recordar que la calor a pressió constant és el canvi d'entalpia, per tant, fent aquesta integral, també obtindrem la calor latent del material. Quan integrem la calor entre la temperatura obtenim el canvi d'entropia a la transició de fase (**Eq 3.2**). Coneixent la massa es poden obtenir els valors específics.

$$L = \Delta h_t = \int \dot{Q} dt = \int \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT \quad \text{Eq 3.1}$$

$$\Delta s_t = \int \frac{\dot{Q}}{T} dt = \int \frac{1}{T} \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT \quad \text{Eq 3.2}$$

3.2. Tractament de dades del DTA

L'Anàlisi de DTA proporcionarà els valors de pressió, temperatura i diferència de potencial en funció del temps. Si es fa una representació gràfica de la V_{diff} respecte del temps s'obté una gràfica amb un o més pics (veure **Figura 2.4**).

En integrar aquests valors, s'obté l'àrea compresa sota la corba per a cada pic. El resultat de la integral no dona directament el valor de canvi d'entalpia perquè s'haurà de calibrar i per això ens referirem a ells com a Y. Aquests valors es poden obtenir utilitzant la **Eq 3.3**.

Per obtenir els valors Z es dividirà la senyal de V_{diff} per la temperatura i posteriorment s'integrarà la corba resultant, per tant s'utilitzarà la **Eq 3.4**. Un cop es calibrin aquests valors obtindrem el canvi d'entropia a la transició.

$$Y = \int V_{diff} dt = \int \frac{V_{diff}}{\dot{T}} dT \quad \text{Eq 3.3}$$

$$Z = \int \frac{V_{diff}}{T} dt = \int \frac{1}{T} \frac{V_{diff}}{\dot{T}} dT \quad \text{Eq 3.4}$$

La integració d'aquestes dades proporcionarà, indirectament, el valor de la temperatura en el pic (T_{peak}) però el valor de la T_{onset} , que és la temperatura on s'inicià la transició, s'obté posteriorment. Aquest procés també ens proporcionarà un fitxer de l'integral acumulativa.

3.2.1. Obtenció de la temperatura de transició

Com ja hem mencionat anteriorment, la T_{onset} és la temperatura on s'iniciarà el canvi de fase i en aquest treball la considerarem com la temperatura de transició. Per obtenir la T_{onset} s'ha de traçar una recta tangent que intercepta amb el primer punt d'inflexió del pic. Per aconseguir traçar aquesta recta es derivarà la senyal de DTA de manera que queda una gràfica com la de la **Figura 3.2**.

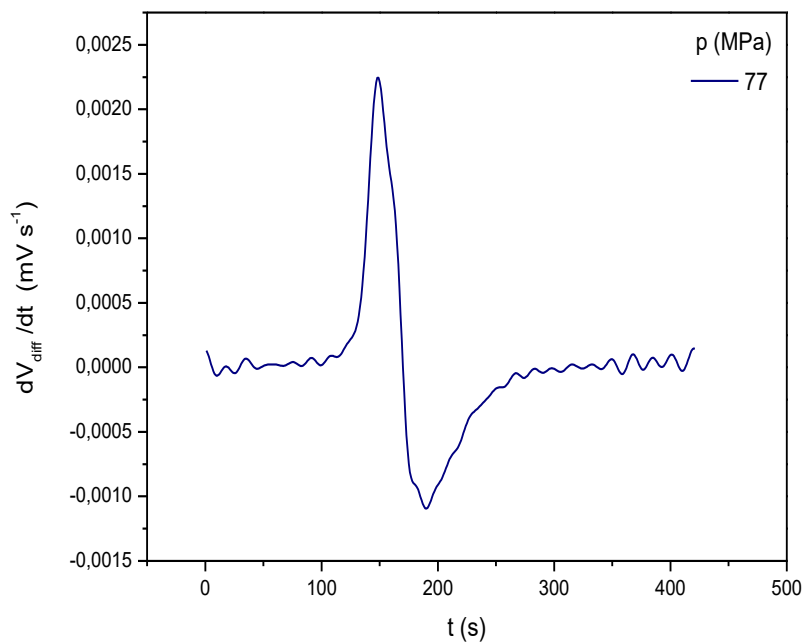


Figura 3.2 Exemple de derivada del V_{diff} respecte del temps per obtenir el punt d'inflexió a 77 MPa.

El màxim local que apareix a la **Figura 3.2** correspon al punt d'inflexió de la funció original i ens donarà el valor del pendent de la recta tangent. Per trobar l'ordenada a l'origen de la recta, es dividirà el valor del V_{diff} entre el temps. El punt on es creuen la recta tangent i la línia de base és el valor de la T_{onset} . A la **Figura 3.3** es pot veure un exemple d'aquest procediment.

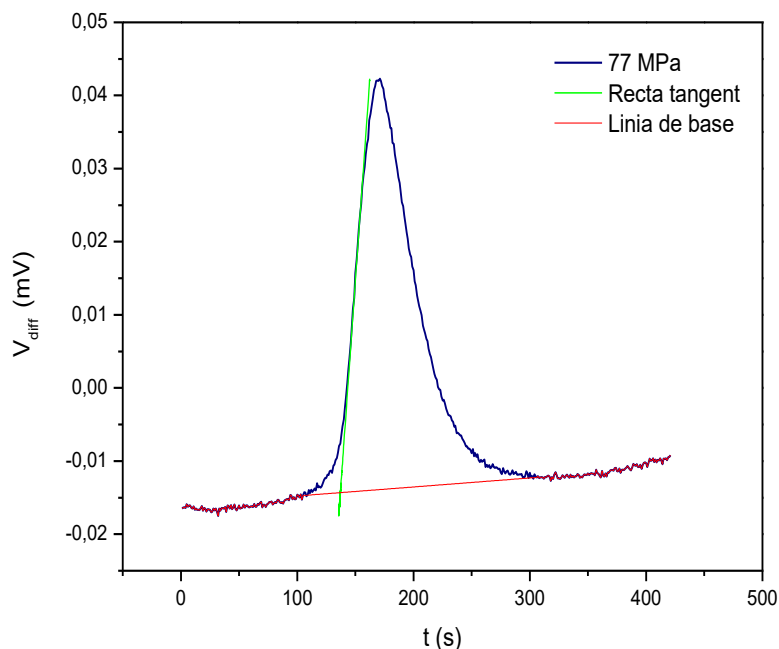


Figura 3.3 Exemple per l'obtenció de la T_{onset} a 77 MPa.

Aquest procés es durà a terme per cadascuna de les transicions a diferents pressions obtingudes amb el DTA.

3.2.2. Calibratge

Com ja s'ha comentat, per poder transformar els valors de Z en valors d'entropia aquests s'han de calibrar. Partint de la base que l'àrea sota la corba dels pics obtinguts amb DTA a pressió atmosfèrica ha de ser proporcional al valor d'entropia obtingut amb el DSC (**Eq 3.5**), podem obtenir un factor de calibració per la resta de corbes (**Eq 3.6**). Utilitzant aquesta tècnica de calibratge també es podrien obtenir els valors d'entalpia a partir de la Y .

$$\Delta s_t(0) = \Delta s_t(DSC) \quad \text{Eq 3.5}$$

$$K = \frac{\Delta s_t(DSC)}{Z(0)} \quad \text{Eq 3.6}$$

Finalment per obtenir els valors d'entropia a altes pressions s'haurà d'utilitzar l'**Eq 3.7** on es multiplicarà el valor de K pel valor de Z a una pressió determinada. El valor que obtindrem serà el canvi d'entropia de transició.

$$\Delta s_t(p) = Z(p) \cdot K \quad \text{Eq 3.7}$$

3.2.3. Clausius-Clapeyron

A partir de l'equació de Clausius-Clapeyron descrita a la introducció (**Eq 1.6**) i un cop ja s'ha calculat el canvi d'entropia a la transició, es podrà determinar l'increment de volum ocasionat pel canvi de fase a les diferents pressions estudiades. Utilitzarem l'**Eq 3.8**, on Δs_t és l'entropia de transició calculada a partir de l'**Eq 3.7** i dT/dp és el pendent de l'ajust lineal extret del gràfic de canvi de fase $T-p$.

$$\Delta v_t = \frac{dT}{dP} \Delta s_t \quad \text{Eq 3.8}$$

3.3. Determinació de l'entropia en funció de la temperatura i la pressió

Per obtenir les corbes d'entropia s'utilitza l'**Eq 3.9**. Per temperatures inferiors i superiors a la temperatura de transició l'única contribució de calor vindrà definida per la calor específica. Durant la transició (entre T_1 i T_2) l'entropia vindrà definida per la calor de canvi de fase obtinguda amb el DTA.

$$s(T, p) = \begin{cases} s(T_0, p) + \int_{T_0}^T \frac{C_{pII}}{T} dT & T \leq T_1 \\ s(T_1, p) + \int_{T_1}^T \frac{1}{T} \left(C_{pI-II} + \left| \frac{dQ}{dT} \right| \right) dT & T_1 \leq T \leq T_2 \\ s(T_2, p) + \int_{T_2}^T \frac{C_{pI}}{T} dT & T \geq T_2 \end{cases} \quad \text{Eq 3.9}$$

Per poder dur a terme l'**Eq 3.9**, s'ha de decidir el rang de temperatures pel que traçarem les corbes, que serà diferent per a cada pressió degut al desplaçament de la temperatura de transició amb la pressió. En el cas d'aquest treball es defineix l'entropia com $s(T, p) = s(T, p) - s(T_0, p)$ on es prendrà com a temperatura referència $T_0 = 240$ K, per tant l'entropia a aquesta temperatura serà nul·la. Posteriorment amb el fitxer que s'ha obtingut de l'integral acumulativa, s'interpolerà l'entropia i la temperatura entre 240 K i 290 K en intervals de 0,05 K.

Per entendre millor l'**Eq 3.9** la dividirem en tres parts:

i. Entropia per sota de la transició:

L'entropia prèvia a la transició es veurà afectada únicament per la contribució de la C_p . Les dades de C_p es consideraran independents de la pressió ja que, gracies a les relacions de Maxwell es pot obtenir la següent equació $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$ i per tant, si el volum en funció de la temperatura és una recta en el rang d'estudi (com és el nostre cas) podem considerar que la C_p és independent de la pressió.

Per obtenir l'entropia a temperatures inferiors al canvi de fase en primer lloc s'interpolerà la C_p de la fase II (C_{pII}), obtinguda de la literatura (veure **Figura 4.2**) [16], dins del rang de temperatures establert anteriorment.

Per tant si es divideix la C_{pII} entre la temperatura i s'integra entre T_0 i T_1 , essent T_0 la temperatura d'inici escollida anteriorment i T_1 la temperatura d'inici del canvi de fase a la pressió corresponent, s'obté la entropia per sota de la transició (s_{II}).

$$s_{II} = \int_{T_0}^T \frac{C_{pII}}{T} dT \quad T \leq T_1 \quad \text{Eq 3.10}$$

ii. Entropia de canvi de fase:

El canvi de fases tindrà lloc entre T_1 , on s'iniciarà la transició depenent de la pressió, i T_2 on finalitza la transició. S'ha de tenir en compte que ja es portava una entropia acumulada per sota de la transició. Aquest valor correspondrà a $s(T_1, p)$ que és l'entropia per sota de la temperatura T_1 .

Donat que el canvi de fase té lloc al llarg d'un rang de temperatures (entre T_1 i T_2), s'haurà de tenir en compte l'aportació d'entropia de la calor específica. Dins d'aquest interval, la capacitat calorífica no es mantindrà constant i per això s'hauran d'utilitzar **Eq 3.11**, on C_{pI-II} és la capacitat calorífica dins de l'interval i x es la quantitat de material que ha transformat de la fase II a la fase I. Aquesta fracció de material transformat es calcula utilitzant la **Eq 3.12**

$$C_{pI-II} = x \cdot C_{pII} + (1 - x) \cdot C_{pI} \quad \text{Eq 3.11}$$

$$x = \left[\int_{T_1}^T \left(\frac{dQ}{dT} \right) \right] / \left[\int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dT} dT \right] \quad \text{Eq 3.12}$$

Evidentment en aquesta secció també hi haurà l'aportació del canvi d'entropia a la transició. En aquest cas, vindrà definida per l'**Eq 3.13**.

$$\Delta s_t(p) = \int_{T_1}^{T_2} \left| \frac{dQ}{dT} \right| dT \quad \text{Eq 3.13}$$

iii. Entropia per sobre de la transició:

Per obtenir els valors d'entropia després de la transició es procedirà igual que abans de la transició però en lloc d'utilitzar la calor específica de la fase II s'utilitzarà la C_p de la fase I (C_{pI}), de manera que obtindrem l'**Eq 3.14**.

$$s_I = \int_{T_2}^T \frac{C_{pI}}{T} dT \quad T \geq T_2 \quad \text{Eq 3.14}$$

Igual que en l'apartat anterior, s'ha de tenir en compte que ja es portava una entropia acumulada per sota de la transició i durant la transició. Aquest valor correspondrà a $s(T_2, p)$.

3.3.1. Contribució de Maxwell

Per construir les corbes d'entropia correctament també s'haurà de tenir en compte la dilatació tèrmica que consisteix en el fet que el volum, fora del canvi de fase, patirà una variació a causa del canvi de temperatura. Aquesta variació es veu representada per la contribució de Maxwell. En aquest treball s'aplicarà l'equació de Maxwell per la fase I ja que la que tenim més ben definida.

Per calcular la contribució de Maxwell en primer lloc s'agafa la corba d'entropia a pressió atmosfèrica com a referència. Per calcular la contribució aplicada a les altres corbes d'entropia a pressions superiors s'utilitzarà l'**Eq 3.15**, on p_1 és la pressió de la corba i p_0 és la pressió atmosfèrica, que es deprecia a ja que es molt propera a 0.

$$\Delta s_I^+ = - \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p dp = - \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \int_{p_0}^{p_1} dp = - \left(\frac{dv}{dT} \right)_p (p_1 - p_0) \cong - \left(\frac{dv}{dT} \right)_p p_1 \quad \text{Eq 3.15}$$

El Δs_I^+ queda implícit a l'**Eq 3.9** en la dependència en la pressió de l'entropia a T_0 .

Per poder utilitzar l'**Eq 3.15** s'han de conèixer els valors de volum de la mostra a diferents temperatures.

3.3.2. Variació isoterma d'entropia

Com ja s'ha explicat a la introducció per aconseguir la variació isoterma d'entropia es resten t les corbes d'entropia seguint els camins isoterms i es pren com a referència la corba a pressió atmosfèrica. Per tant, en augmentar la pressió haurem de treballar amb l'**Eq 3.16** i les corbes d'entropia que s'utilitzaran seran les de refredament. Quan disminuïm la pressió treballarem amb les corbes d'escalfament i l'**Eq 3.17** serà la utilitzada.

$$\Delta s_{isot}^{p \rightarrow 0} = s_E(T, 0) - s_E(T, p) \quad \text{Eq 3.16}$$

$$\Delta s_{isot}^{0 \rightarrow p} = s_R(T, p) - s_R(T, 0) \quad \text{Eq 3.17}$$

3.3.3. Variació adiabàtica de la temperatura

Per obtenir la variació adiabàtica de temperatura, es resten les corbes d'entropia seguint els camins a entropia constant i es prendrà com a referència la corba a pressió atmosfèrica. Com en l'apartat anterior en augmentar la pressió es treballarà amb les corbes de refredament (**Eq 3.19**) i al disminuir la pressió es treballaran amb les corbes d'escalfament (**Eq 3.18**).

$$\Delta T_{ad}^{p \rightarrow 0} = s_E(T, 0) - s_E(T, p) \quad \text{Eq 3.18}$$

$$\Delta T_{sd}^{0 \rightarrow p} = s_R(T, p) - s_R(T, 0) \quad \text{Eq 3.19}$$

3.3.4. Reversibilitat i RC

Per obtenir les corbes de reversibilitat s'ha de trobar l'àrea de superposició entre les corbes d'efecte barocalòric d'escalfament i refredament a una mateixa pressió, s'ha de fer tant per la variació isoterma d'entropia com per la variació adiabàtica de temperatura. A **Figura 3.4** es pot veure l'exemple de l'obtenció de la reversibilitat amb la variació isoterma d'entropia a 75 MPa.

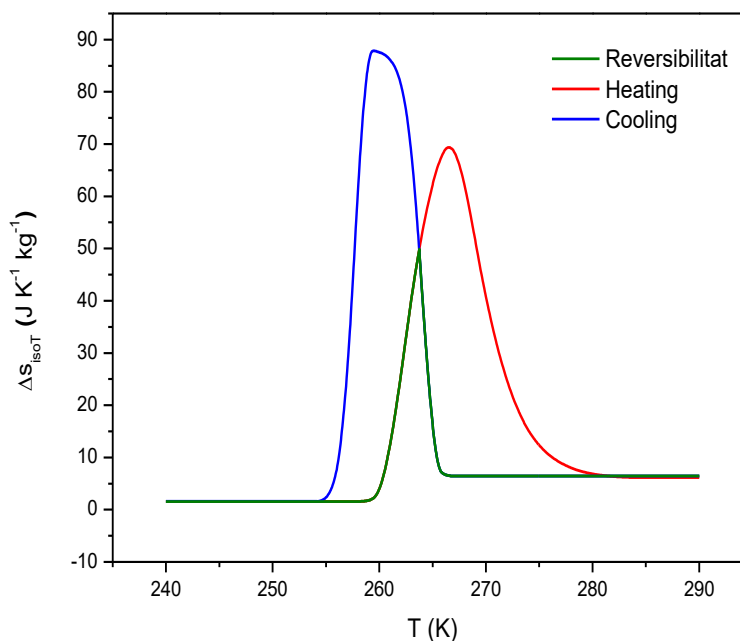


Figura 3.4 Exemple de la obtenció de reversibilitat per l'aplicació i supressió de d'una pressió de 75 MPa.

Per obtenir els valors RC (de l'anglès, *refrigerant capacity*) s'integraran les corbes de reversibilitat respecte de la temperatura. El factor RC fa referència al poder calorífic del material. Com més gran sigui aquest valor, més vàlid serà el material per aplicar-lo a un cicle de refrigeració.

3.4. Errors

Pel què fa als errors associats a les mesures experimentals i als càlculs posteriors cal tenir en compte l'existència de diverses fonts d'incertesa. En el cas del procediment experimental, es poden trobar errors a causa de la sensibilitat i la resolució dels aparells de mesura. L'equip de DSC pot arribar a presentar un error del 2-5% a l'hora de calcular l'entropia i l'entalpia i l'equip de DTA pot arribar a tenir un error del 10-15%. En el cas de la pressió, podríem arribar a tenir un error aproximat de 1 MPa i per la temperatura l'error podria arribar a ser de 0,5 K a causa de la distància entre la mostra i el termoparell en la cel·la de 600 MPa.

Tot i això, cal dir que les fonts més significatives d'error apareixen durant el tractament de dades. L'elecció de la línia de base per la integració seria un dels exemples que ens introdueix més error a l'hora de calcular els resultats. L'entropia també presentarà errors a causa de l'extrapolació de la C_p i la contribució de Maxwell presentarà errors a causa de la dispersió en el pendent del volum en funció de la temperatura.

4. Materials

4.1. KPF_6

L'hexafluorofosfat de potassi (KPF_6) és una sal inorgànica que està formada per dos ions, K^+ i PF_6^- . Aquest material és un molt bon candidat perquè té una transició de fase de primer ordre propera a l'ambient entre dues fases sòlides amb una gran calor latent i molt poca histèresi. Algunes de les característiques fisicoquímiques que farem servir en aquest treball estan descrites a la **Taula 4.1**. A la fitxa tècnica, que es pot trobar a l'annex A1, es pot veure que la puresa del material que s'estudiarà en aquest treball és del 99% i el proveïdor del material és sigma-aldrich.

Taula 4.1 Propietats fisicoquímiques del KPF_6 . [17,18]

KPF_6	
Densitat:	2,75 g/mL (a 298 K)
Pes molecular:	184,063 g/mol
Temperatura de fusió:	848 K
Solubilitat en H_2O:	8,35 g/ 100mL

La majoria d'autors coincideixen en dir que la Fase I, que és la de més alta temperatura, té una estructura FCC. Tot i això les estructures proposades per les dues fases a baixa temperatura varien significativament entre els autors. Els motius que es donen perquè la fase II sigui tan diferent entre els diferents articles són variats. En alguns articles menciona una coexistència de fases o es diu que la història tèrmica del material té una gran influència en el seu comportament, mentre que altres autors diuen que la puresa i la preparació del material afecta significativament al comportament estructural. També varien considerablement les temperatures de transició entre cada article. En definitiva això porta al fet que comparar els resultats entre els diferents autors sigui gairebé impossible, per això a la **Taula 4.2** es fa un petit resum de les temperatures de transició i l'estructura cristal·lina mencionada en els articles més utilitzats per aquest treball.

Taula 4.2 Resum de la temperatura i l'estructura cristal·lina de la bibliografia més utilitzada.

Fase I	Fase II	Fase III	T_{I-II}	T_{II-III}	T_{I-II}	T_{II-III}	Ref.
			(K)	(K)	(K)	(K)	
			Cooling		Heating		
FCC <i>Fm3m</i>	Monoclínica <i>A2/n</i>	Monoclínica <i>C2/n</i>	256	228	260	251	[16]
FCC <i>Fm3m</i>	Monoclínica <i>A2/n</i>	Monoclínica <i>C2/n</i>	255 - 260	215 - 220	--	--	[19]
FCC $O_h^5 - Fm3m$	Romboidal	--	--	257	273	259	[20]
FCC <i>Fm3m</i>	Romboidal	Romboidal	273	258	--	--	[21]

A la referència [16] es donen les calors latents obtingudes amb un equip de DSC. El canvi d'entalpia pel canvi de fase I-II és de $14,9 \text{ J g}^{-1}$ pel refredament i de $13,7 \text{ J g}^{-1}$ per l'escalfament, i pel canvi de fase II-III el canvi d'entalpia és de $4,3 \text{ J g}^{-1}$ durant el refredament i $4,4 \text{ J g}^{-1}$ durant l'escalfament. També s'explica que la diferència entre l'energia de canvi de fase del refredament i de l'escalfament pot venir donada pel fet d'escollir línies de base diferents [16].

Val la pena mencionar que a la referència [19] es diu que quan la mostra està lleugerament humida, transforma des d'una fase I desordenada amb estructura de NaCl a una nova fase IV ordenada amb empaquetament CsCl i aquest canvi de fases es du a terme entre 250 K i 255 K. Si la mostra està completament seca, els canvis de fase són els habituals, passa per la fase I, la fase II i la fase III. Aquest article també menciona que el patró de difracció de la fase II és completament indesxifrable perquè els pics s'encavalquen [19].

A la referència [20], es proposa un diagrama de fases $T-p$ (**Figura 4.1**) que, com ja es veurà més endavant, no concorda amb els resultats obtinguts en aquest treball. En aquest article, tot i que sí que van poder estudiar el canvi de fase II-III amb l'equip de DTA, el canvi de fase I-II es va estudiar amb tècniques volumètriques. Els autors suggereixen que quan el material té impureses fa que la

temperatura del canvi de fase I-II sigui més baixa i que per culpa d'això pot aparèixer un punt triple entre 0 i 100 MPa.

A la referència mencionada anteriorment ([20]) es proporcionen els valors d'entropia de transició. En el cas del canvi de fase I-II l'entropia és de $126,04 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i la transició de fase II-III té una entropia de $14,67 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

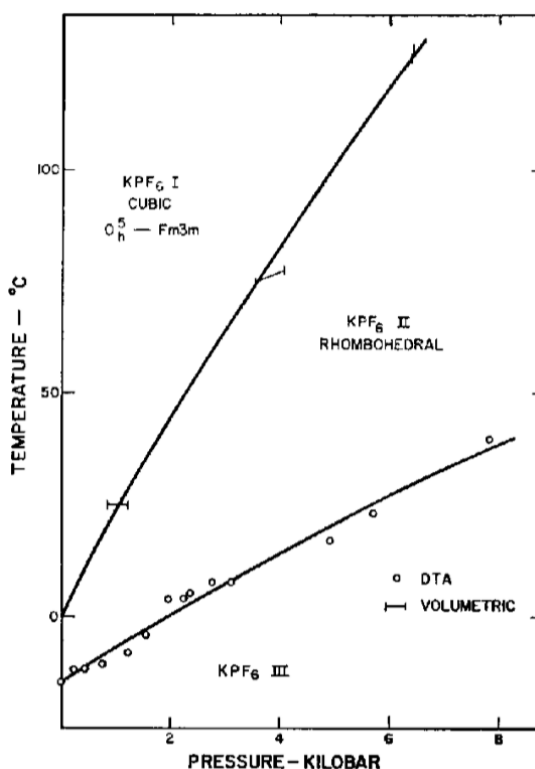


Figura 4.1 Diagrama T-p obtingut de la bibliografia. Extret de la Ref. [20].

S'han trobat altres articles ([22], [23]) que suggereixen altres combinacions de fases i temperatures. En l'article [22] es diu que la Fase I pertany al grup $T_h^6 - Pa3$. I a l'article [23] es segueix mencionant que el canvi de fase I-II es du a terme a 276 K i que el fet de que s'obtingui una altra temperatura és a causa de les impureses.

En aquest treball agafarem com a vàlid l'article [16], ja que és el més recent i els valors de temperatura que s'obtenen són aproximadament com els que trobem en aquest estudi. Pel que fa a la C_p del material, l'obtindrem d'aquest mateix article que s'acaba de mencionar, i es pot veure a la **Figura 4.2**. Els pics que presenten aquestes corbes corresponen a les transicions de fase del material.

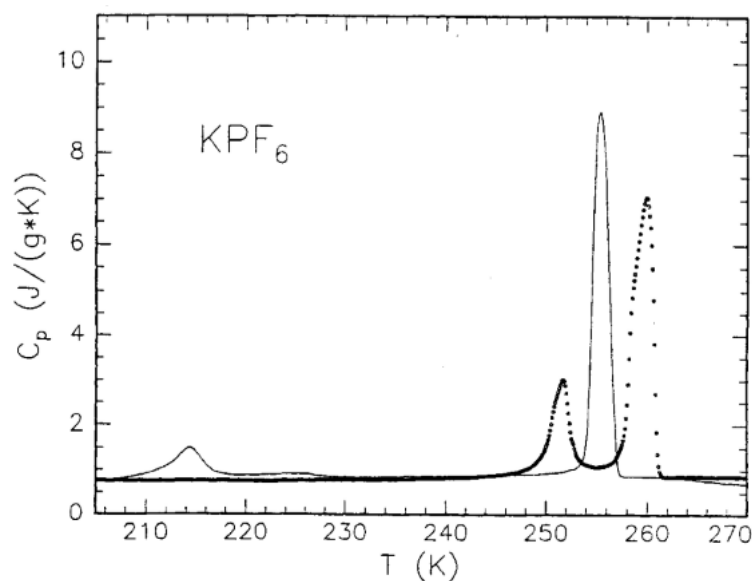


Figura 4.2 Valors de la C_p en funció de la temperatura. Extret de la Ref. [16].

4.2. NH_4I

En aquest treball també es volia estudiar el iodur d'amoni (NH_4I). Aquest material és una sal inorgànica que té varis canvis de fase en l'estat sòlid com es pot veure a la **Figura 4.3**. Es volia estudiar el canvi de fase I-II, que en el cas de la pressió atmosfèrica té lloc a 295 K.

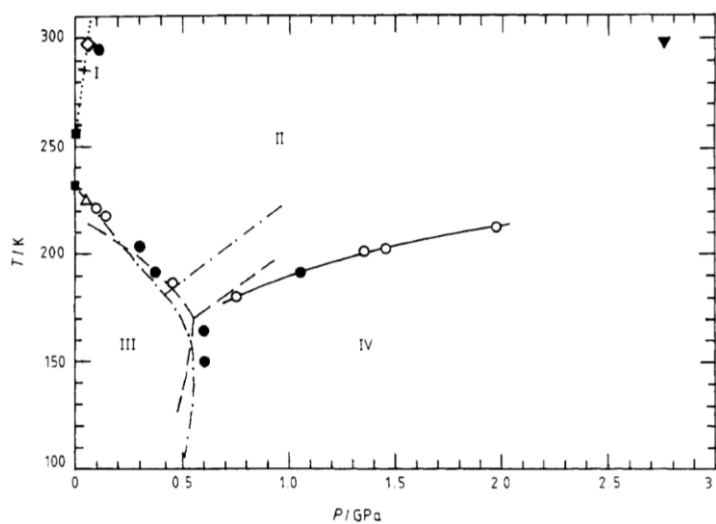


Figura 4.3 Diagrama de fases T-p. Extret de la Ref. [24].

Per estudiar aquest material es van fer dues càpsules. Amb la primera càpsula, la senyal obtinguda amb l'anàlisi de DTA no permetia veure una transició de fase apreciable. Per això, es va utilitzar la mateixa estratègia que amb el KPF_6 i es va fer una segona càpsula en la que el material es va encapsular a

473 K per eliminar la possible aigua que la sal hagués pogut absorbir. Tot i això, aquesta segona càpsula tampoc donava els resultats esperats ja que en moltes ocasions no s'apreciava un canvi de fase en la senyal de DTA (veure **Figura 4.4**) i en altres ocasions el canvi de fase es trobava a una temperatura que no corresponia amb els valors de la literatura.

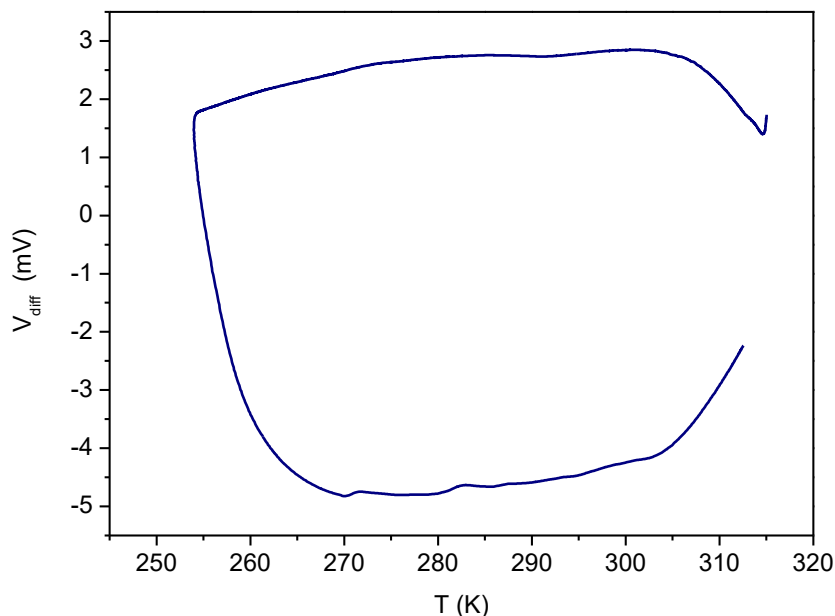


Figura 4.4 Anàlisi de DTA per el NH₄I a pressió atmosfèrica.

Per tot això, i a causa que l'anterior material estudiat ja havia consumit gran part del temps que hi havia per realitzar el projecte, aquest material no es va poder seguir estudiant i es va descartar.

5. Resultats i discussió

5.1. Resultats DSC

Com ja s'ha mencionat a la secció 2.1.3, es van fer en total quatre proves de DSC. A la **Figura 5.1** es mostra un exemple (DSC-04) de les gràfiques obtingudes al fer un anàlisi de DSC. S'han senyalat les fases en les que es troba el material en funció de la temperatura.

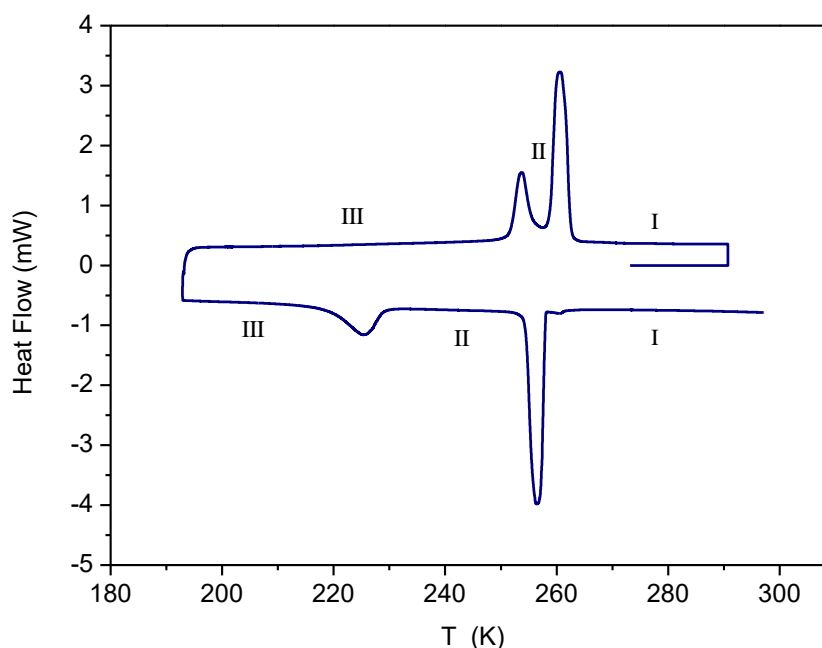


Figura 5.1 Anàlisi DSC-04 amb els pics exotèrmics cap a baix.

Amb el promig dels valors obtinguts en els quatre experiments de DSC se n'extreuen els valors de la **Taula 5.1**, els resultats es trobaran a partir de l'**Eq 3.1** i l'**Eq 3.2**. Per obtenir els valors del canvi de fase I-II a l'escalfament només es refredava fins a 243 K, d'aquesta manera la mostra no arribava mai a transformar a la fase III.

Pel canvi de fase II-III a l'escalfament no es poden obtenir resultats d'entropia perquè els pics estan massa junts i per contra, pel canvi de fase I-III al refredament tampoc s'en poden obtenir perquè els pics estan massa separats. Això farà que ens sigui impossible calcular les corbes d'entropia en aquests dos canvis de fase, per tant en la resta del treball ens centrarem en el canvi de fase I-II.

Taula 5.1 Resultats de l'anàlisi de DSC

		T_{onset} (K)	H (J g)	s (J Kg K ⁻¹)
Fase I-II	Cooling	258	22,4	86,5
	Heating	259	22,1	84,8
Fase II-III	Cooling	229	6,93	34,6
	Heating	252	-	-
Fase I-III	Heating	-	31,1	121

5.2. Primers resultats DTA

Com ja s'ha mencionat anteriorment, es van fer cinc càpsules de DTA (**Taula 2.2**), ja que les quatre primeres no van donar els resultats esperats. La primera càpsula es va fer utilitzant un líquid perfluorat inert, que és el que s'utilitza generalment per aquest tipus de mostres, però es va observar que al sobrepassar els 300 MPa la mostra deixava de presentar un pic de canvi de fase apreciable. Degut a això es va suposar que hi havia hagut una fuga de material i per això per la segona càpsula es va utilitzar el mateix líquid que en la primera. Tot i això, els resultats tampoc van ser els esperats, ja que la temperatura de transició a l'escalfament era massa elevada, així doncs, es va decidir fer una tercera càpsula amb un altre líquid, ja que es pensava que s'estava produint una reacció química entre el líquid i el material.

En la tercera mostra es va utilitzar el líquid DW-Therm M90.200 de la marca Huber (la fitxa tècnica es pot trobar a l'annex A2). Els resultats de la tercera mostra seguien en la mateixa línia que els de les mostres anteriors i seguien sense concordar amb cap dels resultats de la literatura ni amb els de l'anàlisi de DSC, així que es va fer una quarta mostra amb oli de silicona, ja que la silicona no hauria de reaccionar amb el material, però els resultats van seguir donant malament.

Finalment, es va pensar, que al ser una sal podia estar absorbint molècules d'aigua a causa del vapor atmosfèric que s'introduïa a la càpsula. Per solucionar el problema d'absorció d'aigua es va escalfar el material durant una hora a 200 °C i durant l'encapsulament es va mantenir a aquesta temperatura.

A la **Figura 5.2** es poden veure els resultats de temperatura en funció de la pressió per algunes de les càpsules. S'observa que a l'escalfar hi ha dues possibles temperatures de canvi de fase, una a 258 K que concorda amb els resultats obtinguts amb l'anàlisi de DSC per el canvi de fase I-II i l'altre a 288 K.

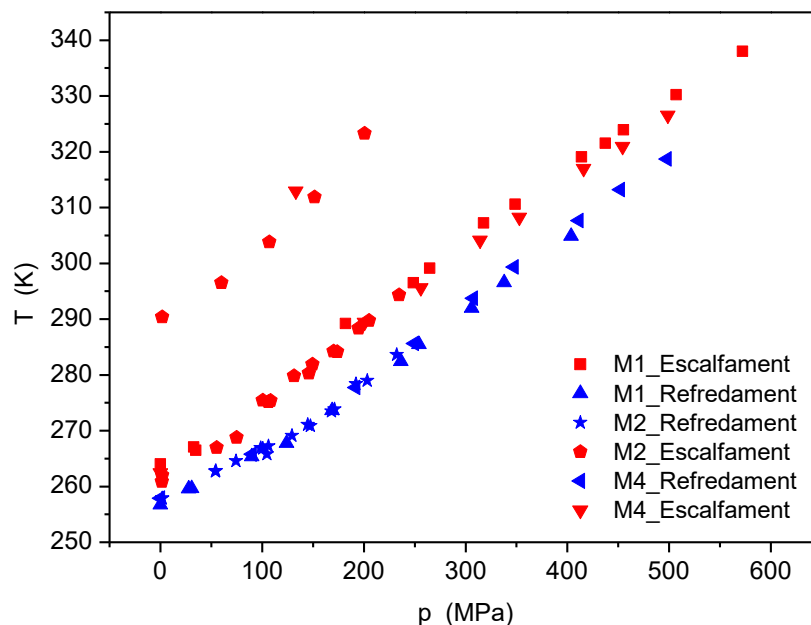


Figura 5.2 Primers resultats DTA.

Per confirmar la hipòtesi que el material estava absorbint aigua es va fer un anàlisi de TGA, ja que aquest ens permet conèixer la massa d'una mostra en funció de la temperatura.

5.3. Resultats TGA

A la **Figura 5.3** es poden observar els resultats obtinguts amb l'anàlisi de TGA. Es pot veure una gran pèrdua de massa entre 375 K i 450 K, concretament es perd aproximadament 1 mg en una mostra de 25,9 mg. Això ens porta a pensar que la hipòtesi plantejada anteriorment és correcta, ja que l'aigua vaporitza a 375 K.

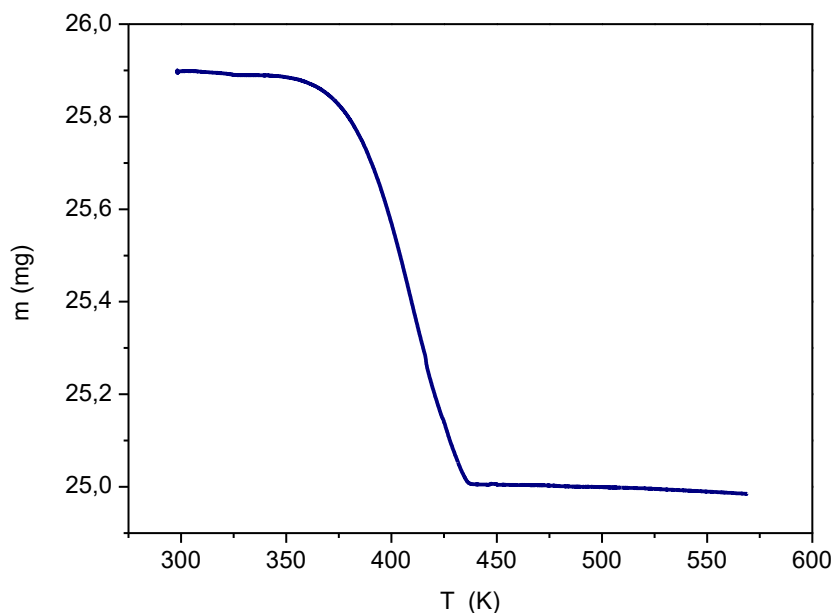


Figura 5.3 Resultats de l'anàlisi de TGA.

Posteriorment a l'anàlisi de TGA, es va dur a terme un experiment d'escalfament amb DSC (veure **Figura B.1** a l'Annex B.1) per comprovar que la temperatura i l'energia de canvi d'estat seguien sent les mateixes. El resultat del canvi d'entalpia va ser de $22,1 \text{ J g}^{-1}$ i la T_{onset} va donar 259 K, aquests valors entren dins de l'error dels resultats obtinguts a la **Taula 5.1**.

5.4. Resultats DTA en funció de la pressió

Com ja s'ha explicat a l'apartat 3.2 la senyal que obtenim amb el DTA són dos o més pics que posteriorment integrarem per trobar la T_{onset} , el valor de Z i el de Y. Per tractar les dades primerament es separa la part de la senyal corresponent a l'escalfament i la part corresponent al refredament. D'aquesta manera es podran tractar independentment.

A la **Figura 5.4** i la **Figura 5.5** es poden veure les senyals obtingudes amb el DTA un cop separades les dades d'escalfament i les de refredament. En aquestes dues figures només hi ha les senyals de canvi de fase I-II, ja que com s'ha explicat anteriorment, seran les úniques de les quals es podran obtenir les corbes d'entropia.

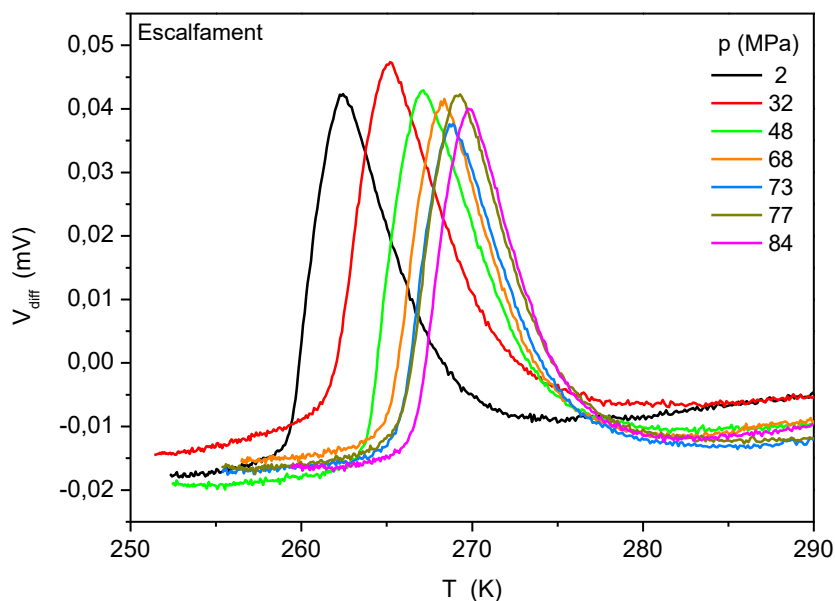


Figura 5.4 Senyal de DTA pels escalfaments.

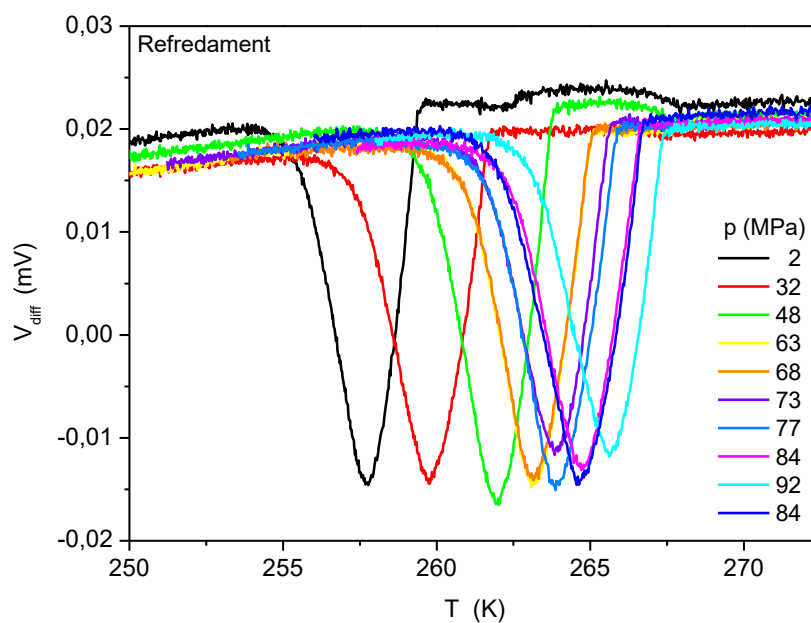


Figura 5.5 Senyal de DTA pels refredaments.

La diferència de potencial de la cel·la de pressió de 300 MPa i la cel·la de pressió de 600 MPa donen senyals diferents, per això, per poder-les tractar conjuntament, es necessiten redimensionar. Per fer-ho s'ajusta una recta de regressió per cada grup de dades i posteriorment es calcula un factor que permeti adaptar les dades i englobar-les totes dins d'una mateixa tendència.

5.4.1. Diagrama de fases $T-p$

En la **Figura 5.6** es pot veure la gràfica T_{onset} en funció de la pressió, també s'han representat gràficament els valors de la T_{onset} obtingut amb l'anàlisi de DSC. Com ja s'ha explicat a l'apartat 2.3.3 (**Figura 2.4**) s'obtenien 2 pics al refredament a 100 MPa, això és a causa que hi ha tres fases i el punt triple, que ve marcat pel refredament, està a aproximadament 140 MPa i 268 K.

Així doncs la fase III és la de més baixa temperatura, la fase dos està entremig i la fase I és la de més alta temperatura. A partir del punt triple la fase II desapareix o l'equip utilitzat no té suficient precisió per detectar-la. Es pot veure que el canvi de fase I-II té molt poca histèresi, però el canvi de fase II-III té molta histèresi, ja que per exemple a pressió atmosfèrica la diferència entre les temperatures d'escalfament i refredament és d'aproximadament 44 K. La histèresi del canvi de fase I-III és d'aproximadament 5 K. Aquest diagrama $T-p$ es contradiu totalment amb la ref. [20].

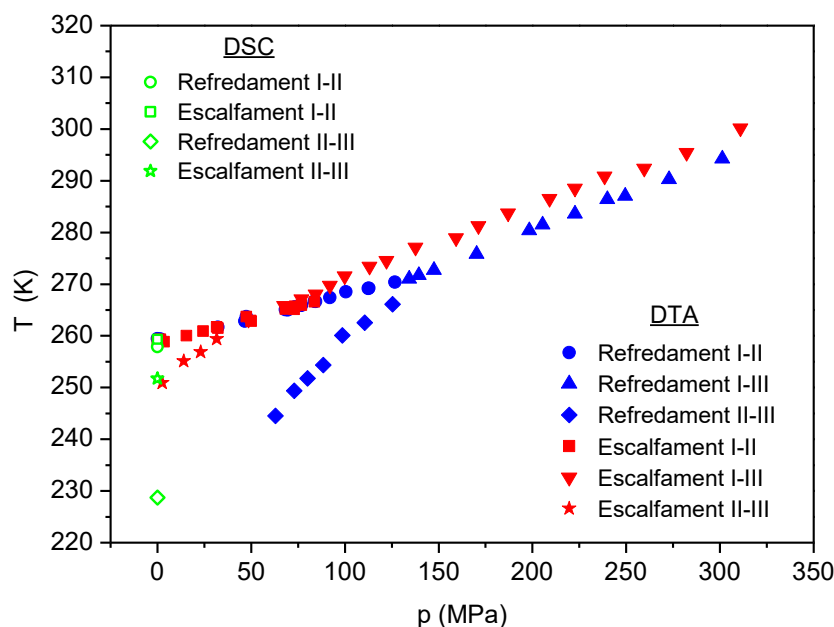


Figura 5.6 Tonset en funció de la pressió per les tres fases.

A la **Figura 5.6** també s'observa que el canvi de fase II-III segueix una regressió lineal que aniria a parar a la temperatura obtinguda amb el DSC.

Donat que en aquest treball majoritàriament s'estudia el canvi de fase I-II a la **Figura 5.7**, s'ha representat gràficament la T_{onset} en funció de la pressió d'aquest canvi de fase. El pendent de la regressió lineal pels escalfaments és de $0,093 \text{ K MPa}^{-1}$ i la dels refredaments és de $0,0891 \text{ K MPa}^{-1}$, donat que aquest pendent és positiu podem dir que el material té un comportament convencional.

Una de les característiques que criden l'atenció, és que en certs punts la temperatura d'escalfament és inferior a la del refredament tot i que a causa de la histèresi hauria de ser a la inversa. Els motius perquè això succeeixi, són a causa de l'error implícit que tenim a l'utilitzar l'equip de DTA i que la histèresi d'aquest canvi de fase és pràcticament inexistent, d'aproximadament 2 K.

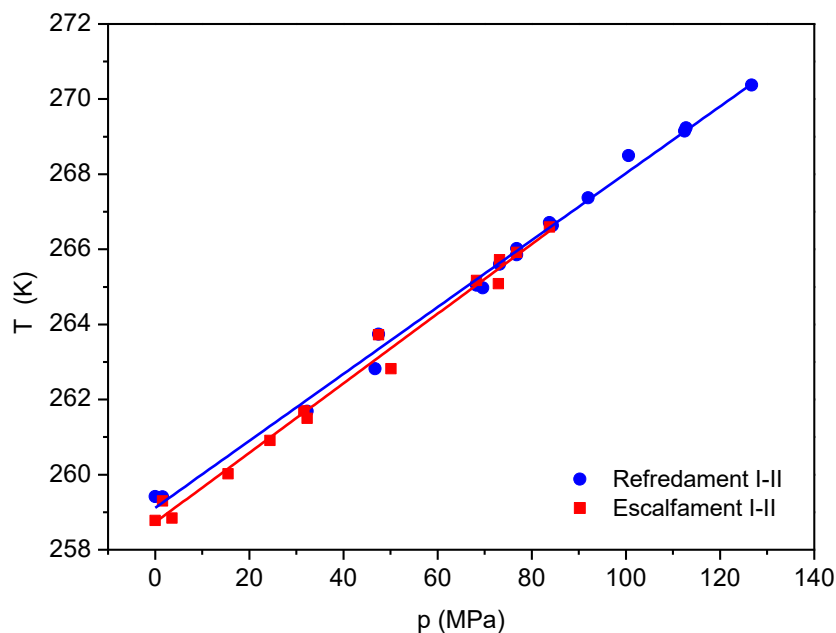


Figura 5.7 T-p pel canvi de fase I-II.

5.4.2. Integració Y

A partir de les senyals obtingudes i aplicant l'Eq 3.3 s'obtenen els valors de la **Figura 5.8** i **Figura 5.9**, que estan tabulats amb més detall a l'annex B.4.

A la **Figura 5.8** es representen de forma gràfica els valors de Y per tots els canvis de fase. Com podem observar el canvi de fase que necessita més energia és el que passa de la fase I a la fase III i el que necessita menys energia és el canvi de fase II-III. Els valors de Y de la fase II-III a l'escalfament no es van poder obtenir perquè la transició era massa pròxima a al canvi de fase I-III

Al voltant del 140 MPa on hi ha el punt triple, podem observar que la suma dels valors de la fase I-II amb els de la fase II-III donen els resultats de la transició de fase I-III. Per exemple, a 100 MPa el valor de Z per la fase I-II és de 185 mV s i el de la fase II-III és de 72 mV s, si els sumem ens donen 257 mV s i el valor de Z a 100 MPa per la fase I-III és de 244 MPa.

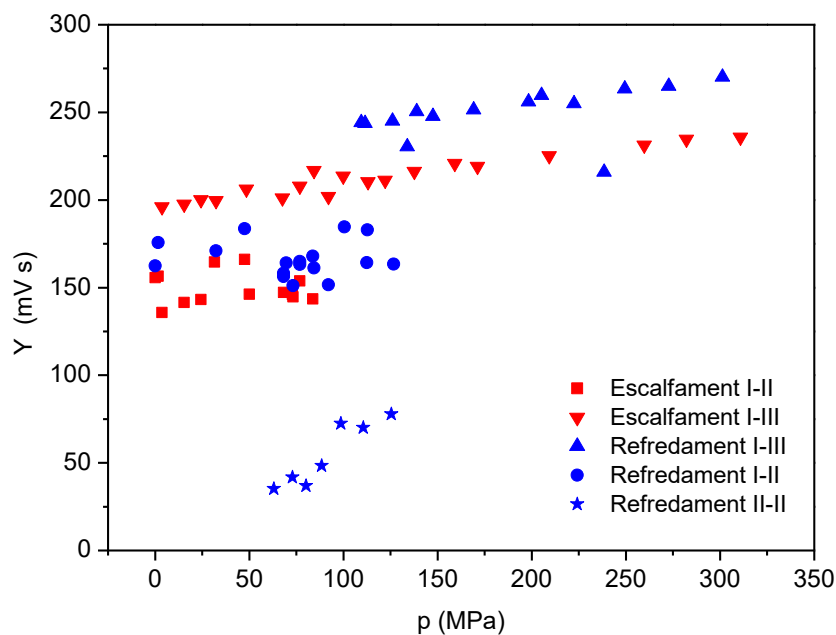


Figura 5.8 Representació de la integració Y en funció de la pressió pels tres canvis de fase.

A la **Figura 5.9** es poden veure els valors de Y pel canvi de fase I-II. Aquests resultats poden ajustar-se a una regressió lineal amb pendent de $-0,016$ mV s MPa pel refredament i $-0,017$ mV s MPa per l'escalfament. Tot i això la dispersió segueix sent molt gran.

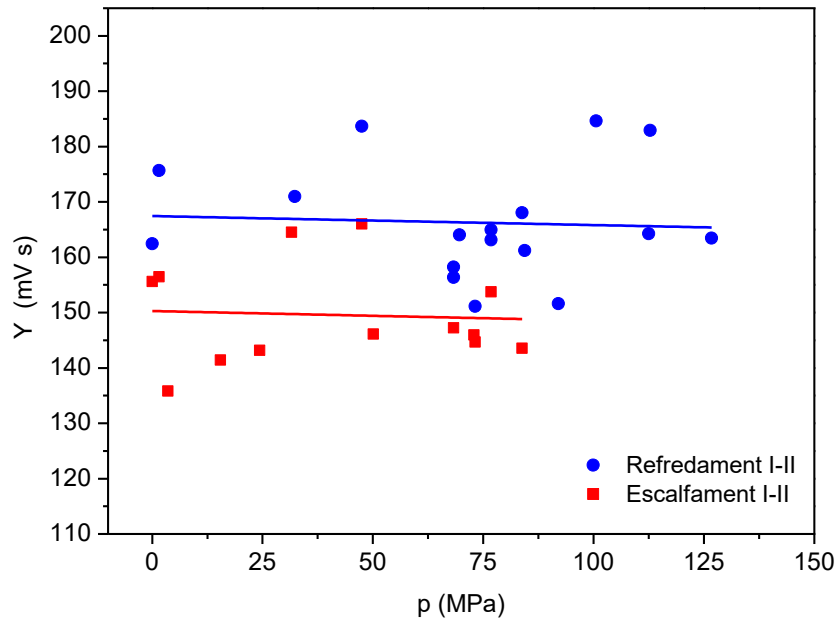


Figura 5.9 Representació de la integració Y en funció de la pressió pel canvi de fase I-II.

5.4.3. Integració Z

Fent servir l'Eq 3.4 obtenim els valors de Z. A la **Figura 5.10** s'han representat gràficament respecte a la pressió els valors pels tres canvis de fase i la **Figura 5.11** s'han representat gràficament només els valors pel canvi de fase I-II que es poden ajustar a una regressió lineal amb una pendent de $-4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mV s K}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ pel refredament i $-3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mV s K}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ per l'escalfament.

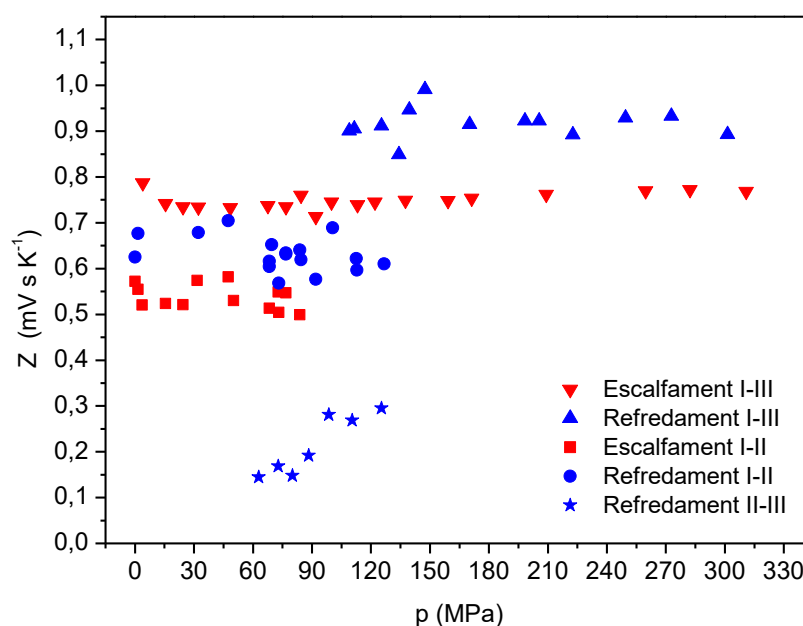


Figura 5.10 Representació de la integració Z en funció de la pressió pels tres canvis de fase.

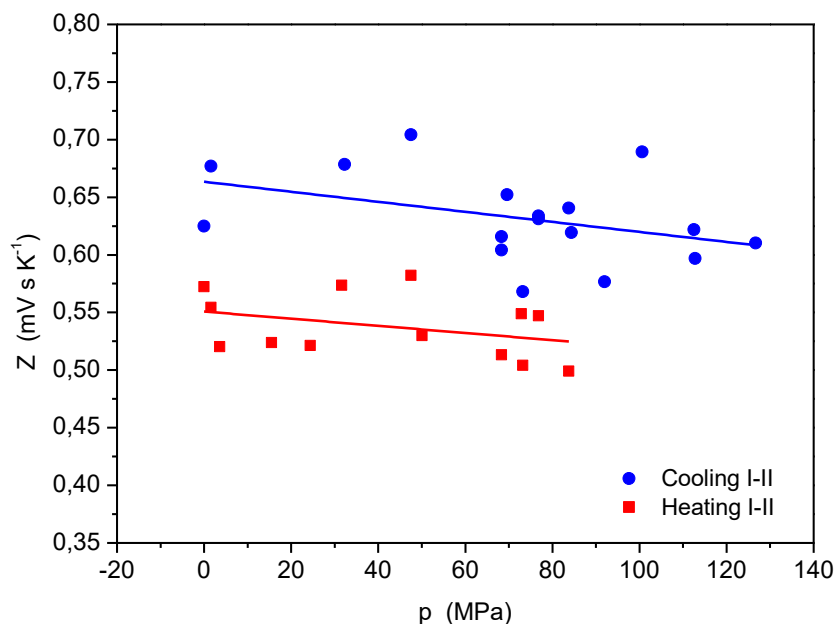


Figura 5.11 Representació de la integració Z en funció de la pressió pel canvi de fase I-II.

5.4.4. Canvi d'entropia a la transició de fase

Un cop obtinguts els valors de Z podem calcular el canvi d'entropia mitjançant l'Eq 3.7. Per utilitzar la fórmula anterior es necessitaran els factors de calibració K (explicats a l'apartat 3.2.2) que es poden trobar a la Taula 5.2. Com que la cel·la de pressió de 300 MPa i la de 600 MPa donen senyals diferents també tindran diferents valors de calibració.

Taula 5.2 Factor de calibració K. S'estimen al voltant de un 10- 15% per les Z i del 5 % del DSC.

	Z (0) (mV s K ⁻¹)	Δs _t (DSC) (J K ⁻¹ Kg ⁻¹)	K
Cel·la pressió 3000 bar	Cooling I-II	0,013	87
	Heating I-II	0,012	85
Cel·la pressió 6000 bar	Cooling I-II	0,63	138
	Heating I-II	0,57	148

A la Figura 5.12 es poden observar els valors d'entropia de transició en funció de la pressió pel canvi de fase I-II (els resultats es poden trobar a l'annex B.4). Igual que els valors de Y i Z es pot aproximar una regressió lineal on el pendent del refredament és de -0,07 J K⁻¹ kg⁻¹ MPa⁻¹ i el de l'escalfament és de -0,05 J K⁻¹ kg⁻¹ MPa⁻¹.

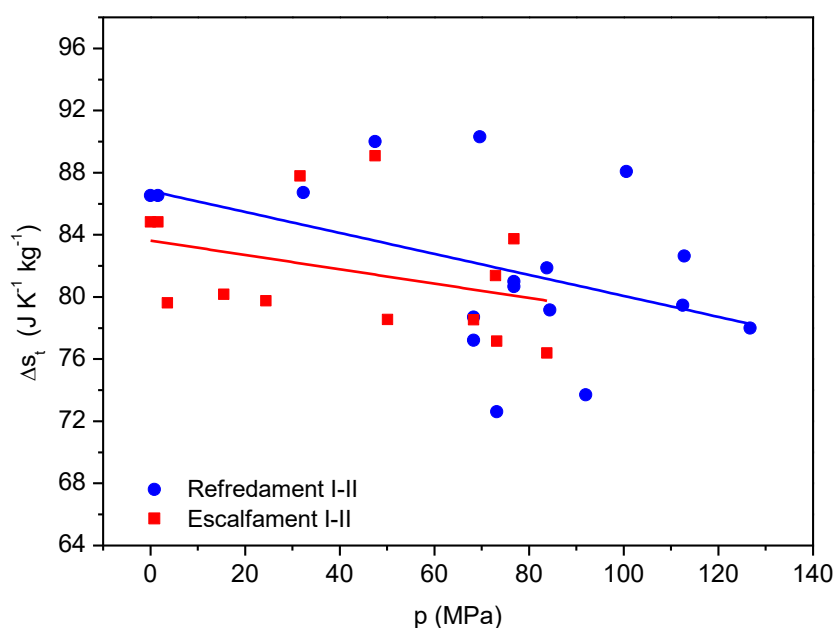


Figura 5.12 Entropia de transició en funció de la temperatura per el canvi de fase I-II.

5.4.5. Resultats aplicant Clausius-Clapeyron

Per obtenir la variació de volum a la transició s'aplicarà l'equació de Clausius-Clapeyron descrita a l'apartat 3.2.3. Per utilitzar aquesta equació (**Eq 3.8**) primerament es necessita el valor de dT/dp que l'hem obtingut anteriorment i és de $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$ per l'escalfament i $8,9 \cdot 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$ al refredament. També es necessitaran els valors de canvi d'entropia a la transició que s'han obtingut a l'apartat anterior.

Finalment obtenim la **Figura 5.13**, on podem veure el canvi de volum a la transició en funció de la temperatura. Aquest, a pressió atmosfèrica, és de $7,7 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ pel refredament i de $7,9 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ per l'escalfament. A l'annex B.4 es poden veure els resultats complets obtinguts.

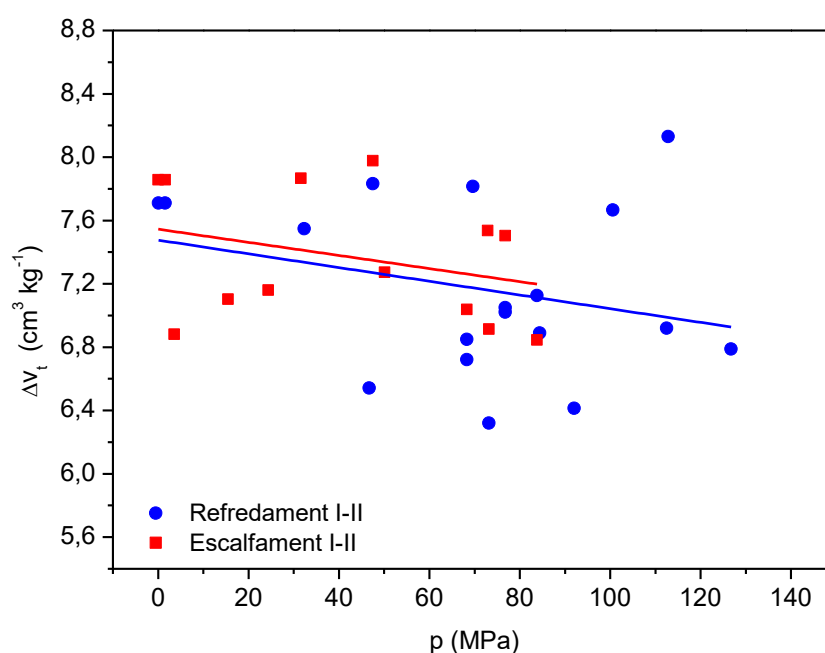


Figura 5.13 Canvi de volum a la transició de fase I-II en funció de la pressió.

Idealment, els valors de dilatació pel material al canvi de fase haurien de ser els mateixos tant pel refredament com per l'escalfament, ja que s'està duent a terme el mateix procés, però això no es pot apreciar a causa de la dispersió.

5.5. Determinació de l'entropia en funció de la temperatura i la pressió

A causa de la dispersió, els valors d'entropia de transició s'han ajustat a la regressió lineal trobada a la **Figura 5.12**. D'aquesta manera es simplifiquen les gràfiques i s'entenen millor els resultats. Tot i això, a l'annex B.5 es poden trobar totes les gràfiques presentades en els següents apartats però amb els valors de variació d'entropia originals conservant la dispersió.

Amb les integrals acumulatives que ens proporciona el programa Origin8 es pot representar gràficament el canvi d'entropia a la transició I-II en funció de la temperatura a diferents pressions respecte a l'entropia a la fase II a la pressió donada (veure **Figura 5.14** i **Figura 5.15**).

Com es pot veure, inicialment es pren valor 0 d'entropia i es comença a acumular en el moment en què la mostra arriba a la seva temperatura d'inici de la transició finalitzant quan arriba a la temperatura final de transició i assoleix el valor de canvi d'entropia a la transició explicat anteriorment (**Figura 5.12**).

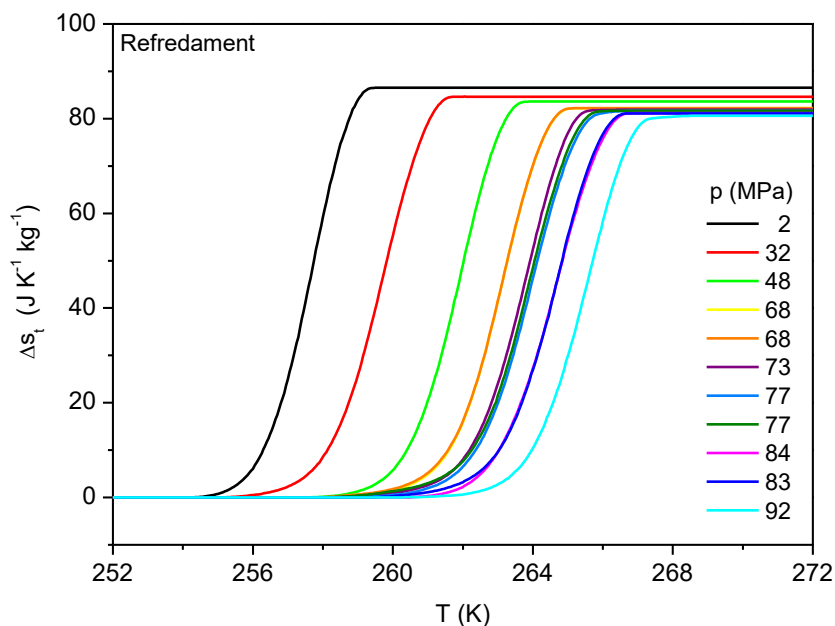


Figura 5.14 Canvi d'entropia de refredament a la transició I-II en funció de la temperatura a diferents pressions.

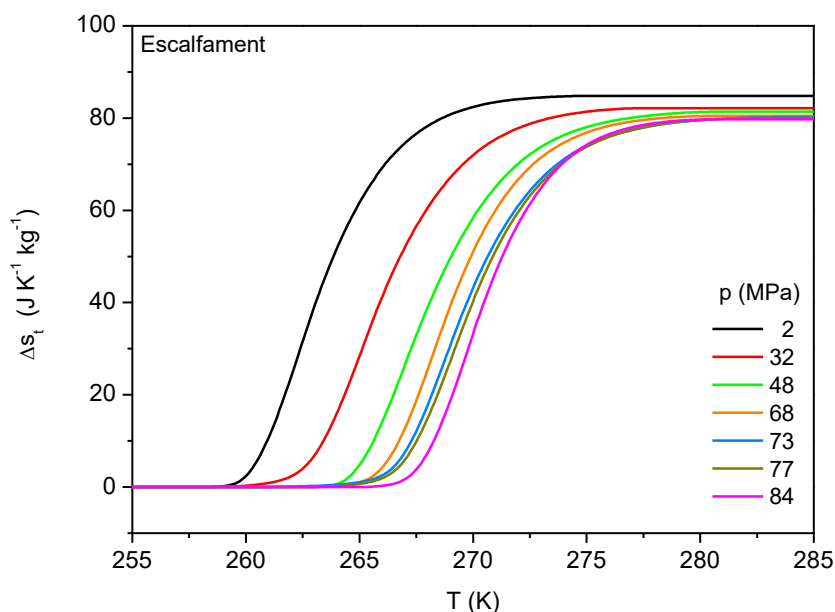


Figura 5.15 Canvi d'entropia d'escalfament a la transició I-II en funció de la temperatura a diferents pressions.

S'estima que l'error d'aquests resultats és al voltant de $\pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. En aquest error, s'ha tingut en compte l'error degut a la dispersió, que és aproximadament de $4 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, l'error que s'hagi pogut introduir a l'escollir la línia de base, l'error degut a la precisió de l'aparell de mesura i altres errors que puguin venir donats pel procediment experimental i el tractament de dades.

5.5.1. Contribució de la C_p i Contribució de Maxwell

Per dibuixar l'entropia en funció de la temperatura i la pressió primerament s'ha de tenir en compte la contribució que ens aportarà la calor a pressió constant, com ja s'ha explicat a l'apartat 3.3. La C_p farà que l'entropia augmenti fora de la transició.

Per corregir les corbes d'entropia a causa de la variació de volum es fa servir la contribució de Maxwell, explicada amb més detall a l'apartat 3.3.1. Primerament, mitjançant la tècnica de difracció de Raigs X, es van obtenir els valors de volum en funció de la temperatura (veure **Figura 5.16**) proporcionats per la professora del Departament de física de la UPC Marí del Barrio.

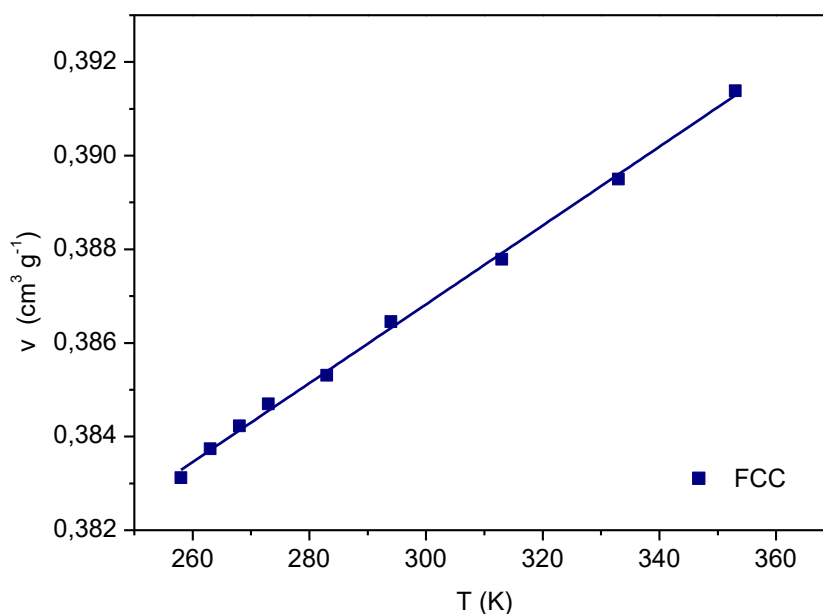


Figura 5.16 Volum en funció de la temperatura per la fase I (FCC).

Com ja s'ha comentat anteriorment, només es va poder determinar el volum en funció de la temperatura de la fase I ja que va ser impossible aïllar de manera clara la fase II en un rang ampli de temperatures i de manera estable en el temps. Aquest comportament és consistent amb altres observacions experimentals comentades a la literatura sobre aquest material tal com s'ha explicat a la secció 4.1.

Per dibuixar les corbes d'entropia s'ha fet servir l'**Eq 3.9**. Com ja s'ha explicat a l'apartat 3.3 definirem la funció entropia com $s(T, p) = s(T, p) - s(T_0, p)$, on $T_0 = 240$ K. Per tant, l'entropia a aquesta temperatura serà nul·la.

Per tenir en compte la contribució de Maxwell en les corbes d'entropia es farà servir l'**Eq 3.15** que ens proporcionarà el valor Δs_T^+ . Per poder utilitzar l'equació anterior es necessita el pendent de $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$. Pels motius explicats anteriorment aquest pendent s'obté a partir de la fase I i té un valor de $8,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A la **Figura 5.17** i **Figura 5.18** es poden veure les corbes d'entropia de refredament i escalfament tenint en compte la contribució de la C_p i la contribució de Maxwell. La fletxa indica la direcció del desplaçament de les corbes.

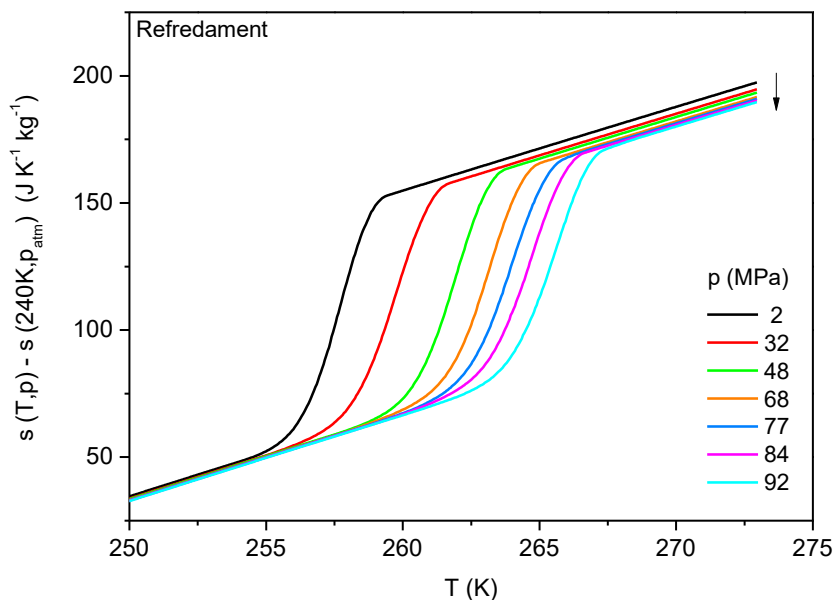


Figura 5.17 Corbes d'entropia de refredament tenint en compte la contribució de la C_p i la contribució de Maxwell.

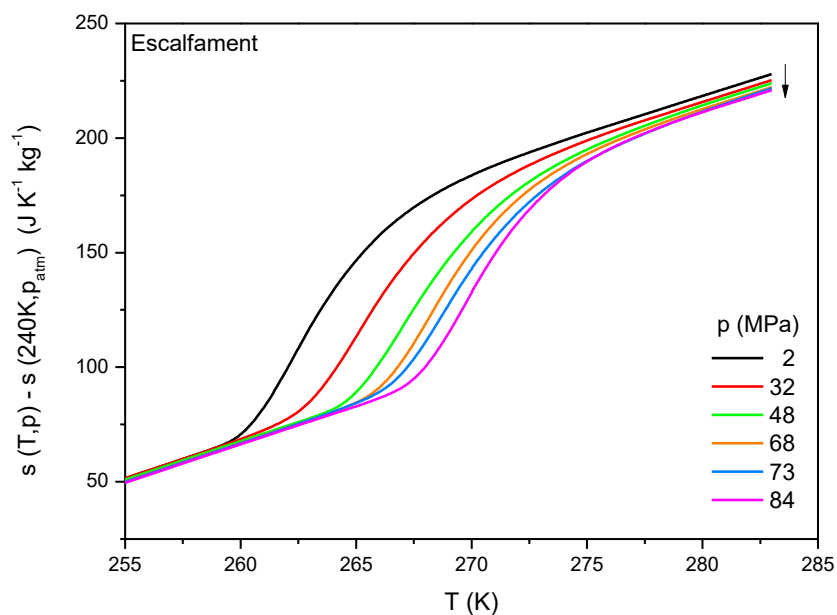


Figura 5.18 Corbes d'entropia d'escalfament tenint en compte la contribució de la C_p i la contribució de Maxwell.

5.6. Variació isoterma d'entropia

Per trobar la variació isoterma d'entropia s'utilitza l'Eq 3.16 i l'Eq 3.17 i a la **Figura 5.19** i **Figura 5.20** es poden veure els resultats. Per obtenir aquests resultats s'ha pres com a referència la corba a pressió atmosfèrica.

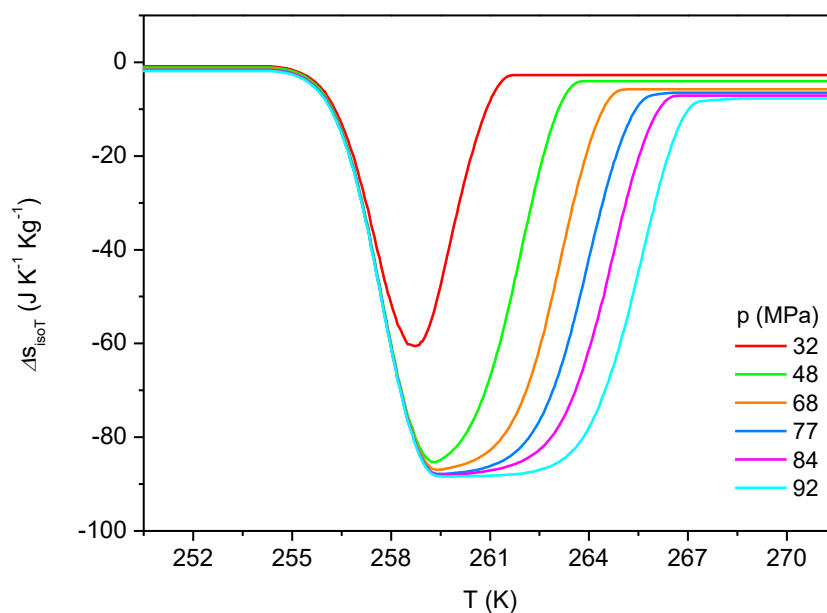


Figura 5.19 Variació isoterma d'entropia, utilitzant les corbes de refredament, per augments de pressió ($0 \rightarrow p$)

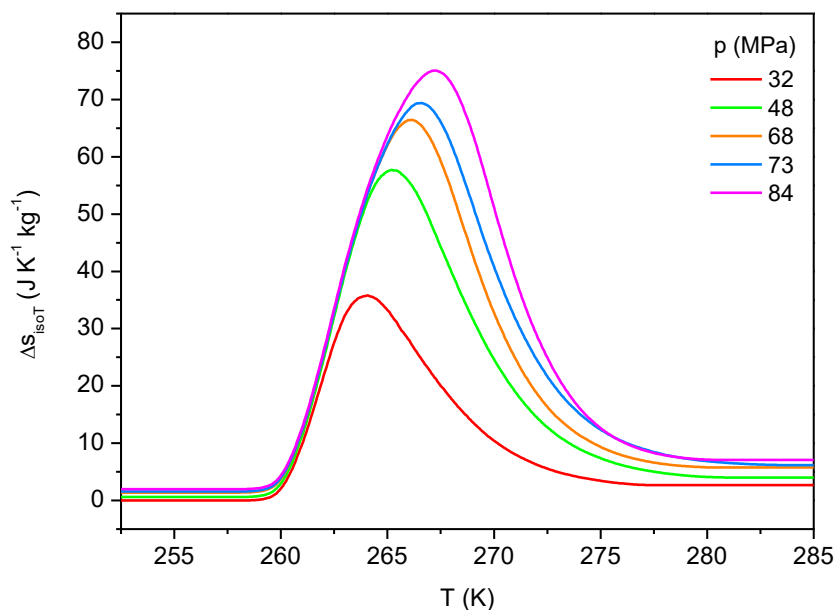


Figura 5.20 Variació isoterma d'entropia, utilitzant les corbes d'escalfament, per disminucions de pressió ($p \rightarrow 0$)

Seguidament es mostren els resultats obtinguts pels valors màxims de la variació isoterma d'entropia (**Taula 5.3**). S'observa que els valors augmenten amb la pressió tot i que a les pressions més altes comença a tendir cap a un valor límit, però cal recordar que l'error associat a aquestes mesures és gran de manera que només donen una idea sobre l'ordre de magnitud del l'efecte barocalòric.

Taula 5.3 Variació isoterma d'entropia màxima.

p (MPa)	$ \Delta s_{isoT-peak} $ ($J K^{-1} kg^{-1}$)	p (MPa)	$ \Delta s_{isoT-peak} $ ($J K^{-1} kg^{-1}$)
$0 \rightarrow p$ (corbes refredament)		$p \rightarrow 0$ (corbes escalfament)	
32	61 ± 8	32	36 ± 8
48	85 ± 8	48	58 ± 8
68	87 ± 8	68	66 ± 8
77	88 ± 8	73	69 ± 8
84	88 ± 8	84	75 ± 8
92	88 ± 8		

5.7. Variació adiabàtica de temperatura

Per trobar la variació adiabàtica de temperatura s'utilitzarà l'Eq 3.18 i l'Eq 3.19. A la **Figura 5.21** i **Figura 5.22** es poden veure els resultats d'aquesta variació en funció de la temperatura.

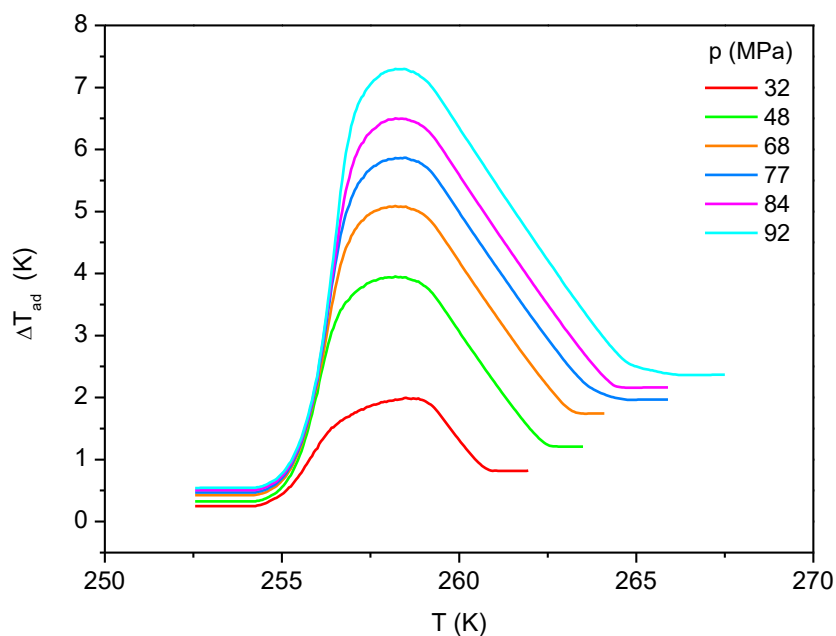


Figura 5.21 Canvi adiabàtic de temperatura, utilitzant les corbes de refredament, en funció de la temperatura d'inici per augment de pressió ($0 \rightarrow p$).

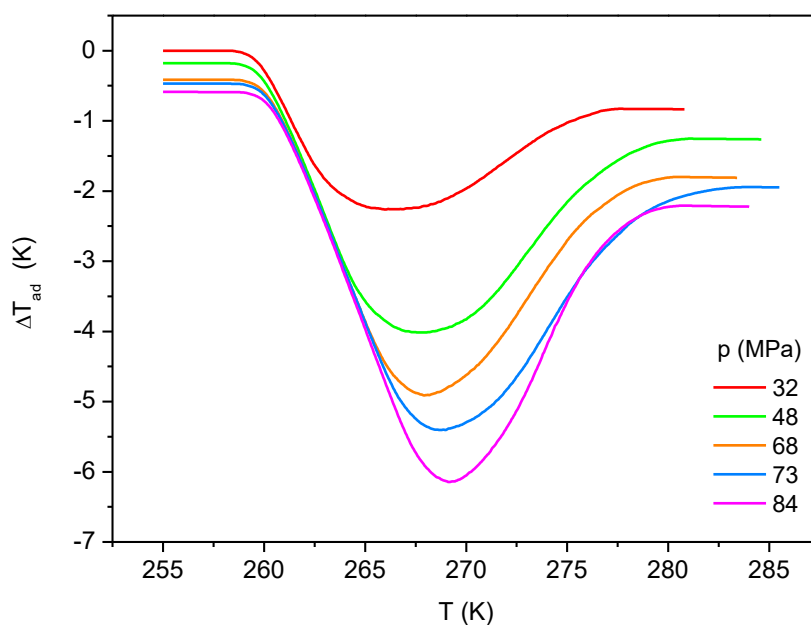


Figura 5.22 Canvi adiabàtic de temperatura, utilitzant les corbes de d'escalfament, en funció de la temperatura d'inici per disminució de la pressió ($p \rightarrow 0$)

Els valors màxims dels efectes barocalòrics de la variació adiabàtica de temperatura es poden veure a la **Taula 5.4**. S’ha tingut en compte un error de 0,5 K induït per les possibles variacions a causa de l’elecció de la línia de base i els càlculs realitzats fins aquest moment.

Taula 5.4 variació de temperatura adiabàtica màxima.

p (MPa)	$ \Delta T_{ad-peak} $ (K)	p (MPa)	$ \Delta T_{ad-peak} $ (K)
$0 \rightarrow p$ (corbes refredament)		$p \rightarrow 0$ (corbes escalfament)	
32	$2,0 \pm 0,5$	32	$2,3 \pm 0,5$
48	$4,0 \pm 0,5$	48	$4,0 \pm 0,5$
68	$5,1 \pm 0,5$	68	$5,0 \pm 0,5$
77	$5,9 \pm 0,5$	73	$5,4 \pm 0,5$
84	$6,5 \pm 0,5$	84	$6,1 \pm 0,5$
92	$7,3 \pm 0,5$		

5.8. Reversibilitat i RC

Per últim es calcularà la reversibilitat i la capacitat de refrigeració (RC). La reversibilitat s’obté utilitzant el mètode de l’apartat 3.3.4 (**Figura 3.4**).

A la **Figura 5.23**, podem veure les corbes de reversibilitat obtingudes per la variació isoterma d’entropia. A totes les pressions estudiades per aquesta variació, es pot dur a terme un cicle reversible.

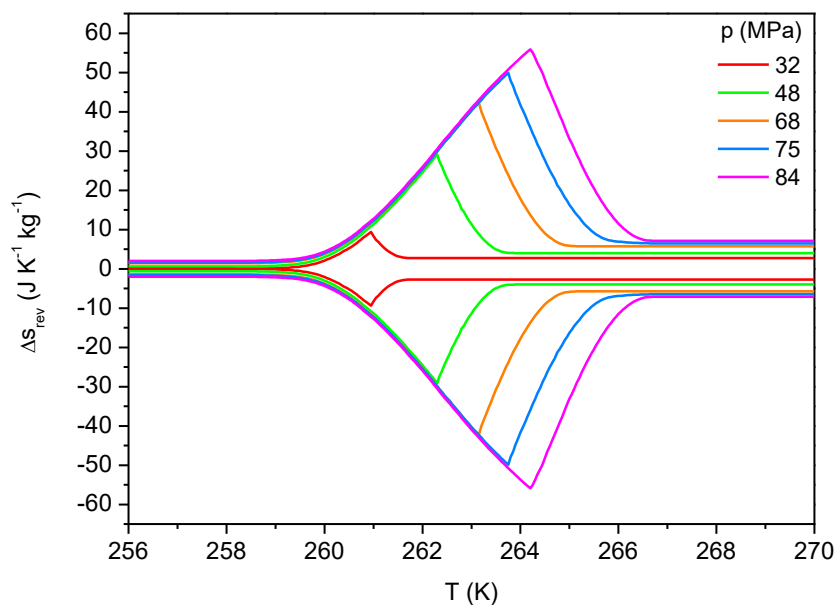


Figura 5.23 Reversibilitat obtinguda a partir de la variació isoterma d'entropia

A la **Figura 5.23** es mostren els efectes barocalòrics màxims, tant reversibles com irreversibles, per la variació isoterma d'entropia. Els valors màxims pels efectes barocalòrics irreversibles, s'han obtingut de la **Taula 5.3** i els valors màxims pels efectes reversibles s'han obtingut de la **Figura 5.23**.

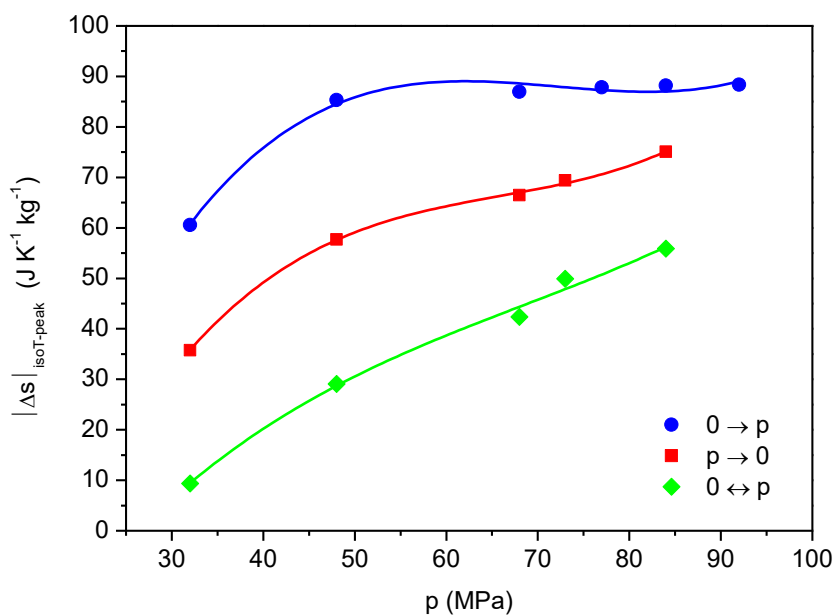


Figura 5.24 Efectes barocalòrics màxims per la variació isoterma d'entropia.

A la **Figura 5.25** es pot veure la reversibilitat per la variació adiabàtica de temperatura. A la pressió de 32 MPa no es produïa una superposició de corbes, per tant, a aquesta pressió no hi ha reversibilitat.

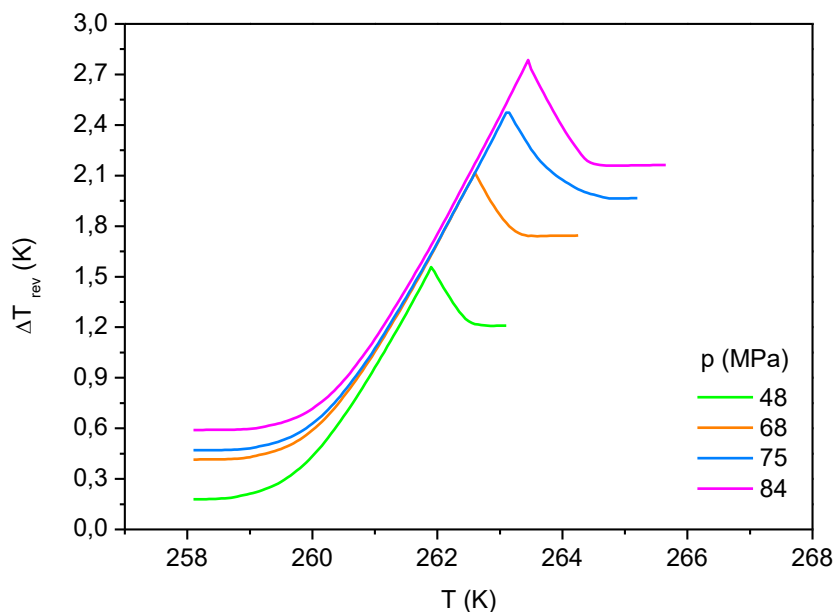


Figura 5.25 Reversibilitat obtinguda a partir de la variació adiabàtica de temperatura.

A la **Figura 5.26** es mostren els efectes barocalòrics màxims, tant reversibles com irreversibles, per la variació adiabàtica de temperatura. Els valors màxims per els efecte barocalòrics irreversibles, s’han obtingut de la **Taula 5.4** i els valors màxims per els efectes reversibles s’han obtingut de la **Figura 5.23**.

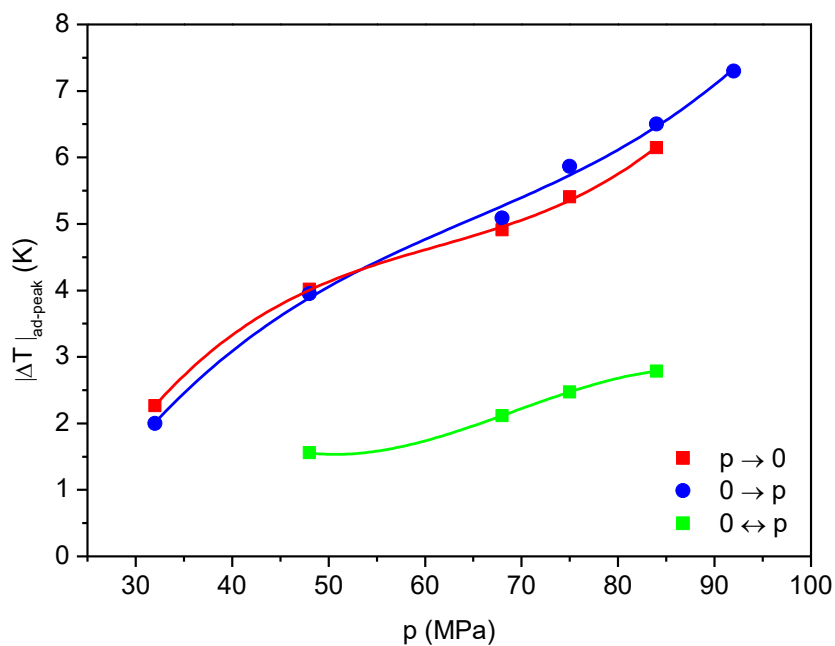


Figura 5.26 Efectes barocalòrics màxims per la variació adiabàtica de temperatura.

A partir la reversibilitat obtinguda amb els canvi isoterm d'entropia es pot obtenir la capacitat de refrigeració (RC), com ja s'ha explicat a la secció 3.3.4. A la **Taula 5.5** es poden veure els resultats obtinguts

Taula 5.5 Resultats de RC.

p (MPa)	RC ($J\ kg^{-1}$)
32	9
48	49
68	94
75	133
84	168

A la **Figura 5.27** s'observen els resultats de RC respecte a la pressió. Els valors van augmentant de forma bastant lineal a mesura que se li aplica pressió. Aquest factor RC fa referència al poder calorífic del material. Com més gran sigui aquest valor, més vàlid serà el material per aplicar-lo en un cicle de refrigeració.

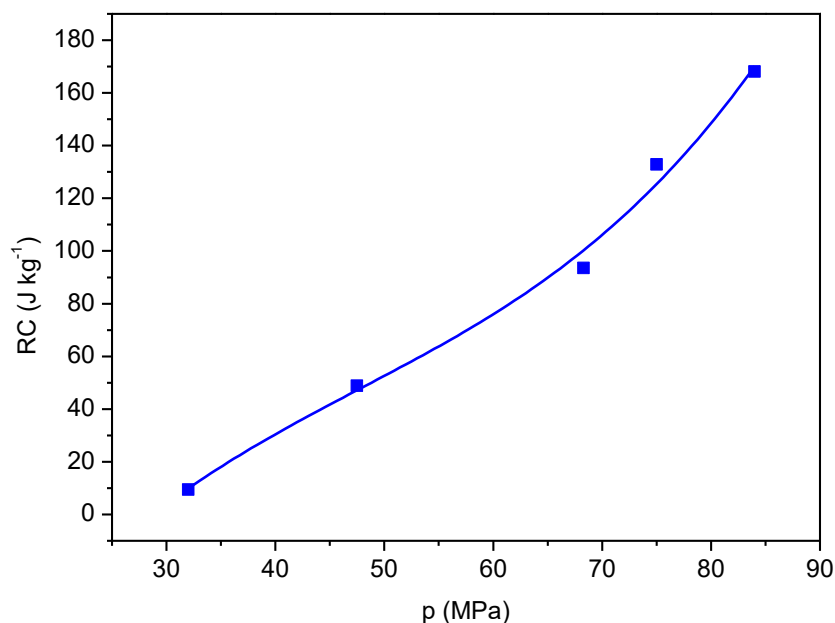


Figura 5.27 RC en funció de la pressió.

5.9. Comparació de resultats

A dia d'avui, ja s'ha estudiat la resposta barocalòrica de diferents materials amb el propòsit d'implementar-los en sistemes de refrigeració. A la **Taula 5.6** es pot veure gran part dels materials estudiats per efecte barocalòric i també es pot trobar el material estudiat en aquest treball.

Com es pot observar, la resposta barocalòrica del material estudiat en aquest treball només és superada pels cristalls plàstics, però l'inconvenient d'aquests últims és que són mals conductors tèrmics. A part, també podem veure que la pressió a la qual es produeixen aquests efectes barocalòrics màxims és més baixa que a la resta de materials.

Taula 5.6 Propietats termodinàmiques de diferents compostos extretes dels articles [25] i [26]. Els valors de T , dT/dp i $|\Delta S_{rev}|$ són els valors promig entre l'escalfament i el refredament.

Família de Materials	Compost	T (K)	dT/dp (k kbar ⁻¹)	$ \Delta S_{rev} $ (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	p (MPa)
Aliatges metàl·lics	Ni _{49.26} Mn _{36.08} In _{14.66}	293	1,8	10	250
	Ni _{2.02} Mn _{1.36} In _{0.62}	346	1,83	10	250
	Ni _{2.05} Mn _{1.30} In _{0.65}	330	1,65	5	250
	Ni _{1.99} Mn _{1.37} In _{0.64}	329	1,95	6	250
	Ni _{1.99} Mn _{1.34} In _{0.67}	306	1,37	4	200
	Ni _{2.00} Mn _{1.32} In _{0.68}	275	1,88	4	250
	Fe ₄₉ Rh ₅₁	308	6	12,4	240
	[FeL ₂][BF ₄] ₂	262	10	...	100
	(MnNiSi) _{0.62} (FeCoGe) _{0.38}	338	7,5	57	270
	(MnNiSi) _{0.61} (FeCoGe) _{0.39}	311	7,0	44	260
	(MnNiSi) _{0.60} (FeCoGe) _{0.40}	280	7,7	47	230
	(MnNiSi) _{0.59} (FeCoGe) _{0.41}	247	7,8	24	230
Sals inorgàniques	BaTiO ₃	400	5,6	1,47	120
Ferroelèctriques	(NH ₄) ₂ (SO) ₄	219	5	57,5	150
Compostos orgànics-inorgànics	[TPrA][Mn(dca) ₃]	330	23,1	32,9	7
	[TPrA][Cd(dca) ₃]	330	38,2	11,5	7
Gomes*	V-N rubber	300	173
	PDMS rubber	283	390
	N-B rubber	314	...	59	390
Conductor superionic	AgI	420	13,5	58,6	250

	NPG	314	10	510	570
	TRIS	369		irreversible	
Cristalls plàstics	PG	352	8,7	482	40
	AMP	352		irreversible	
	NPA	221	16,9	201	180
Sal inorgànica	KPF ₆	258	9,1	82	84

*Efectes barocalòrics no associats a transicions de primer ordre.

6. Anàlisi de l'impacte ambiental

En la realització del present projecte de final de grau s'han generat una certa quantitat de residus. A l'etapa inicial de preparació de mostres s'han consumit recursos com ara aigua, estany i el material estudiat, tot i això, com que s'ha treballat amb mostres petites no són significativament contaminants. També cal considerar l'impacte energètic que ha suposat la correcta realització de l'estudi, ja que gairebé la totalitat dels aparells i equips emparats requerien consum elèctric de xarxa.

Tot i això mirant l'impacte ambiental del projecte des d'un punt de vista més ampli, si es poguessin substituir els fluids que s'utilitzen actualment en els cicles de refrigeració per un sòlid, suposaria que es deixarien d'emetre a l'atmosfera 67 mil tonelades de refrigerant a l'any.

Així doncs, l'impacte ambiental que hagi pogut causar la realització d'aquest projecte de final de grau es pot considerar molt baix, pràcticament nul. Per altra banda, si es pogués d'ur a la pràctica el canvi dels fluids refrigerants actuals per un sòlid, podria contribuir a arribar a l'objectiu proposat en l'acord de Paris, de no escalfar el planeta més de 2 °C.

Conclusions

En aquest projecte de final de grau s'han avaluat els efectes calòrics induïts per pressió hidroestàtica a la sal inorgànica KPF_6 . Per tal d'aconseguir aquest objectiu el material en qüestió ha sigut sotmès a anàlisis de DSC i a anàlisis de DTA. A continuació es detallen i s'exposen els resultats obtinguts més destacables:

- La temperatura de canvi de fase I-II a pressió atmosfèrica obtinguda amb l'anàlisi de DTA és de 259 K per l'escalfament i el refredament. Per tant, concorda amb els articles més moderns però no amb els antics. A més els valors de temperatura obtinguts amb l'anàlisi de DTA coincideixen amb els valors obtinguts amb l'anàlisi de DSC. El pendent dT/dp per la transició de fase I-II a l'escalfament és de $0,093 \text{ K MPa}^{-1}$ i el pendent pels refredaments és de $0,089 \text{ K MPa}^{-1}$.
- En aquest treball s'ha trobat, amb l'anàlisi de DTA, que el valor de temperatura a l'escalfament pel canvi de fase II-III a pressió atmosfèrica és de 251 K. Aquest resultat segueix concordant amb els articles més moderns però no amb els antics. Els valors de temperatura obtinguts amb l'anàlisi de DTA per aquest canvi de fase concorden amb els obtinguts amb l'anàlisi de DSC.
- Les mesures dutes a terme amb l'equip de DTA han revelat l'existència d'un punt triple a aproximadament 268 K i 135 MPa.
- La histèresi del canvi de fase I-II és pràcticament inexistent, ja que hi ha una variació d'aproximadament 2 K entre l'escalfament i el refredament. Tot i això, la histèresi presentada pel canvi de fase II-III és considerablement més gran, d'aproximadament 44 K. La histèresi després del punt triple pel canvi de fase I-III també és molt petita, d'aproximadament 5 K.
- Amb el canvi d'entropia a la transició es pot apreciar que el canvi de fase I-III és el més energètic.
- La variació de volum específic a la transició obtinguda amb l'equació de Clausius-Clapeyron a pressió atmosfèrica és d'aproximadament $8 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ i es pot deduir que el material té un comportament convencional.

- Els resultats obtinguts han mostrat que l'aplicació d'una pressió de 84 MPa en aquest material dóna lloc a una variació isoterma d'entropia màxima de $82 \pm 6 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ i una variació adiabàtica de temperatura màxima de $6,0 \pm 0,5 \text{ K}$. Si aquests valors es comparen amb els dels altres materials que tenen un canvi de fase de primer ordre, només es veuen superats pels valors dels cristalls plàstics, però com ja s'ha comentat aquests tenen una conductivitat tèrmica baixa.
- Amb aquest material, es podrien dur a terme processos reversibles a partir de 32 MPa per variacions isotèrmiques d'entropia i a partir de 48 MPa per variacions adiabàtiques de temperatura. La capacitat de refrigeració (RC) màxima del KPF_6 és a 84 MPa i té un valor aproximat de 168 J kg^{-1} .

Així doncs, el principal avantatge del KPF_6 és que la histèresi per les dos transicions de fase més energètiques és extremadament petita, i per tant, es poden dur a terme processos reversibles a molt baixes pressions.

El principal inconvenient que podria fer que aquest material no fos vàlid per implementar-lo en un cicle de refrigeració és la fàcil absorció d'aigua que presenta. A part, també s'ha de tenir en compte que els resultats obtinguts en aquest treball, tenen una gran dispersió. Tot i això, aquest material és una de les alternatives més prometedores ja que els efectes barocalòrics obtinguts estan entre els valors més alts trobats fins el dia d'avui (veure **Taula 5.6**).

Per a futurs treballs seria interessant poder estudiar els efectes barocalòrics de la transició de fase I-III ja que seran més grans que els de la transició de fase I-II.

Independentment dels avantatges o inconvenients que pugui presentar aquest material, el fet de substituir l'actual fluid que recorre els cicles de refrigeració per un sòlid, seria extremadament beneficiós per reduir l'emissió de gasos d'efecte hivernacle a l'atmosfera.

Pressupost i Anàlisi Econòmic

En aquest apartat es recull el cost total del projecte. A la **Taula 0.1** es desglossa el cost de l'equip de DTA.

Taula 0.1 Desglossament del cost de l'equip de DTA

Elements de pressió			
Producte	Quantitat	Preu unitari (€/u.)	Cost (€)
Bomba	1	4796,22	4796,22
Vàlvules regulables	5	508,79	2543,97
Unions en creu	3	288,76	566,28
DW-Therm 240 M90.200	0,5 L	168,00	84,00
Sensors d'alta pressió	1	1801,80	1801,80
Pistó de Bridgman	2	398,88	797,76
			10590,03
Equip tèrmic			
Producte	Quantitat	Preu unitari (€/u.)	Cost (€)
Controlador	1	2917,20	2917,20
Termòmetre Pt-100	1	53,20	53,20
Termoparells	3	61,32	183,96
Multímetre	1	1784,64	1784,64
Termo pel gel	1	7	7
			4946,00
Unitat central			
Producte	Quantitat	Preu unitari (€/u.)	Cost (€)
Bloc Calorimètric	1	205,06	205,06
Resistències calefactores	1	112,00	112,00
Cilindre flexible	6	5,58	33,46
Funda del termoparell	6	9,70	58,20
Unió del termoparell	6	7,29	43,76
Cap cònic	6	10,30	61,78
Tap del cap	6	9,00	54,00
			568,26

L'equip de DSC té un cost de 60000 €. S'ha considerat una vida útil del DTA de 30 anys, és a dir unes 14400 hores totals descomptant dos mesos per any de vacances. A la taula **Taula 0.2** s'estima el cost associat als recursos humans utilitzats per la realització del projecte.

Taula 0.2 Cost associat als recursos humans.

Concepte	Quantitat	Preu unitari	Cost (€)
Part experimental	200 h	10 €/h	2000
Tractament de dades	150 h	10 €/h	1500
Memòria	75 h	10 €/h	750
Total:			4250 €

En el cost total del projecte s'ha de sumar el material fungible de laboratori que s'aproximarà a 30 €, així com el subministrament energètic valorat en 100€. També s'ha de tenir en compte que aproximadament s'han gastat 20 g de KPF_6 i el seu preu unitari és de 0,75 €/g. A la **Taula 0.3** es pot veure el cost total del projecte.

Taula 0.3 Cost Total del projecte.

Concepte	Cost (€)
Material	45
Cost associat als RRHH	4250
Cost associat al DTA	253
Cost associat al DSC	96
Subministrament energètic	100
TOTAL:	4744 €

Bibliografia

- [1] International Institute of Refrigeration, "The Role of Refrigeration in the Global Economy: 29th Informatory Note on Refrigeration Technologies," 2015.
- [2] International Energy Agency, "Cooling on the Move: The future of air conditioning in vehicles," 2019.
- [3] M. del Barrio *et al.*, *Termodinámica básica Ejercicios*. 2006.
- [4] Y. A. Çengel and M. A. Boles, *Termodinámica*. 2009.
- [5] L. Mañosa *et al.*, "Giant solid-state barocaloric effect in the Ni – Mn – In magnetic shape-memory alloy," no. April, pp. 1–4, 2010.
- [6] S. Fäler, "Caloric Effectes in Ferroic Materials: New Concepts for Cooling," *Energy Technol.*, vol. 6, pp. 1–4, 2018.
- [7] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Minerals and Alloys*. 1992.
- [8] E. Stern-taulats, A. Gràcia-condal, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, and J. Tamarit, "Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁," *Appl. Phys. letters*, vol. 107, 2015.
- [9] X. Moya, "Comportament vibracional i magnètic d'aliatges funcionals tipus Heusler," Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2008.
- [10] W. F. Roeser, A. I. Dahl, and G. J. Growens, "Standard Tables For Chromel-Alumel Thermocouples," *J. Reserch Natl. Bur. Stand.*, vol. 14, pp. 239–242, 1935.
- [11] J. D. Menczel and R. B. Prime, *Thermal analysis of polymers*. 2008.
- [12] K. Go and S. D. Kim, "Water splitting by metal oxides for chemical-looping hydrogen production with synthetic gas," 2006.
- [13] P. Lloveras *et al.*, "Colossal barocaloric effects near room temperature in plastic crystals of neopentylglycol," *Nat. Commun.*, vol. 10, pp. 1–7, 2019.
- [14] E. Stern, "BAROCALORIC EFFECT IN BaTiO₃," 2012.
- [15] P. Lloveras *et al.*, "Giant barocaloric effects at low pressure in ferrielectric ammonium sulphate," *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015.
- [16] P. Huber *et al.*, "Phases and phase transitions of KPF₆," *Ferroelectrics*, vol. 203, pp. 211–219, 1997.
- [17] PubChem Database, "National Center for Biotechnology Information. Potassium hexafluorophosphate." Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium->

hexafluorophosphate. [Visualitzat: 01-Jan-2020].

- [18] J. N. Sarmousakis and M. J. D. Low, "The Solubility of Potassium Hexafluorophosphate in Water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 11, pp. 6518–6519, 1955.
- [19] A. N. Fitch and J. K. Cockcroft, "Low-temperature powder diffraction studies using synchrotron radiation," *A Multinatl. J.*, vol. 39, pp. 161–170, 1992.
- [20] C. Pistorius and A. Heyns, "Vibrational spectra and high-pressure polymorphism of KPF₆," *Spectrochim. Acta*, vol. 30, pp. 99–116, 1973.
- [21] E. Y. Tonkov, *High Pressure Phase Transformations: A Handbook*. 1992.
- [22] H. Bode and H. Clausen, "Die Kriatalstruktur des Kallum-, Ammonium- und Cäslumhexafluorophosphats," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 265, pp. 230–243, 1951.
- [23] H. S. Gutowsky and S. Albert, "Pulsed NMR studies of fluorine relaxation in MPF₆," *J. Chem. Phys.*, vol. 58, p. 5446, 1973.
- [24] P. Andersson and R. G. Ross, "The phase diagram of ammonium iodide (NH₄I) under pressure, and a comparison with NH₄Cl and NH₄Br," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 20, p. 4737, 1987.
- [25] P. Lloveras *et al.*, "Giant reversible barocaloric response of (MnNiSi)_{1-x}(FeCoGe)_x (x = 0.39, 0.40, 0.41)," *APL Mater.*, vol. 7, 2019.
- [26] A. Aznar *et al.*, "Reversible and irreversible colossal barocaloric effects in plastic crystals," *J. Mater. Chemistry A*, vol. 8, pp. 639–647, 2020.

Annex A: Fitxes tècniques

A1. Fitxa tècnica: KPF_6 (Sigma-Aldrich)

SIGMA-ALDRICH[®]

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Potassium hexafluorophosphate - $\geq 99\%$

Product Number: 200913
CAS Number: 17084-13-8
MDL: MFCD00011412
Formula: F_6KP
Formula Weight: 184.06 g/mol

KPF_6

TEST	Specification
Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Powder or Crystals or Chunk(s) or Powder with Chunk(s) or Crystals with Chunk(s)
ICP Major Analysis Confirms K and P Components	Confirmed
Purity > = 99 %	Confirmed

Specification: PRD.3.ZQ5.10000004707



A2. Fitxa tècnica: DW-Therm M90.200.02 (Huber)



Thermofluide / Heat transfer fluids

DW-Therm

#6479 (10 Ltr.)

M90.200.02

DW-Therm ist ein Gemisch aus isomeren Triethoxysilanen und wurde speziell für die Anwendung in geschlossenen Wärmeträger-Kreisläufen entwickelt.

DW-Therm is a mixture of isomeric triethoxysilanes and has been developed for hydraulically sealed systems.

Für Unistate empfehlen wir das Thermofluid DW-Therm, welches eine optimale spezifische Wärmekapazität besitzt und so zu einer optimalen Wärmeübertragung beiträgt. DW-Therm deckt zudem einen großen Temperaturbereich ab und überzeugt durch eine hohe Standzeit.

We recommend the heat transfer fluid DW-Therm for Unistats. DW-Therm has a high specific heat capacity and so contributes towards an optimum heat transfer. In addition, DW-Therm covers a large temperature range, and has an impressively long service life.



Vorteile / Advantages:

- » breiter Arbeitsbereich -90 °C bis 200 °C (geschlossene Systeme) / broad working range from -90 °C to 200 °C (hydraulically sealed systems)
- » ausgezeichnete thermooxidative Beständigkeit bei hohen Temperaturen / excellent thermooxidative stability at high temperatures
- » niedrige Tieftemperaturviskosität / low viscosity at low temperatures
- » geringe Flüchtigkeit und angenehmer Eigengeruch / low volatility and pleasant odour
- » leichte Handhabung (kein Spreitverhalten wie Silikonöle) / easy handling (no creeping like silicone oils)
- » gute Verträglichkeit mit Silikonölen / good compatibility with silicone oils
- » nicht wasserlöslich und gute Umweltverträglichkeit / insoluble in water and good environmental compability

Eigenschaften Properties	Wert Value
Arbeitstemperatur °C Working temperature °C	-90 ... 200
Flammpunkt °C Flash Point °C	101
Brennpunkt °C Fire Point °C	112
Viskosität mm ² /s (kinematisch bei 25 °C) Viscosity mm ² /s (kinematic at 25 °C)	2
Dichte g/cm ³ (bei 20 °C) Density g/cm ³ (at 20 °C)	0,879
Stockpunkt °C Pour Point °C	-13/
Zündtemperatur °C Ignition temperature °C	265
Farbe Colour	leicht gelblich, klar / yellowish, clear
Thermischer Ausdehnungskoeffizient 10 ⁻³ /K Thermal expansion coefficient 10 ⁻³ /K	96,98
Wärmeleitfähigkeit W/(m·K) bei 30 °C Heat conductivity W/(m·K) at 30 °C	0,116
Materialunverträglichkeit Material incompatibility	Kupfer, Aluminium, Buntmetalle / copper, aluminum, non-ferrous metals



Annex B: Resultats complementaris

B.1 Comprovació de DSC per l'anàlisi de TGA

En aquest anàlisi de DSC es pot veure que la temperatura de canvi de fase segueix sent la mateixa i el canvi d'entalpia i d'entropia en la transició també.

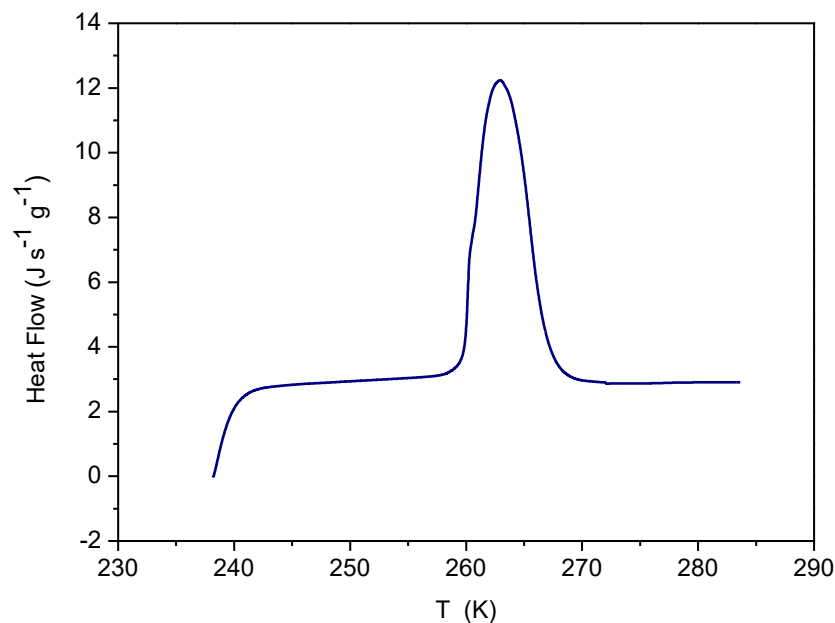
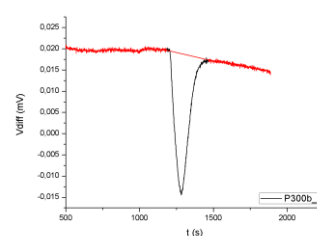
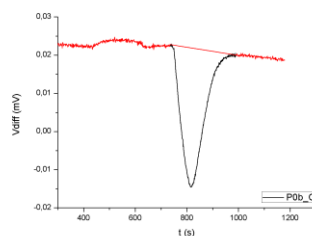
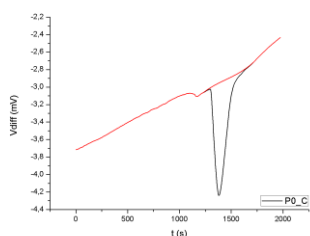
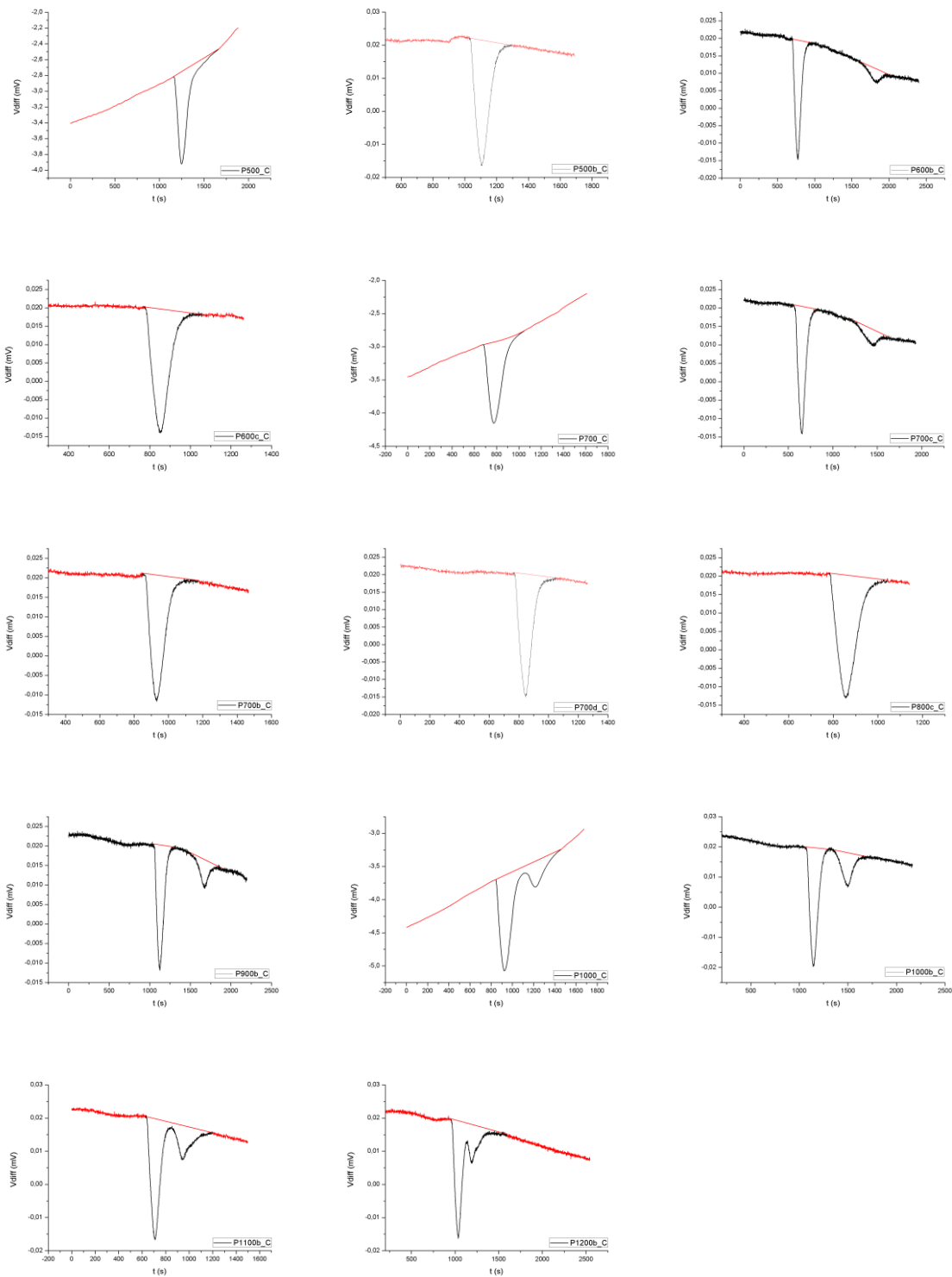


Figura B.1 Anàlisi DSC posterior a anàlisi de TGA

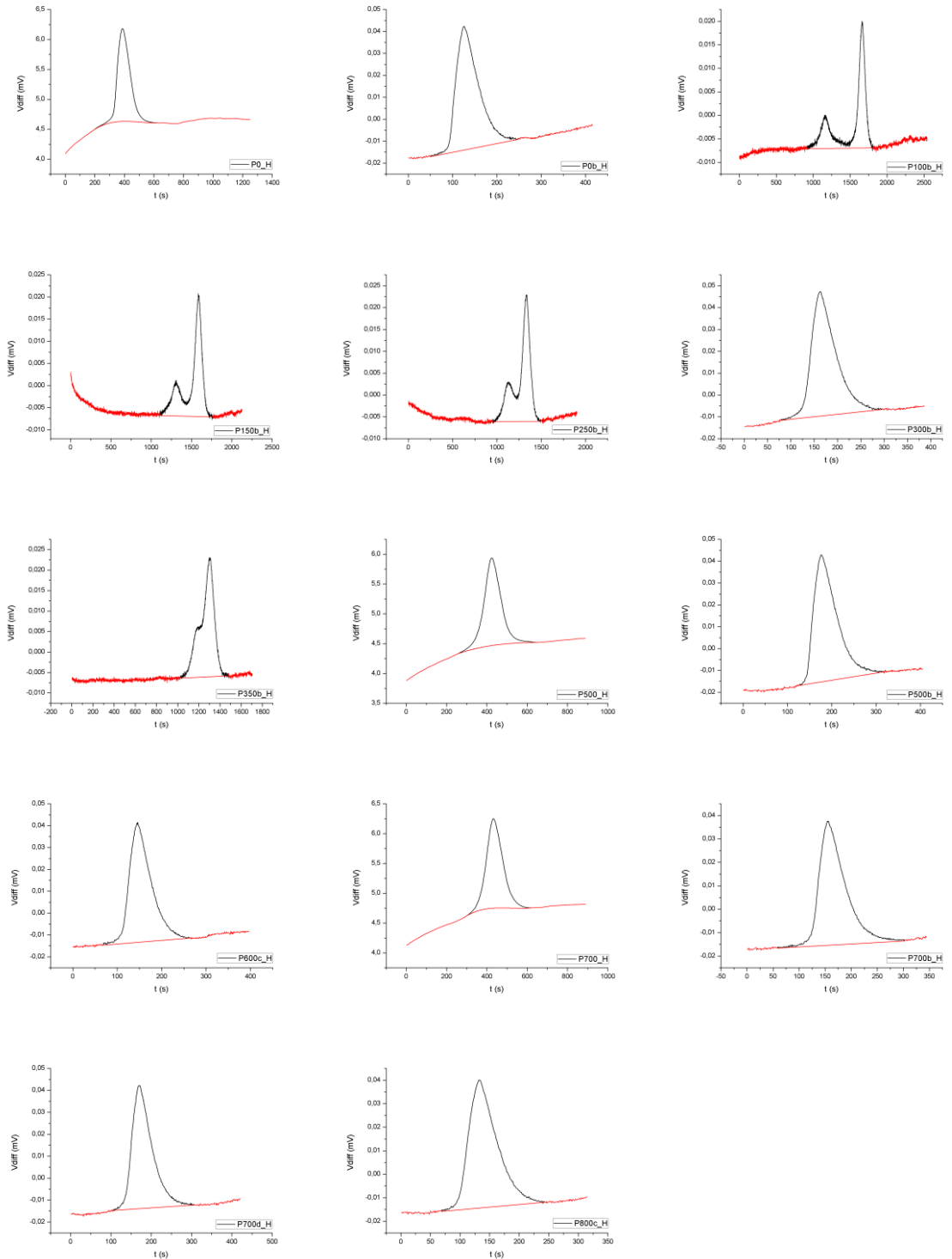
B.2 Línies de base per la obtenció de Y

- Línies de base pel refredament de transició de fase I-II:

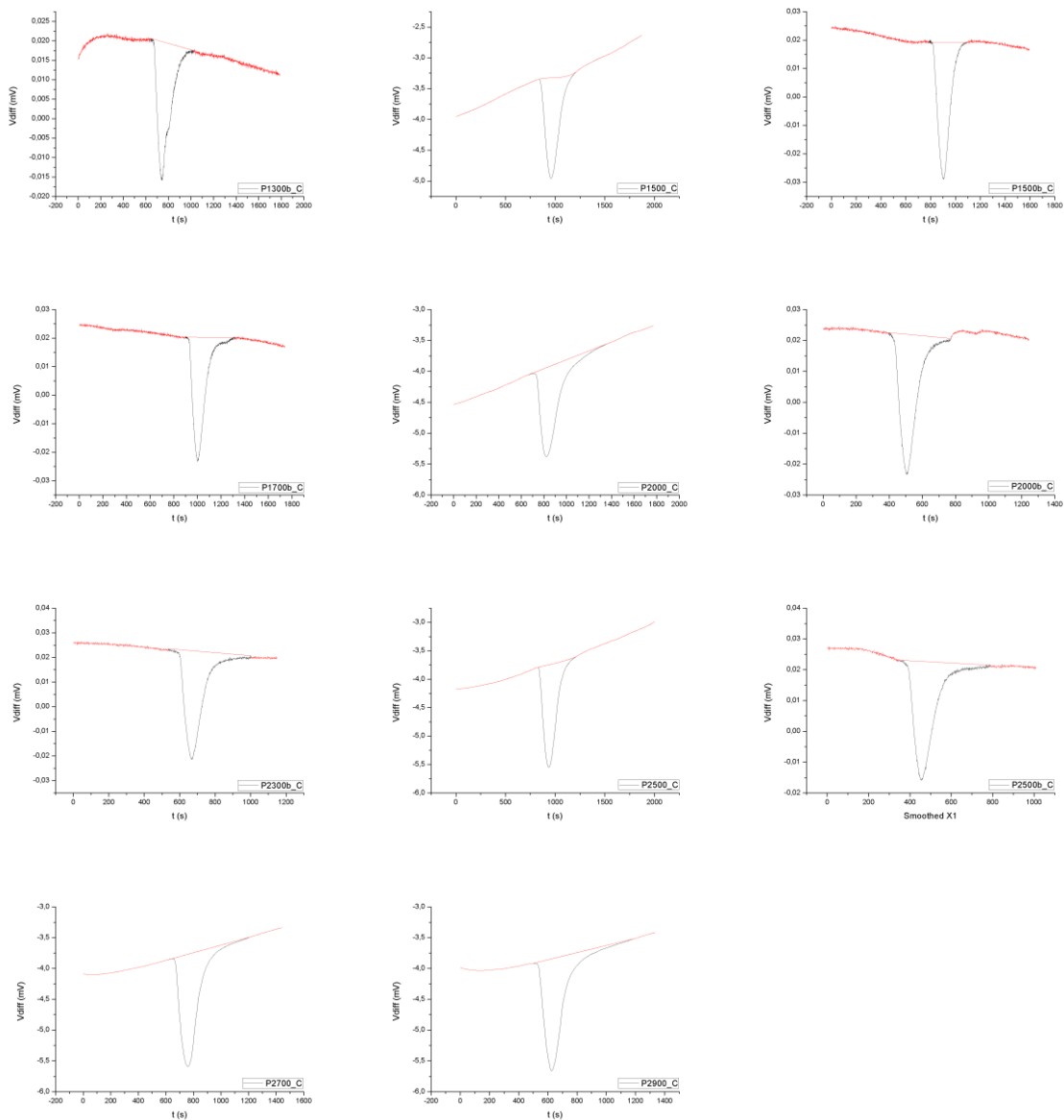




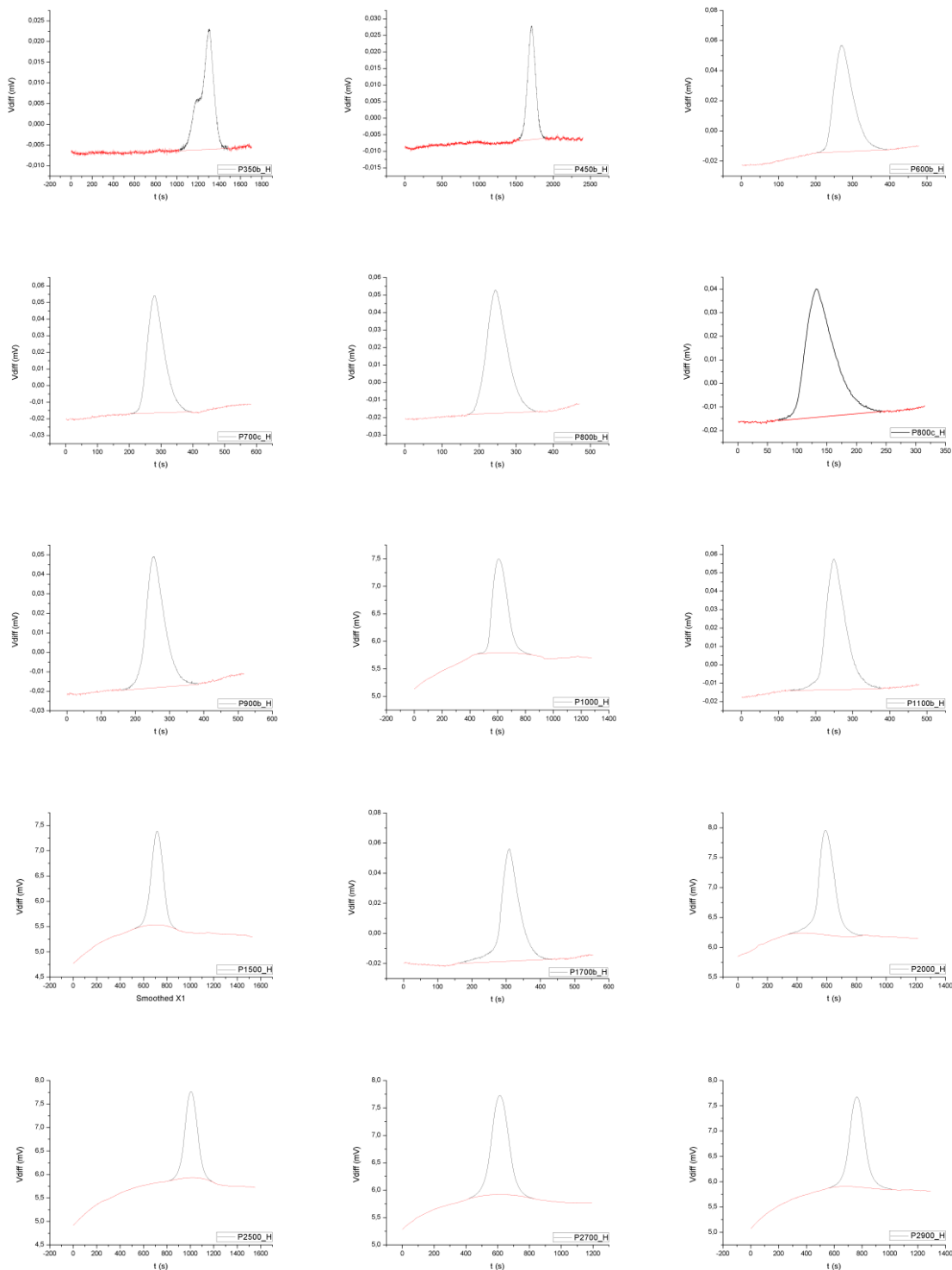
- Línies de base per l'escalfament de transició de fase I-II:



- Línies de base pel refredament de transició de fase I-III:

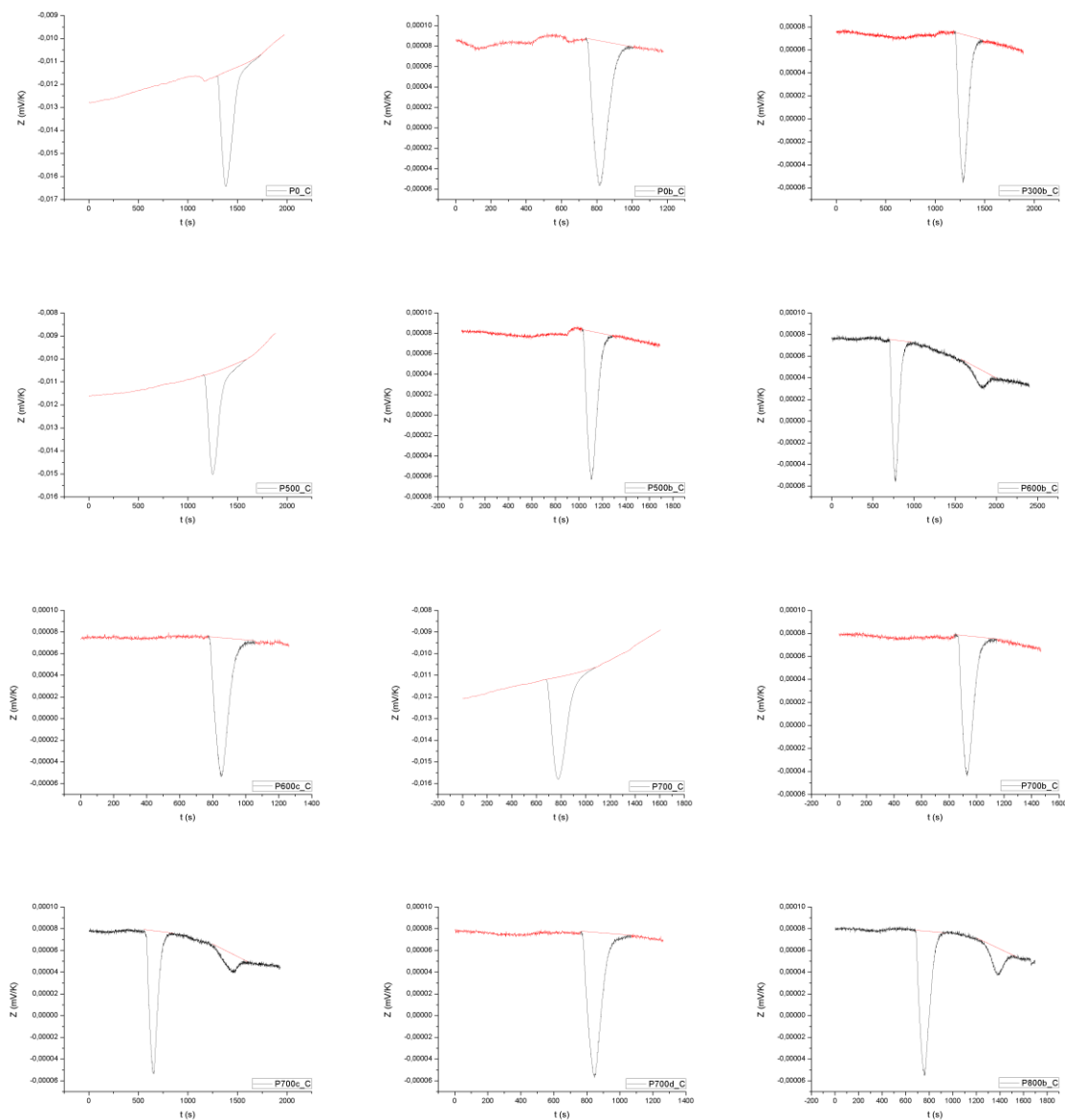


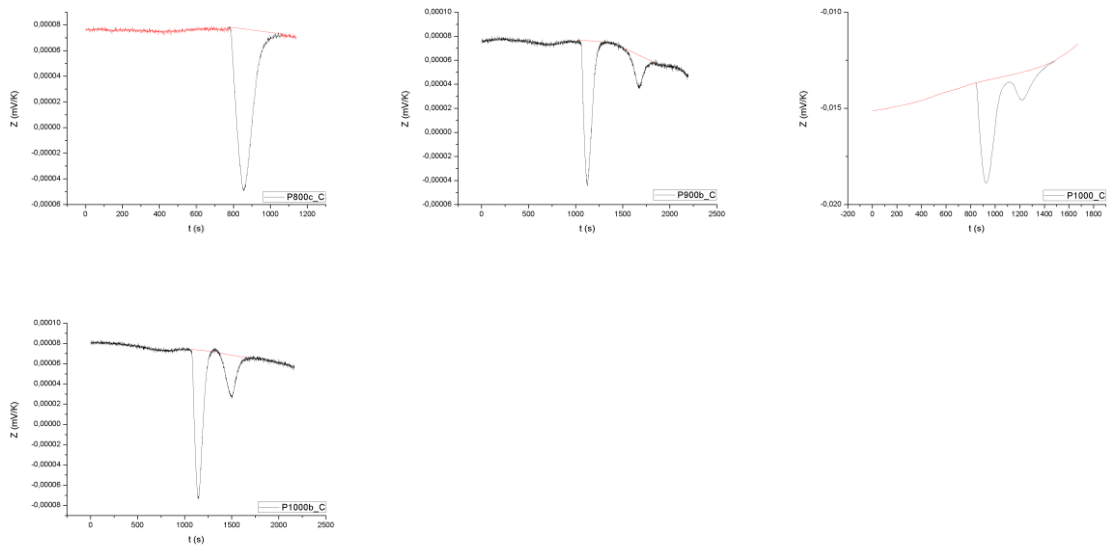
- Línies de base per l'escalfament de transició de fase I-III:



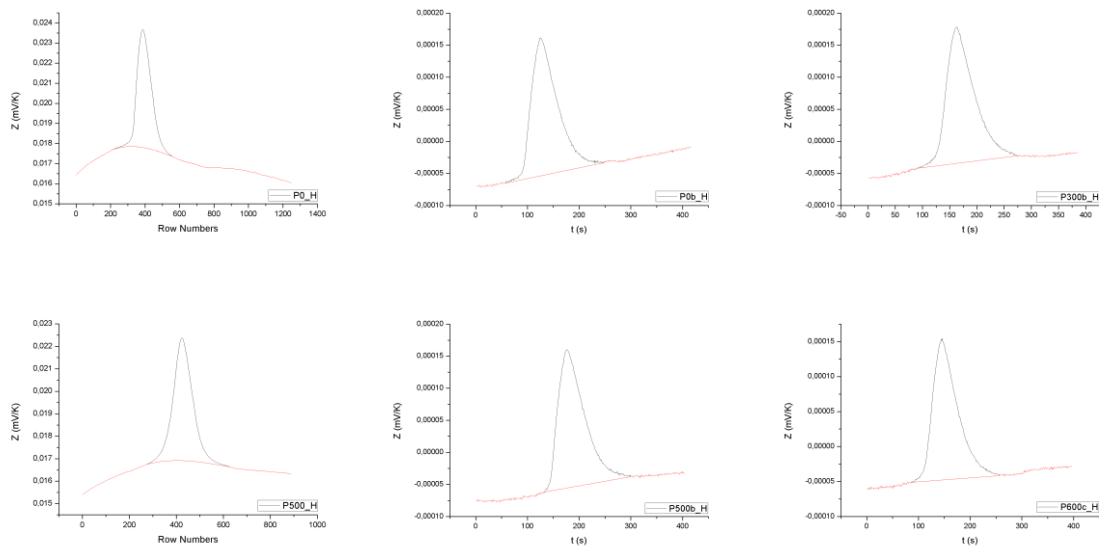
B.3 Línies de base per la obtenció de Z

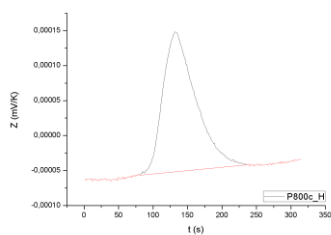
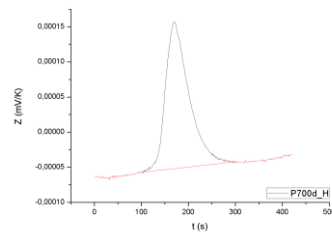
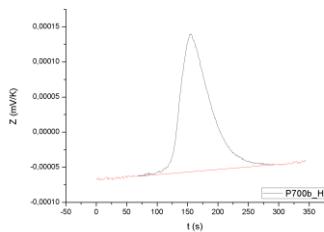
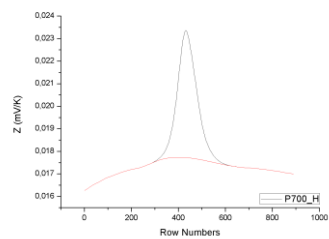
- Línies de base pel refredament de la transició de fase I-II:



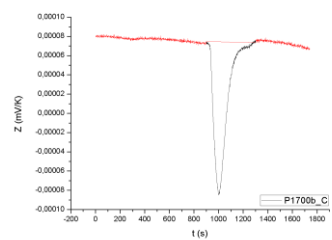
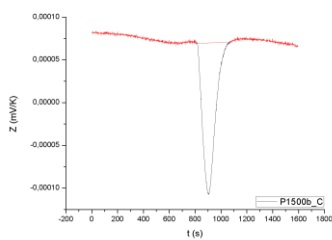
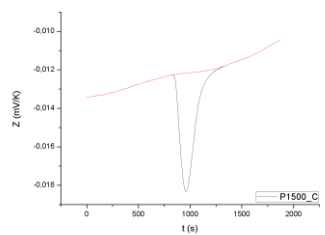
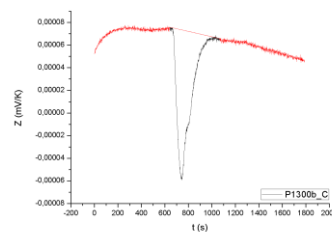
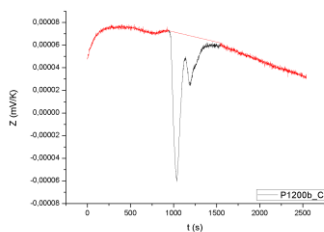
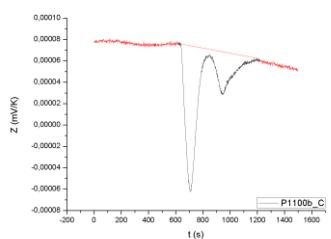


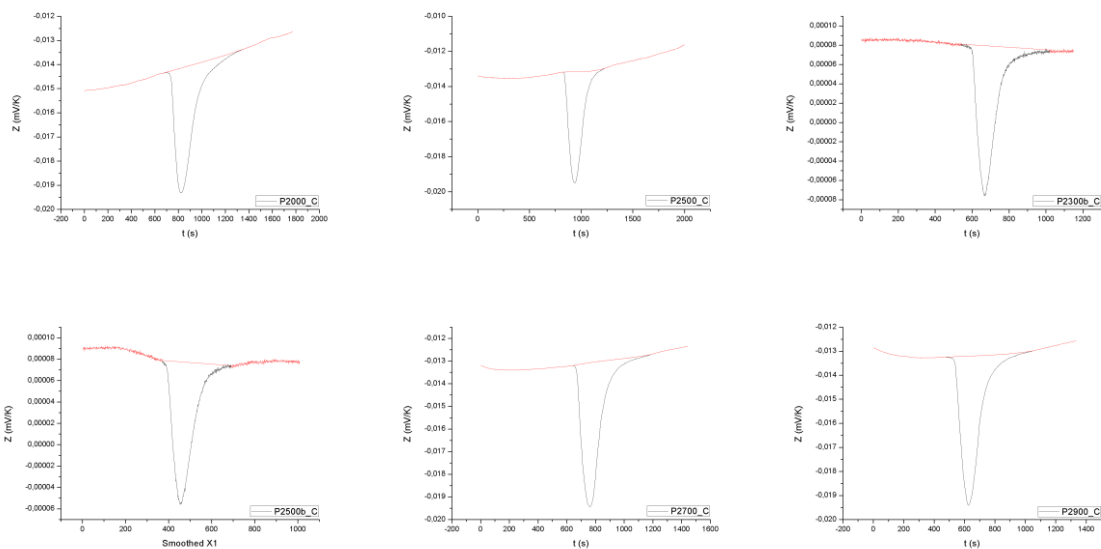
- Línies de base per l'escalfament de la transició de fase I-II:



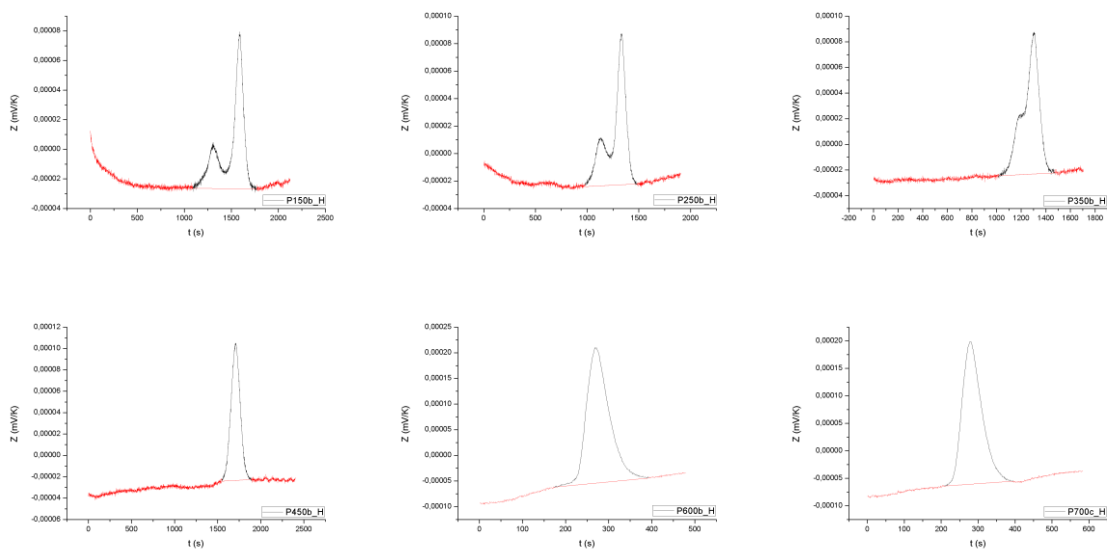


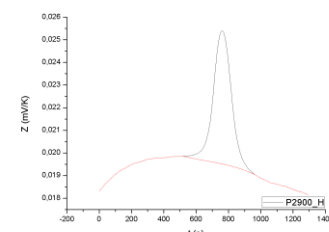
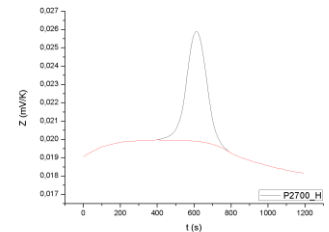
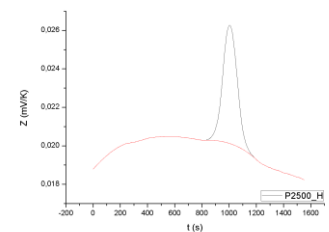
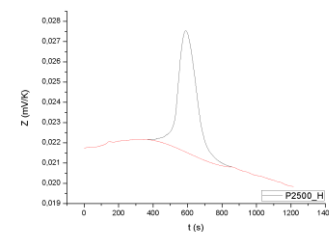
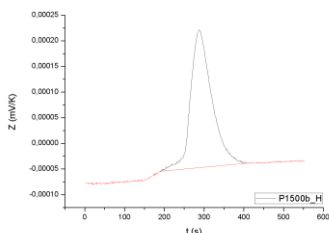
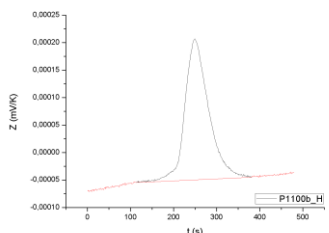
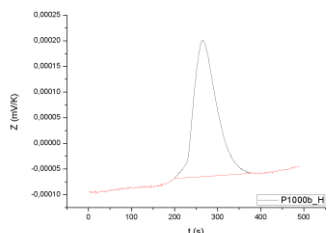
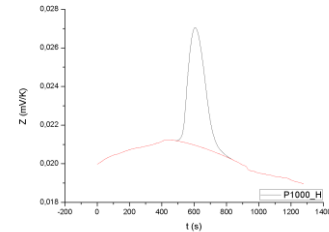
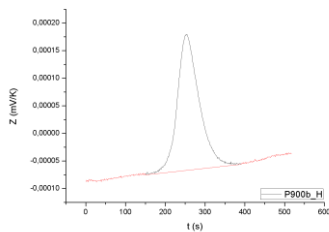
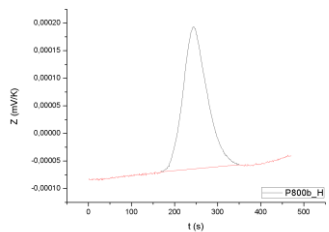
- Línies de base pel refredament de la transició de fase I-III:





- Línies de base per l'escalfament de la transició de fase I-III:





B.4 Taules de resultats

Taula B.1 Resultats de les integracions per el canvi de fase II-III al refredament.

Nom	p (MPa)	Y (mV s)	Z (mV s K ⁻¹)
Refredament II-III			
P600b_C2	63	35	0,14
P700c_C2	73	42	0,17
P800b_C2	80	37	0,15
P900b_C2	88	48	0,19
P1000b_C2	99	72	0,28
P1100b_C2	110	70	0,27
P1200b_C2	125	78	0,29

Taula B.2 Resultats de les integracions per el canvi de fase I-II a l'escalfament.

Nom	p (MPa)	Y (mV s)	Z (mV s K ⁻¹)	ΔS_f (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
Escalfament I-II				
P0b_H1	0	156	0,55	85
P0_H1	2	156	0,57	85
P100b_H1	3,6	136	0,52	80
P150b_H1	16	141	0,52	80
P250b_H1	24	143	0,52	80
P300b_H1	32	164	0,57	88
P500b_H1	48	166	0,58	89
P500_H	50	146	0,53	79
P600c_H1	68	147	0,51	79
P700b_H1	73	145	0,50	77
P700d_H1	77	154	0,55	84
P700_H	73	146	0,55	81
P800c_H1	84	144	0,50	76

Taula B.3 Resultats de les integracions per el canvi de fase I-II al refredament.

Nom	p (MPa)	Y (mV s)	Z (mV s K ⁻¹)	ΔS_t (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
Refredament I-II				
P0b_C1	0	176	0,68	87
P0_C1	2	162	0,62	87
P300b_C1	32	171	0,68	87
P500b_C1	47	184	0,70	90
P600b_C1	48	158	0,62	79
P600c_C1	68	156	0,60	77
P700b_C1	68	151	0,57	73
P700c_C1	70	163	0,63	81
P700d_C1	73	165	0,63	81
P700_C1	77	164	0,65	90
P800b_C1	77	168	0,64	82
P800c_C1	83	161	0,62	79
P900b_C1	84	152	0,58	74
P1000b_C1	92	185	0,69	88
P1000_C1	100	183	0,60	83
P1100b_C1	113	164	0,62	79
P1200b_C1	113	163	0,61	78

Taula B.4 Resultats de les integracions per el canvi de fase I-III.

Nom	p (MPa)	Y (mV s)	Z (mV s K ⁻¹)	Nom	p (MPa)	Y (mV s)	Z (mV s K ⁻¹)
Escalfament I-III				Refredament I-III			
P100b_H3	49	196	0,79	P1100b_C3	134	244	0,91
P150b_H3	68	198	0,74	P1200b_C3	139	245	0,91
P250b_H3	77	200	0,73	P1300b_C3	148	230	0,85
P350b_H3	84	200	0,73	P1500b_C3	170	251	0,95
P450b_H3	92	206	0,73	P1700b_C3	198	251	0,92
P600b_H3	99	201	0,74	P2000b_C3	206	260	0,92
P700c_H3	113	208	0,73	P2300b_C3	223	255	0,89
P800b_H3	138	217	0,76	P1000_C3	239	244	0,90
P900b_H3	171	202	0,71	P1500_C3	249	248	0,99
P1000b_H3	187	214	0,75	P2000_C3	273	256	0,92
P1100b_H3	223	210	0,74	P2500_C3	301	263	0,93
P1500b_H	239	216	0,75	P2700_C3	134	265	0,93
P1700b_H	122	219	0,75	P2900_C3	139	270	0,89
P1000_H3	159	211	0,74				
P1500_H3	209	221	0,75				
P2000_H3	259	225	0,76				
P2500_H3	282	231	0,77				
P2700_H3	311	235	0,77				
P2900_H3	312	236	0,77				

Taula B.5 Valors d'entropia per ajustats a la regressió lineal.

p (MPa)	ΔS_t (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	ΔS_t (J K ⁻¹ kg ⁻¹) Ajust	p (MPa)	ΔS_t (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	ΔS_t (J K ⁻¹ kg ⁻¹) Ajust
Escalfament I-II			Refredament I-II		
0	85	85	0	87	87
2	85	85	2	87	87
4	80	83	32	87	85
15	80	83	47	90	84
24	80	83	48	79	82
32	88	82	68	77	82
32	89	81	68	73	82
48	79	81	70	81	82
50	79	80	73	81	82
68	77	80	77	90	82
73	84	80	77	82	81
73	81	80	83	79	81
77	76	80	84	74	81
			92	88	80
			100	83	79
			113	79	79
			113	78	78

Taula B. 6 Valors de T_{onset} i pressió per l'escalfament.

p (MPa)	T_{onset} (K)	p (MPa)	T_{onset} (K)	p (MPa)	T_{onset} (K)
Escalfament I-II		Escalfament I-III		Escalfament II-III	
0	259	49	263	2	251
2	259	68	266	14	255
4	259	77	267	23	257
15	260	84	268	32	259
24	261	92	270		
32	262	99	272		
32	262	113	273		
48	264	138	277		
50	263	171	281		
68	265	187	284		
73	265	223	289		
73	266	239	291		
77	266	122	275		
84	267	159	279		
		209	287		
		259	292		
		282	295		
		311	300		

Taula B. 7 Valors de T_{onset} i pressió pel refredament.

p (MPa)	T_{onset} (K)	p (MPa)	T_{onset} (K)	p (MPa)	T_{onset} (K)
Refredament I-II		Refredament I-III		Refredament II-III	
0	259	134	271	63	244
2	259	139	272	73	249
32	262	148	273	80	252
47	263	170	276	88	254
48	264	198	280	99	260
68	265	206	281	110	263
68	265	223	284	125	266
70	265	239	286		
73	266	249	287		
77	266	273	290		
77	266	301	294		
83	267				
84	267				
92	267				
100	268				
113	269				
113	269				
127	270				

Taula B. 8 Canvi d'entropia i canvi de volum a la transició.

p (bar)	Δs_t (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	Δv_t (cm ³ kg ⁻¹)	p (bar)	Δs_t (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	Δv_t (cm ³ kg ⁻¹)
Refredament I-II			Escalfament I-II		
1	87	7,7	0	85	7,9
16	87	7,7	16	85	7,9
323	85	7,5	36	74	6,9
467	73	6,5	155	77	7,1
475	88	7,8	244	77	7,2
683	77	6,8	316	85	7,9
683	75	6,7	475	86	8,0
696	88	7,8	501	79	7,3
732	71	6,3	683	76	7,0
768	79	7,0	729	81	7,5
768	79	7,0	732	75	6,9
838	80	7,1	768	81	7,5
844	77	6,9	838	74	6,8
920	72	6,4			
1006	86	7,7			
1125	78	6,9			
1128	91	8,1			
1267	76	6,8			

B.5 Resultats amb les dades amb dispersió

- Canvi d'entropia a la transició:

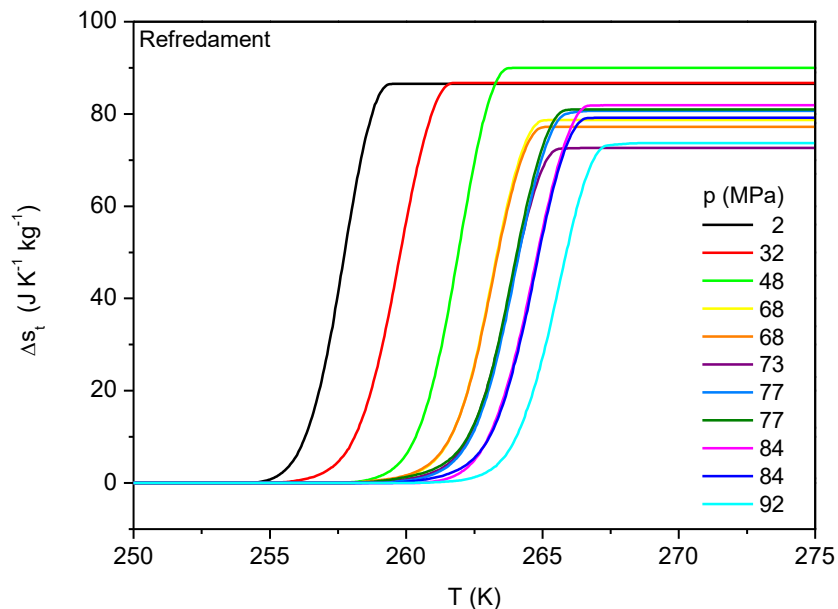


Figura B.2 Canvi d'entropia a la transició amb les dades amb dispersió per la fase I-II pels refredaments.

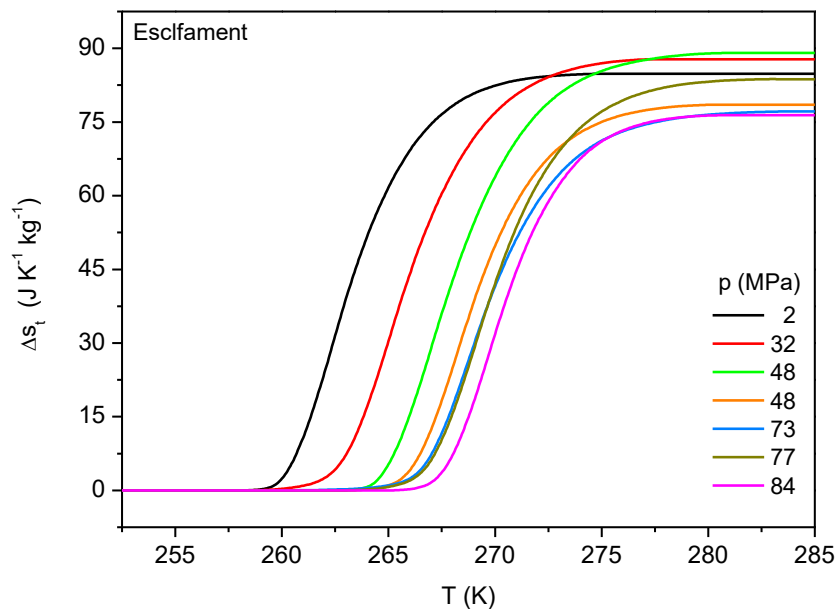


Figura B.3 Canvi d'entropia a la transició amb les dades amb dispersió per la fase I-II pels escalfaments.

- Funció entropia tenint en compte la contribució de Maxwell:

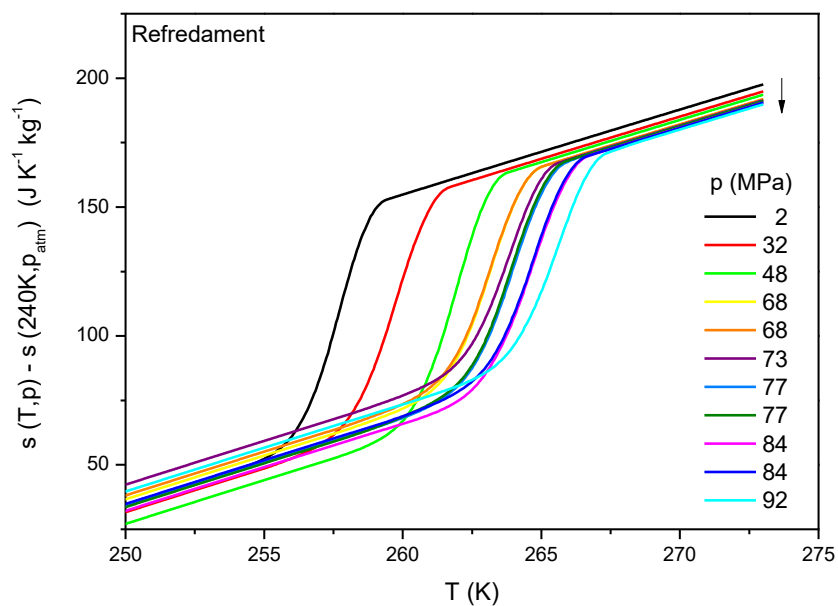


Figura B. 4 Funció entropia per les dades del refredament amb dispersió.

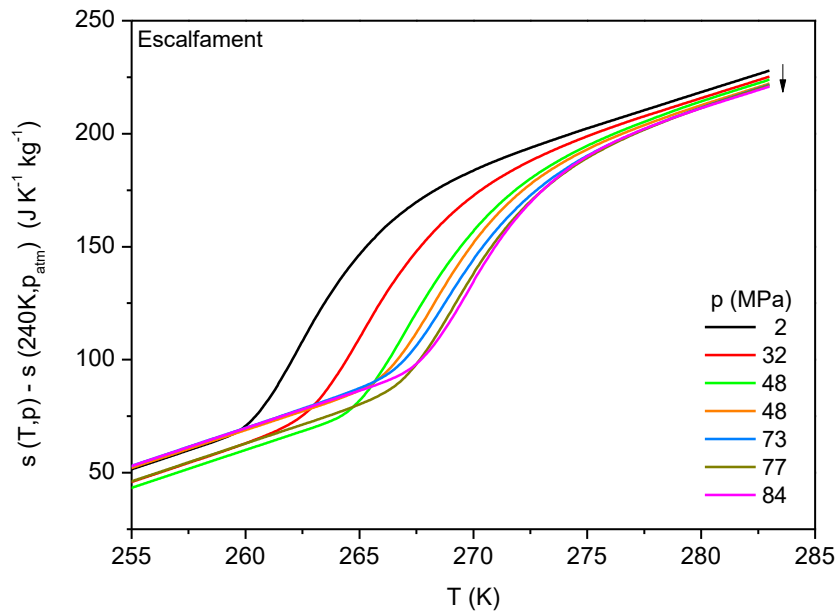


Figura B. 5 Funció entropia per les dades de l'escalfament amb dispersió.

- Variació isotèrmica d'entropia:

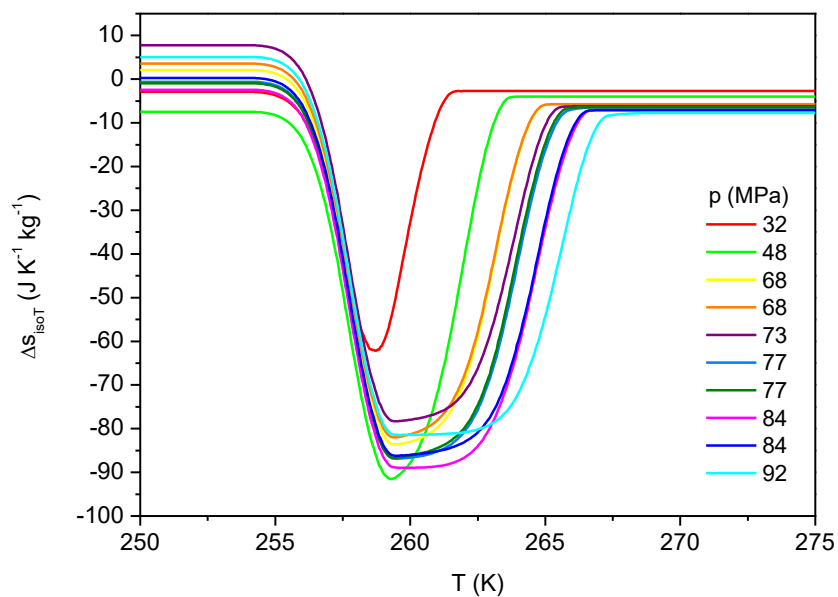


Figura B.6 Variació isotèrmica d'entropia utilitzant les corbes de refredament amb dispersió per augments de pressió ($0 \rightarrow p$)

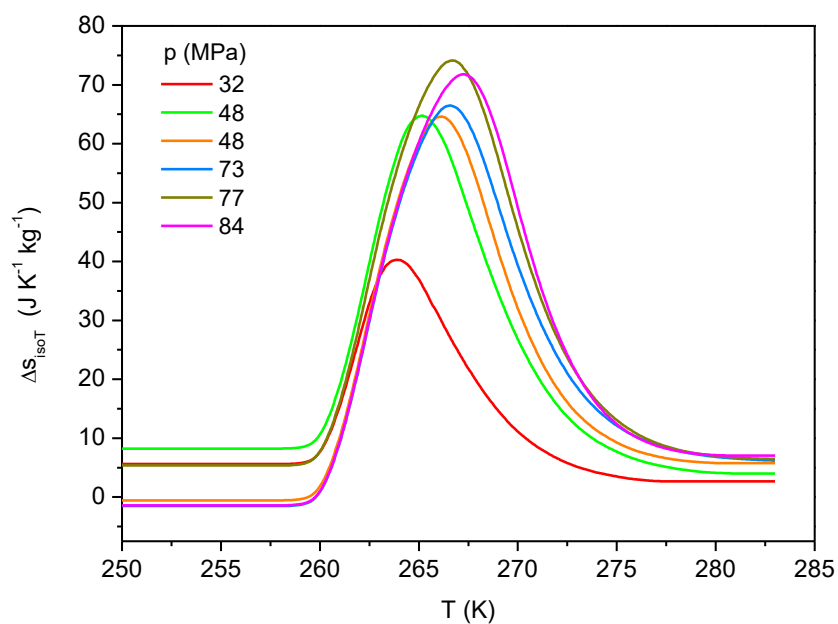


Figura B.7 Variació isotèrmica d'entropia utilitzant les corbes d'escalfament amb dispersió per disminucions de pressió ($0 \rightarrow p$).

- Variació adiabàtica de temperatura:

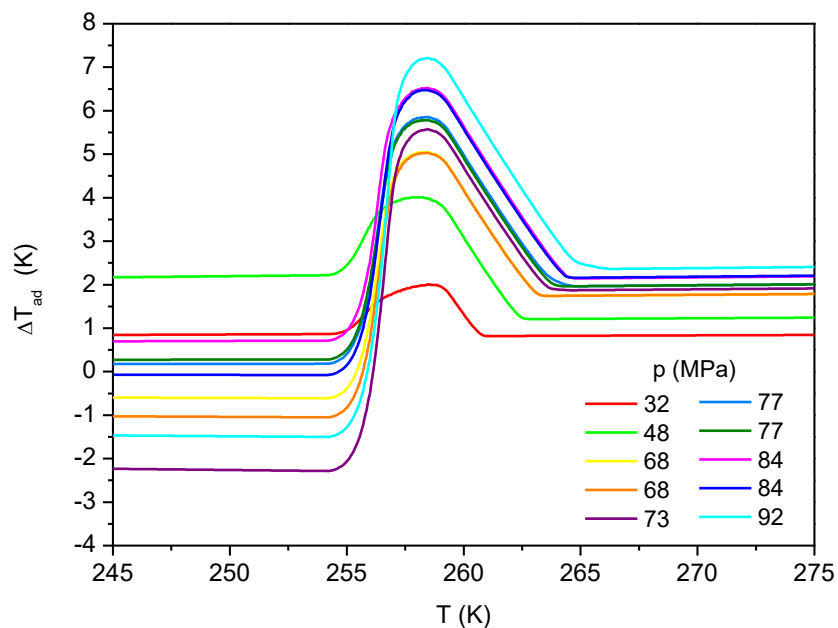


Figura B.8 Canvi de adiabàtic de temperatura, utilitzant les corbes de refredament amb dispersió, per augments de pressió ($0 \rightarrow p$).

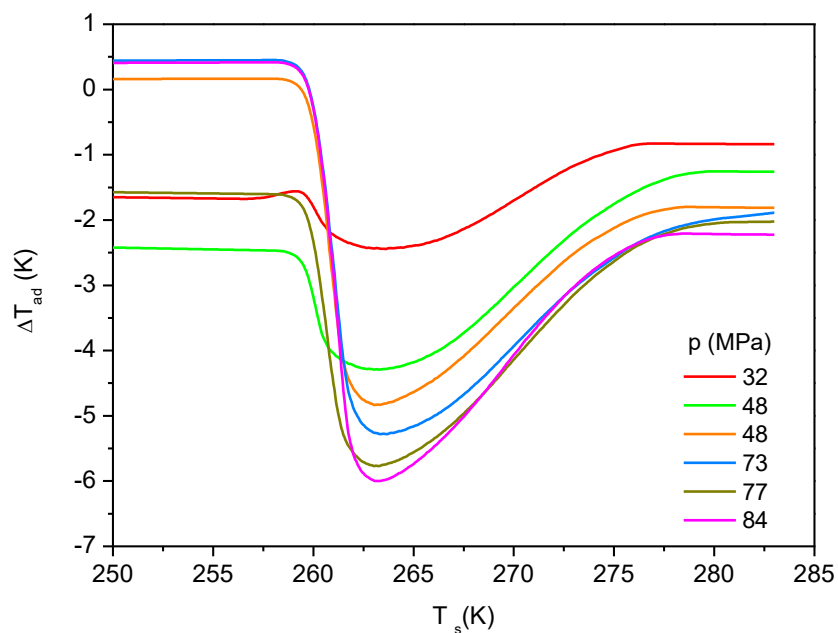


Figura B.9 Canvi de adiabàtic de temperatura, utilitzant les corbes d'escalfament amb dispersió, per disminucions de pressió ($0 \rightarrow p$).

