

N.T. 736

KLEMENSAS RIMGAUDAS JURAITIS

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL
DO OXÍDEO DE NÍQUEL DIHIDRATADO
COM DIFERENTES TÉCNICAS EXPERIMENTAIS



Tese de Doutoramento apresentada
ao Instituto de Física da USP

São Paulo
1985

530.41

495e

D

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Juraitis, Klevensas Ringaudas

Estudo da transição de fase estrutural do cloreto
de níquel dihidratado com diferentes técnicas experi-
mentais. São Paulo, 1986.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Prof. Dr. Walter Sano.

Unitermos: 1.Transição de fase estrutural;2.RPE;
3.Expansão térmica;4.AFD;5.Calorimetria;6.Conduktivi-
dade elétrica.

USP/IF - Bl4/85

I've studied now Philosophy,
And Jurisprudence, Medicine,
And even, alas! Theology
All Through and through with ardour keen!
Here now I stand, poor fool, and see
I'm just as wise as formerly.

Faust,

Goethe, 1790

Dedico o presente trabalho
a Emante, minha esposa
e companheira de todos os dias
e de todas as horas,
que soube amenizar
os momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos que de uma forma ou de outra contribuiram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradecemos em especial, particularmente as seguintes pessoas e instituições:

- ao Prof. Dr. Walter Sano, não só pela orientação segura e constante desta tese, mas sobretudo pela sua amizade e sua constante dedicação à minha formação científica.

- aos Drs. Kazunori Watari, Dr. Akiyoshi Mizukami, Dr. José Carlos Sartorelli, Dr. Walter Pontushka e Prof. José Alberto Ochi pelas valiosas discussões e constante apoio.

- aos colegas e companheiros Prof. João Baptista Domiciano, Prof. Clemêncio Teodoro Dotto, Prof. Eduardo Di Mauro, Prof. Roberto Nardi e Prof. José Leonil Duarte, pela colaboração em alguns aspectos do trabalho.

- aos Sr. Francisco de Paula Oliveira, Sr. Oswald Capello, e suas respectivas equipes de mecânica e criogênica, pela execução e manutenção dos equipamentos construídos para a presente tese.

- aos colegas do Departamento de Física da UEL, pelo apoio constante durante a fase final da tese.

- ao programa CAPES/PICD, CNPq, FINEP e a Universidade Estadual de Londrina, pelo apoio financeiro e material.

RESUMO

Estudamos através de varias técnicas experimentais a transição de fase estrutural do cloreto de níquel dihidratado. A temperatura de transição foi determinada através da técnica de calor específico a (222 ± 1) K. Através das técnicas de análise térmica diferencial, RPE e dilatometria, mostramos que há uma histerese de 20 K. As medidas de condutividade elétrica indicam que esta substância tem as propriedades de um cristal quase-unidimensional, apresentando uma alta anisotropia na condução ao longo de seus eixos cristalinos. Na variação da temperatura a condutividade apresentou uma transição do tipo metal-isolante, que pode ser atribuída a instabilidade de Peierls. Todas as técnicas acima descritas, menos a de RPE, foram especialmente desenvolvidas para o presente trabalho.

ABSTRACT

Structural phase transition of di-hydrated nickel chloride has been studied with several experimental techniques. The transition temperature was determined at (222 ± 1) K with specific heat measurement. Using differential thermal analysis, EPR and dilatometric techniques a hysteresis of 20 K has been determined in this transition. Electric conductivity measurement indicated that this substance has properties of quasi-unidimensional crystal with high anisotropic conductivity along the needle axis and its temperature variation has shown that it go to a metal-insulator transition probably due to a Peierls like instability. All the above techniques, except EPR, have been developped specially for the present work.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	001
CRISTAIS QUASI-UNIDIMENSIONAIS	005
ESTRUTURA CRISTALINA DO CLORETO DE NIQUEL DIHIDRATADO	009
1. Rêde Cristalina à Temperatura Ambiente	009
2. Rêde Cristalina à Baixas Temperaturas	017
3. A Natureza das Ligações Químicas no Cristal	019
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	028
1. Banho Termostático para o Crescimento de Cristais	030
2. Caixa de Luvas à Prova de Umidade	033
3. Cuidados no Manuseio dos Cristais	034

RESSONÂNCIA PARAMAGNETICA ELETRÔNICA	035
1. Montagem Experimental	036
2. Método de Medida	036
3. Resultados Obtidos	038
 EXPANSÃO TÉRMICA	042
1. Método Experimental	043
2. Obtenção dos Dados	052
3. Resultados Experimentais	061
 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	062
1. O Método Experimental	064
2. Estudo da Curva de ATD em Decaimento Livre	068
3. Resultados Obtidos	075
 CALORIMETRIA	079
1. O Criostato	080
2. O Sistema Calorimétrico	083
3. Os Circuitos de Vácuo	087
4. Os Circuitos de Medida e Registro	087
5. Calibração do Termômetro	093
6. Medida do Calor Específico	095
7. Aproximação para altas temperaturas do Modelo de Debye	101
8. Resultados Obtidos	107
9. Precisão das medidas	107

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	111
1. Mecanismos de Condução	112
2. Modelo de Mott-Hubbard	116
3. Transição de Peierls	119
4. Método Experimental	121
5. Resultados Obtidos	124
CONCLUSÃO	130
APÊNDICES	134
1. Ajuste de Curvas Experimentais pelo Método dos Mínimos Quadrados	135
2. Ajuste da Função do Decaimento Térmico	144
3. Integração e Derivação Numérica	149
REFERÊNCIAS	157

INTRODUÇÃO

Os primeiros trabalhos publicados sobre o cristal Cloreto de Níquel (II) dihidratado, foram sobre seus aspectos morfológicos. A classe dos cristais do tipo $M\text{eCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde o metal Me poderia ser Cu, Mn, Co ou Ni, foi estudada por Harker (1936), Neuhauss (1938) e Vainshtein (1949). Observou-se entretanto que os cristais de Ni e de Co não tem a mesma morfologia dos demais.

Em seguida Morosin (1967), realizou um estudo cristalográfico completo do cristal à temperatura ambiente, onde se concluiu que o cristal era composto de cadeias lineares extensas, com pontes duplas ligando um níquel a dois cloros e a ligação entre as cadeias era feita através de pontes de hidrogênio provenientes das águas de hidratação ligadas às cadeias. Concluiu também que a rede cristalina é monoclinica do tipo I 2/m.

Pelgar e col. (1972) mediram o calor específico do

cristal na faixa de temperaturas entre 1.3 e 24.5 K, encontrando duas singularidades nas temperaturas de 6.309 K e 7.253 K, atribuídas a um ordenamento magnético complexo.

Através de medidas de Difração de Neutrons e de Raios X, Bongaarts e col. (1972) descobriram uma transição cristalográfica na temperatura de (230 + 30 K), sugerindo que, nesta temperatura, ocorre um rearranjo de cadeias na estrutura do cristal; duplicando a sua cela unitária, mudando a sua simetria para o grupo C 2/c.

Mais tarde De Neef e De Jonge (1974), relataram uma explicação para as transições de fase a baixas temperaturas encontradas por Polgar, através da teoria de reorientação do spin.

Em seguida Swuste e col. (1977) fizeram um estudo detalhado do comportamento magnético do cristal, na faixa de 1 a 150 K, através das medidas de susceptibilidade e magnetização, só que agora utilizando a nova estrutura cristalina descrita por Bongaarts. Esclareceu que as transições de fase duplas a baixas temperaturas são devidas à existência de dois sítios não equivalentes do níquel, no cristal.

O espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica foi obtido pela primeira vez por Juraitis (1978), na faixa de temperaturas de 113 a 300 K. Verificou-se uma mudança brusca no sinal de RPE, a uma temperatura de 200 K, durante o resfriamento da amostra, e uma mudança idêntica a 320 K durante o aquecimento, observando-se uma histerese de 20 K. A existência deste histerese confirmou que a transição de fase é nitidamente estrutural.

O presente trabalho consiste no estudo sistemático deste cristal próximo da temperatura de transição por meio das seguintes técnicas: Dilatação Volumétrica, Análise Térmica Diferencial, Calor Específico e Condutividade Elétrica.

Para estudar a natureza desta transição, fizemos um estudo dilatométrico do cristal e observamos uma variação brusca no volume do cristal nas temperaturas de 220 K no aquecimento da amostra e a 200 K no resfriamento o que confirmou a existência de histerese de 20 K. Comparando a variação de volume por nós obtida com a variação de volume calculado por nós através dos dados de parâmetros de rede fornecidos por Bongarts e col. (1972) observamos uma perfeita concordância.

Para determinar com precisão a temperatura de transição cristalográfica, realizamos inicialmente medidas de Análise Térmica Diferencial (ATD) e posteriormente medidas de Calor Específico. Ambas as técnicas confirmaram uma transição de primeira ordem na temperatura de 220 K. Com a ATD a temperatura de transição no resfriamento foi confirmada a 200 K.

Levando-se em conta que o cristal tem uma estrutura cristalina formada de cadeias lineares extensas, poderia apresentar um comportamento similar da classe dos cristais quasi-unidimensionais. Assim sendo, baseando-se nessa ideia, realizamos pela primeira vez medidas de condutividade elétrica, ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} , que apresentou uma corrente elétrica mensurável, encontro que na direção perpendicular a \vec{b} , ele se comportou como isolante ultrapassando o limite possível de medida do arranjo experimental. Efetuando medidas com varia-

ção de temperatura, novamente a transição estrutural se manifestou nas nossas medidas de condutividade elétrica nas mesmas temperaturas, podendo ser encarada como uma transição metal-isolante de Peierls.(1955)

CRISTAIS QUASI-UNIDIMENSIONAIS

Recentemente, foram encontrados muitos materiais que não podem ser classificados nem como metais e nem como isolantes. São cristais iônicos, sólidos moleculares e polímeros que imitam alguns aspectos da estrutura eletrônica de um metal e portanto exibem certas propriedades metálicas (Uma delas é que podem ser bons condutores de electricidade). Assim, apresentam uma característica completamente nova quanto à condução da electricidade, ou seja, ela é altamente anisotrópica. A sua condutividade é diferente quando é medida ao longo de diferentes direções do sólido. Em alguns materiais existe um eixo ao longo do qual a sua condutividade se aproxima de alguns metais enquanto que, perpendicularmente a esse eixo, ela pode ser menor por um fator de 100.000 vezes. Esta anisotropia se explica pela forma da estrutura cristalina desses materiais. Eles podem ser formados de muitas cadeias lineares paralelas ou de moléculas empilhadas e os mesmos têm uma boa condução ao longo das dire-

deias ou dos empilhamentos. Devido a esta característica é que esses materiais são chamados de sólidos quasi-unidimensionais (Shuster, 1974).

Em alguns casos o mecanismo de condução nesses materiais é muito parecido com o de um metal. Muitas das substâncias apresentam transições de fase do tipo condutor-isolante ou condutor-semicondutor, que podem ser descritas pela transição de Peierls, (Kagoshima, 1981). Entretanto outras substâncias tem propriedades que só podem ser descritas adequadamente através de modelos mais elaborados de condução (Keller, 1975, 1977).

A descoberta dos sólidos de cadeias lineares, altamente condutores não foi tão recente. Em 1842 Knop preparou um sal de tetracianeto de platina, que pertence a um grupo químico no qual os íons cianeto (CN^-) envolvem um íon de platina. O sal é solúvel em água e tem a cor e o brilho da ouro ou de bronze. Esta classe dos sais só começou a ser melhor entendida a partir do trabalho de Krogmann em 1963. Em 1910 Burt, sintetizou um polímero inorgânico (SN_x) cuja estrutura consiste de cadeias longas de átomos alternantes de enxofre com nitrogênio. As suas longas fileiras poliméricas alinharam-se paralelas umas às outras e apresentam alta condutividade unidimensional. Uma molécula particularmente importante foi sintetizada e caracterizada em 1960, pela Companhia Du Pont, cujo nome formal é 7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano, a qual é usualmente abreviada por TCNO. Pois muitos dos sais em que esta molécula está presente apresentam cadeias lineares, com condutividade unidimensional.

O grande impulso para o estudo dos sólidos de cadeias lineares foi provocado em 1964 por Little através de um trabalho teórico. Sua ideia foi que se um material de cadeia linear pudesse ser produzido com determinadas especificações, este poderia apresentar o efeito de supercondutividade à temperatura ambiente. A estrutura proposta por Little tem uma espinha dorsal condutora com grupos laterais que poderiam estabilizar o transporte supercondutor dos elétrons. Um supercondutor à temperatura ambiente seria de uma grande importância tecnológica e que inspirou um grande esforço na busca de obtenção de tais estruturas. Não conhecemos ainda um material que seja supercondutor à temperatura ambiente, porém em 1973 através de Heeger e Garito, um resultado chamou muito a atenção. Um material composto de TTF (Tetratiano fulvaleno) e de TCNQ apresentou uma condutividade unidimensional muito alta por volta de 50 a 60 K, que foi encarado inicialmente como um primeiro sinal de supercondutividade, porém, infelizmente, o fenômeno não mais se repetiu com tal intensidade.

Embora o primeiro sólido quasiunidimensional tenha sido descoberto em 1842, foi somente em 1970 que esses materiais têm sido estudados exaustivamente e ao mesmo tempo que se procura sintetizar outros compostos com cadeias lineares na busca do sólido unidimensional ideal que se comporte segundo o modelo de Little.

Neste trabalho verificamos que o cloreto de níquel dihidratado apresenta propriedades de um condutor unidimensional através de medidas de condutividade elétrica que efetuamos.

Analisando a sua estrutura, descrita a seguir, podemos ver que ele apresenta uma estrutura favorável a esse tipo de comportamento.

ESTRUTURA CRISTALINA DO CLORETO DE NÍQUEL DIHIDRATADO

Estudos detalhados de Morosin, na temperatura ambiente, mostram que no cristal os íons Ni(II) são octaédricamente coordenados por duas moléculas de água e por quatro íons de cloro, de um modo compartilhante, formando uma cadeia linear extensa. A representação esquemática desta cadeia pode ser observada na figura 01, sugerindo a presença de longas cadeias lineares polímeras segundo a direção cristalográfica \overline{b} do cristal.

1. RÉDE CRISTALINA À TEMPERATURA AMBIENTE

Considerando que o íon níquel (II) é o átomo central da unidade octaédrica, vamos localizá-lo inicialmente na rede cristalina. Esta rede é do tipo monoclinico I 2/m e a cela uni-

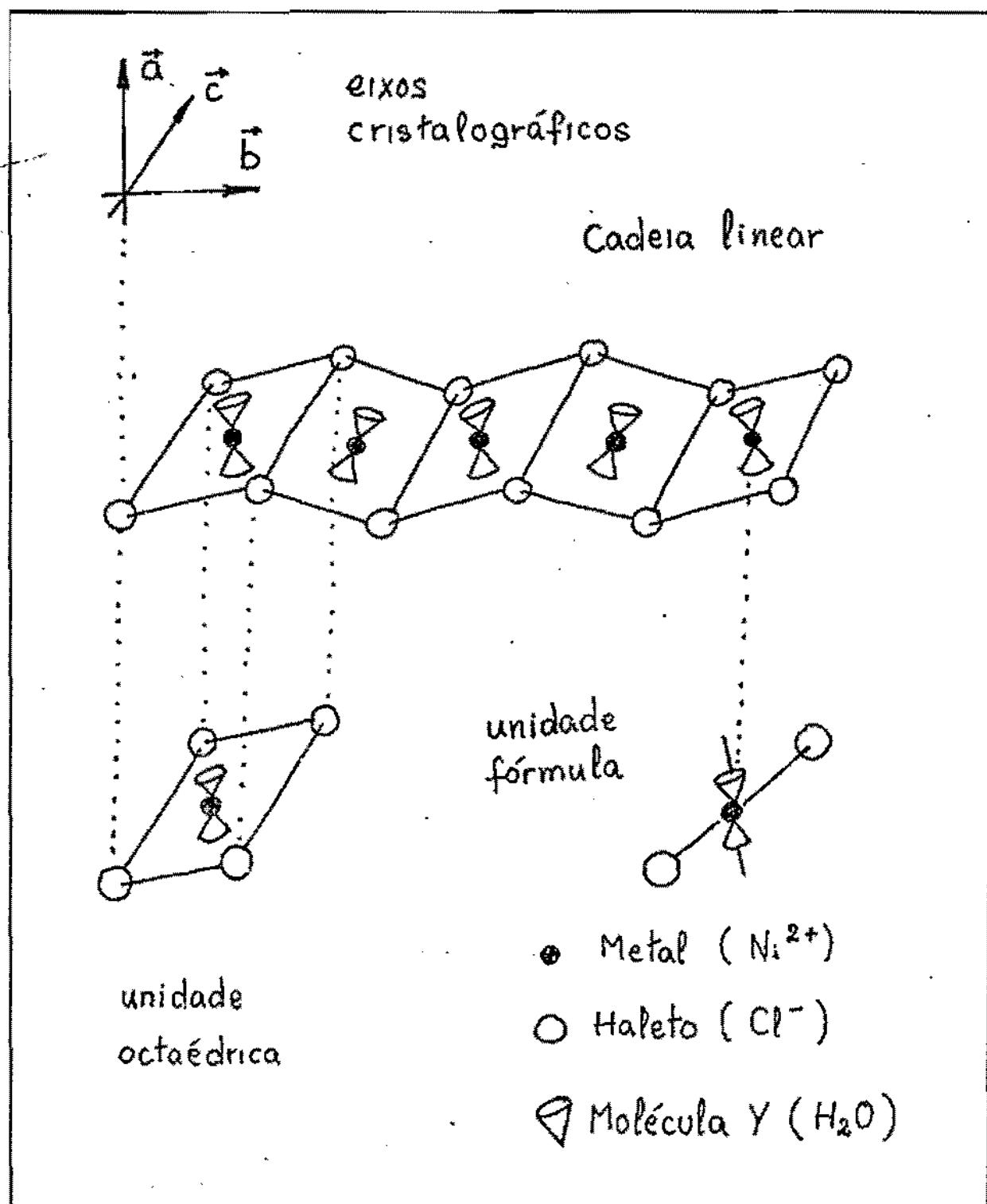


Figura.01 Representação esquemática das cadeias lineares do cristal de Cloreto de Níquel (III) Dihidratado.

taria tem os seguintes valores para as constantes de rede:

$$a = 6.9093 \text{ \AA}$$

$$b = 6.8356 \text{ \AA}$$

$$c = 3.8298 \text{ \AA}$$

$$\beta = 92.246 \text{ graus}$$

A representação esquemática pode ser observada na figura 02. Na figura podemos ver que os átomos de níquel são compartilhados por outras celas unitárias. Especificando o grau de compartilhamento poderemos deduzir o número total de íons níquel(II) por cela unitária.

Seja N o número de íons níquel por cela unitária e sejam os seguintes graus de compartilhamento do íon pela cela unitária:

tipo (I) = 1 compartilhamento total

tipo(II) = 1/2 íon pertencente a face

tipo(III)= 1/4 íon pertencente a uma aresta

tipo (IV)= 1/8 íon pertencente a um vértice

assim podemos dizer que:

$$N = 1 \cdot \text{tipo(I)} + 2 \cdot \text{tipo(II)} + 4 \cdot \text{tipo(III)} + 8 \cdot \text{tipo(IV)}$$

$$= 1 \times 1 + 2 \times 1/2 + 4 \times 1/4 + 8 \times 1/8 = 4$$

Dessa forma, quatro íons níquel estão inteiramente contidos em cada cela unitária e portanto quatro unidades fórmula estão contidos em cada cela unitária.

Para situar melhor a estrutura da rede cristalina, bem como visualizar os átomos componentes da sua base, vamos e-

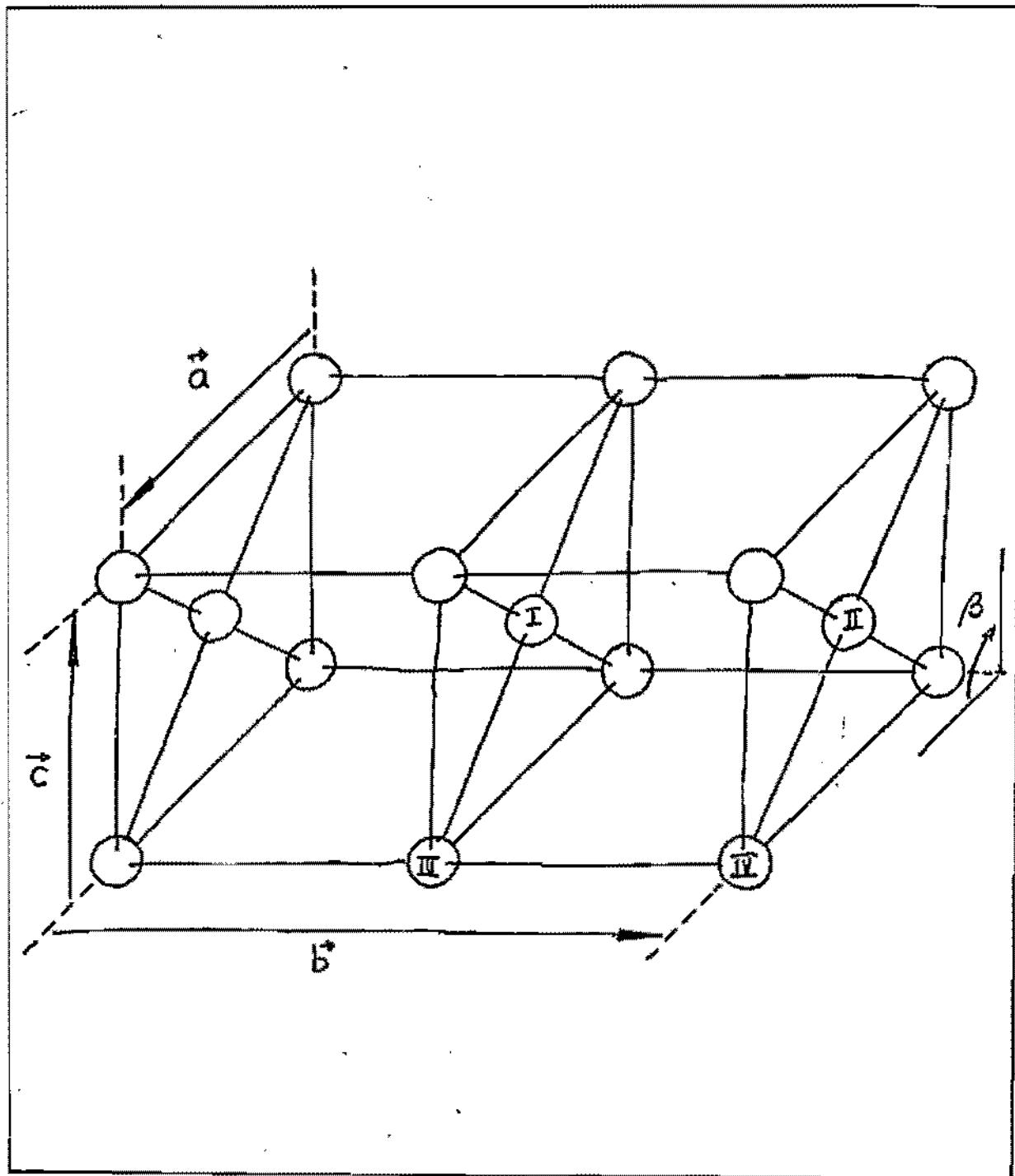


Figura.02 Representação esquemática da célula unitária da rede cristalina do tipo I₂/m, para os íons níquel (II).

fetuar uma operação de translação isolando os quatro íons níquel no interior da cela unitária (cela de Wigner-Seitz). As operações de translação podem ser vistas no desenho da figura 03.

Podemos agora localizar espacialmente os demais átomos que compõem a base da cela unitária do cristal, através de duas projeções sobre os planos da rede cristalina. Como pode se observar na figura 03, os planos do octaedro elementar, que contém os íons níquel e cloro, não são coplanares ao longo da cadeia linear e o diâmetro formado apresenta uma inclinação de 167.9 graus. Este fato mostra que os octaedros elementares têm inclinações diferentes e com isso se justifica a simetria I 2/m bem como a utilização de quatro unidades formula para a cela unitária.

Partindo dos esquemas da figura 04, podemos visualizar a formação de cadeias lineares segundo o eixo \vec{b} , acoplando duas celas unitárias, como pode se ver no desenho esquemático da figura 05.

Conhecendo as constantes da rede, bem como os valores das massas dos átomos da base, podemos calcular a densidade do cristal na temperatura ambiente (300 K). O volume da cela unitária pode ser calculada através de:

$$V_{cela} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$$

$$= 22 \text{ } 3 \\ = 4.197(6) \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

A massa da cela unitária é a massa dos átomos contidos na mesma, ou seja, é a massa relativa às quatro unidades fórmula,

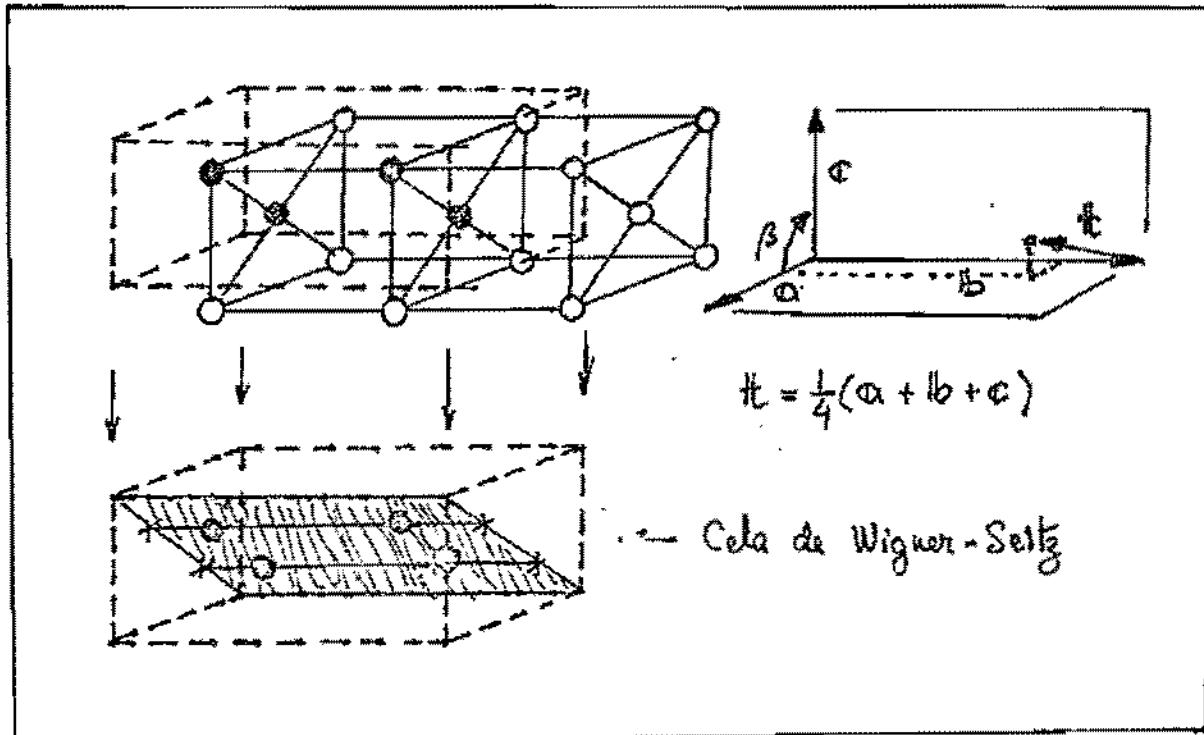


Figura.03 Desenho esquemático da cela unitária, formada por linhas cheias, a cela de Wigner-Seitz por linhas tracejadas que foi obtida mediante uma translação \vec{t} .

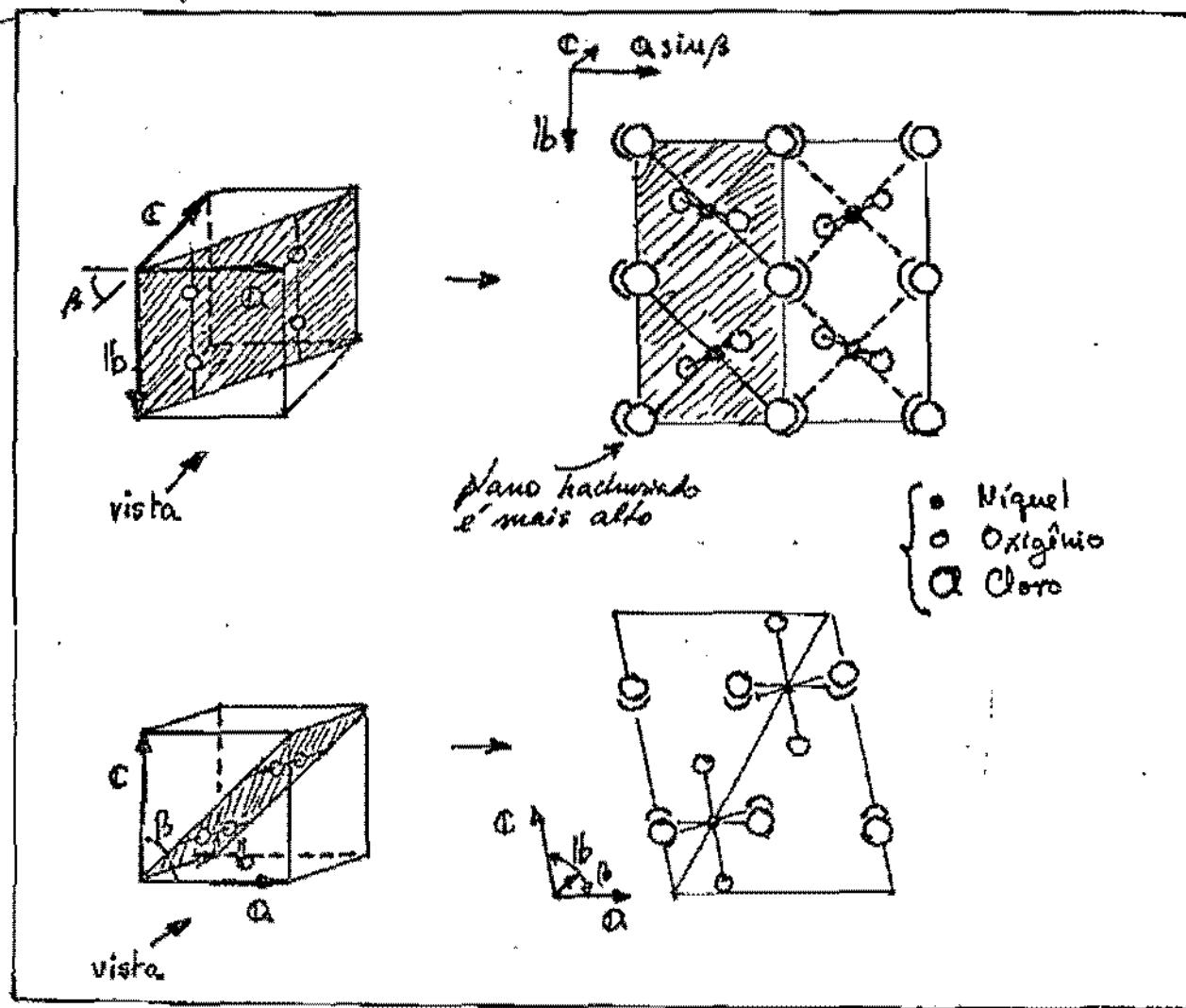


Figura.04 Desenho esquemático da localização espacial dos átomos que formam a rede cristalina, a partir das posições já definidas para o átomo de níquel na célula unitária.

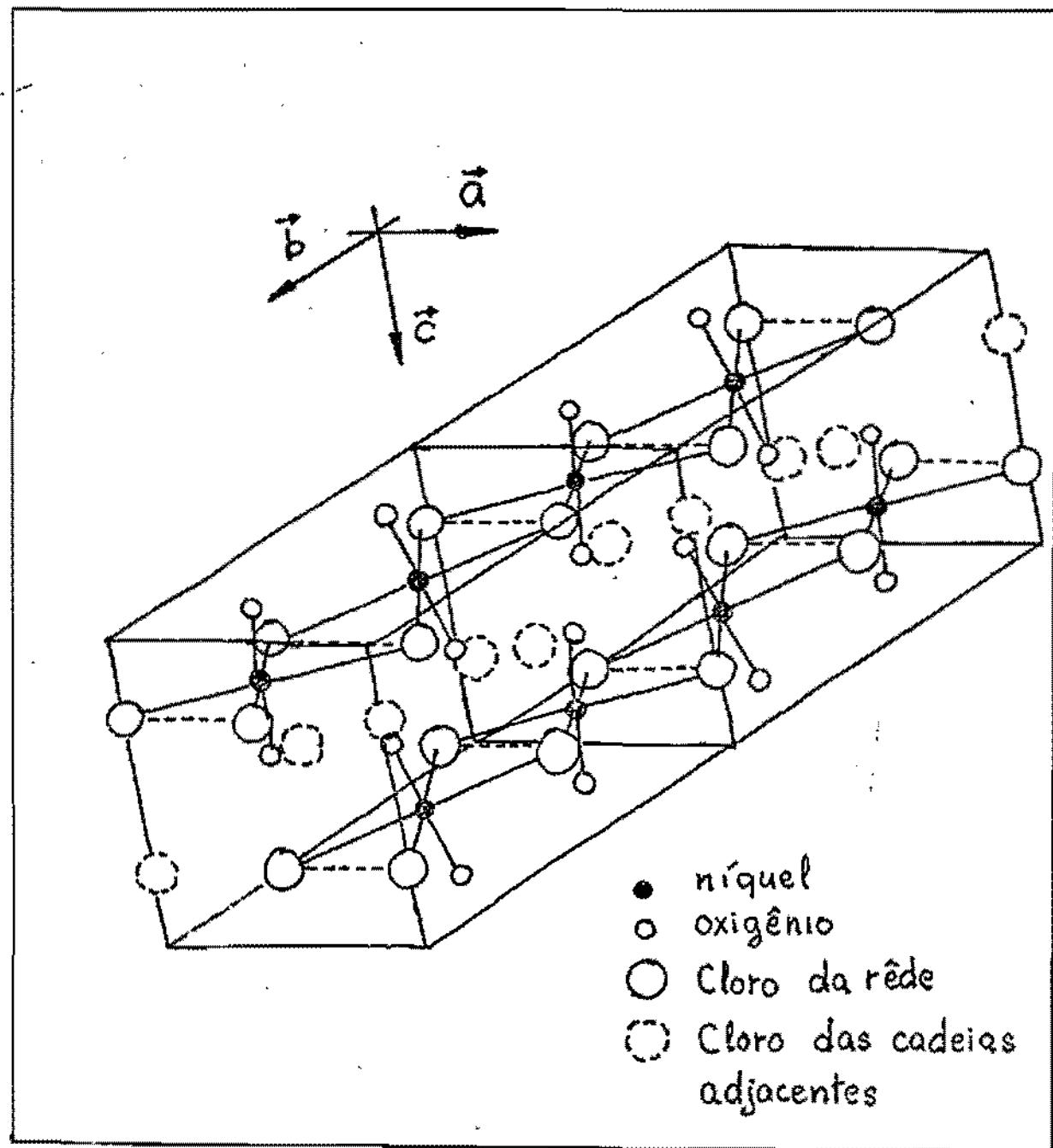


Figure 65 Desenho esquemático de duas celas unitárias ao longo do eixo \vec{b} , evidenciando as cadeias lineares formadas pelos átomos de níquel e cloro.

logo:

$$\begin{aligned} M_{\text{cela}} &= 4 \times M_{\text{Ni}} + 2M_{\text{Cl}} + 2 \times (M_{\text{O}} + 2 \times M_{\text{H}}) \\ &= 1.10019 \times 10^{-21} \text{ g} \end{aligned}$$

* Assim sendo, a densidade pode ser calculada por:

$$\rho_{\text{cristal}} = \frac{M_{\text{cela}}}{V_{\text{cela}}} = 2.621 \text{ g/cm}^3$$

O valor da densidade do cristal encontrado experimentalmente através da técnica de flotação (Moresin, 1967), resultou ser:

$$\rho_{\text{exp}} = 2.622(2) \text{ g/cm}^3$$

o que mostra uma boa concordância com o cálculo cristalográfico.

2. RÊDE CRYSTALINA EM BAIXAS TEMPERATURAS

Observou-se em baixas temperaturas (150 K), que o parâmetro de rede c foi duplicado, as faces $(h,0,1)$ quase não se alteraram e que as principais diferenças entre ambas as estruturas são devidas principalmente ao deslocamento segundo o eixo cristalográfica b . O grupo espacial da rede mudou de I 2/m para C 2/c, e a cela unitária da rede tem os seguintes valores:

para as constantes de rede:

$$a = 11.21(2) \text{ \AA}$$

$$b = 6.90 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 13.86(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 127.4(1) \text{ graus}$$

$$Z = 8$$

onde Z é o numero de unidades fórmula e os átomos de níquel podem ocupar oito posições compartilhadas no cristal, permitindo dois sítios não equivalentes do níquel. Este fato pode esclarecer o surgimento de dois picos no Calor Específico a baixas temperaturas Polgar e col.(1957) e (1972).

Dados cristalográficos mais detalhados, a respeito da estrutura do cristal a baixas temperaturas, ainda não foram publicados até agora, porém, podemos calcular a densidade cristalográfica com os parâmetros de rede de forma análoga a anterior:

$$V_{\text{cela}} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \\ = 8.519(4) \times 10^{-21} \text{ cm}^3$$

A massa agora deve ser calculada para oito unidades de formula, ou seja:

$$M_{\text{cela}} = 8 \times M_{\text{Ni}} + 2M_{\text{O}} + 2 \times (M_{\text{O}} + 2M_{\text{H}}) \\ = 2.20036 \times 10^{-21} \text{ g}$$

e portanto a sua densidade deve ser dada por:

$$\rho_{\text{crist}} = 2.582(7) \text{ g/cm}^3$$

Não existem medidas experimentais diretas para a densidade do cristal a baixas temperaturas, na bibliografia, porém este resultado concorda plenamente com as nossas medidas de di-

latação volumétrica, realizadas no presente trabalho.

3. A NATUREZA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS NO CRISTAL

A partir do trabalho de difração de Raio-x realizado por Morosin(1967), onde ele determinou com detalhes as distâncias interatômicas no cristal, torna-se possível especular a respeito da natureza das ligações químicas entre os átomos do cristal a temperatura ambiente.

O desenho esquemático da figura 06 mostra as distâncias interatômicas dos átomos que compõem duas unidades octaédricas da base do cristal. Para decidir se a ligação é covalente ou é iônica, utilizamos o critério proposto por Pauling (1960). Deve-se ressaltar que esse critério é aproximativo, porém não definitivo, pois a natureza das ligações químicas, embora concorde em sua grande parte com a teoria de Pauling, pode apresentar exceções; somente cálculos mais detalhados permitem o conhecimento da natureza real da ligação.

Sendo o cristal composto de átomos de níquel, cloro e da molécula de água de hidratação, vamos primeiramente especular em torno dos átomos que formam as cadeias lineares. Os raios atômicos covalentes e iônicos estão representados na tabela abaixo:

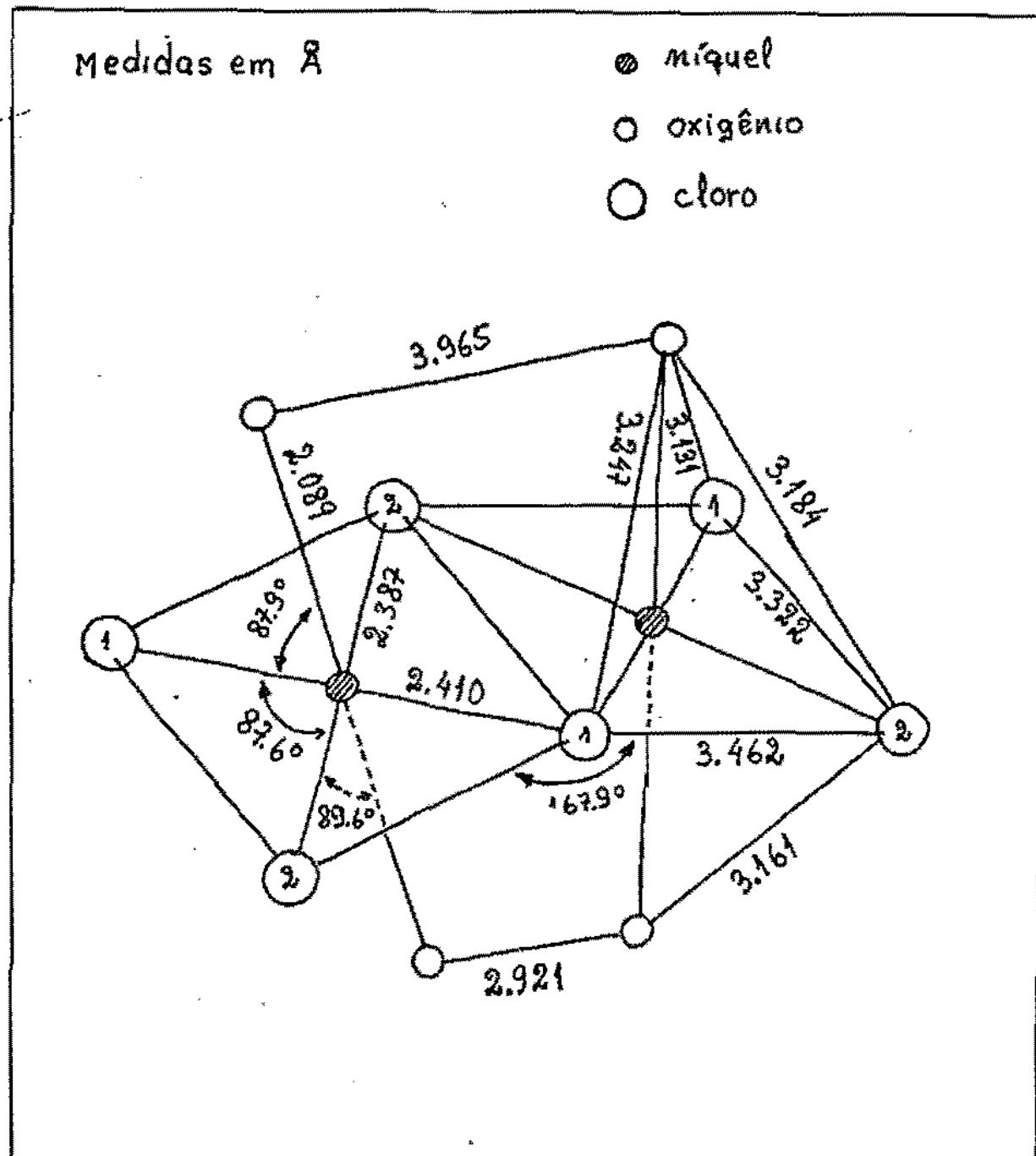


Figura.06 Desenho esquemático dos átomos participantes de uma cadeia linear na cela unitária da rede cristalina, com as respectivas distâncias interatômicas.

$R_{\text{covalente}}$ (\AA) $R_{\text{iônico}}$ (\AA)

Ni	1.39	0.72
Cl	0.99	1.81
O	0.66	1.46

Tabela 01

A partir desses dados podemos estabelecer uma comparação entre a estimativa e os valores experimentais, que aparecem na tabela abaixo:

Tipo	$d_{\text{experimental}}$	$d_{\text{covalente}}$	$d_{\text{iônico}}$
Ni-Cl(1)	2.410(2)	2.38	2.42
Ni-Cl(2)	2.337(2)	2.38	2.42
Ni-O	2.099(5)	2.03	1.87

Tabela 02

O cálculo da distância interatômica de natureza iônica foi realizado pela expressão:

$$D_n = R_c + R_a + \Delta N$$

onde R_c e R_a são os raios padronizados dos cátions e ânions e ΔN é uma correção cujo valor depende do número de coordenação N do cátion, que é igual ao número de ânions mais próximos da mesma natureza.

De acordo com os resultados obtidos na tabela 03, podemos dizer que as ligações do tipo Ni-Cl(2) são covalentes e as do tipo Ni-Cl(2) são iônicas e Ni-O parece ter um caráter mais covalente do que iônico, o que é surpreendente, pois, a água de hidratação deveria se acoplar por meio de atração eletrostática.

As outras distâncias interatômicas estão listadas abaixo e nenhuma delas tem caráter covalente.

tipo	d experimental	d covalente	d iônico
Cl(1)-Cl(2)	3.322(2) 3.462(2)	1.98	3.62
Cl(1)-O	3.131(5) 3.247(5)	1.65	3.27
Cl(2)-O	3.161(5) 3.184(5)	1.65	3.27
O-O	2.921(7) 3.965(7)	1.32	2.92

Tabela 03

sendo que os ângulos formados são:

tipo	ângulo (graus)
Cl(1)-Ni-Cl(2)	87.63(7)
Cl(1)-Ni-O	87.89(14)
Cl(2)-Ni-O	89.59(14)
Cl(2)-Cl(1)-Cl(2)	167.9

Tabela 04

As distâncias interatômicas entre átomos pertencentes às cadeias lineares adjacentes estão indicadas na figura 07. As separações interatômicas estão relacionadas na tabela abaixo:

tipo	d experimental	d covalente	d ionica
C1(1)-O	3.423(5)	3.542(5)	1.65
C1(2)-O	3.383(5)	3.531(5)	1.65
C1(1)-C1(1)	3.589(2)		1.98
C1(2)-C1(2)	4.316(2)		1.98
O-O	2.941(7)	3.999(7)	1.32

Tabela 05

Acreditamos que as cadeias unidimensionais estejam ligadas entre si através de pontes de hidrogênio, que formam uma ligação fraca, tendo como consequência a facilidade de cizalhamento do cristal que verificamos na manipulação dos nossos cristais na direção perpendicular a \overrightarrow{b} .

Como cada molécula de água de hidratação possui dois átomos de hidrogênio, os sítios mais prováveis para encontros são dois, como pode se observar na figura 08. Um dos hidrogênios deve estar localizado no plano bissetor de dois cloros e o oxigênio. O outro deve estar localizado no centro de um tetraedro definido por um átomo de oxigênio, um cloro de uma cadeia adjacente e dois oxigênios de uma mesma cadeia.

Com base nas medidas expostas anteriormente e le-

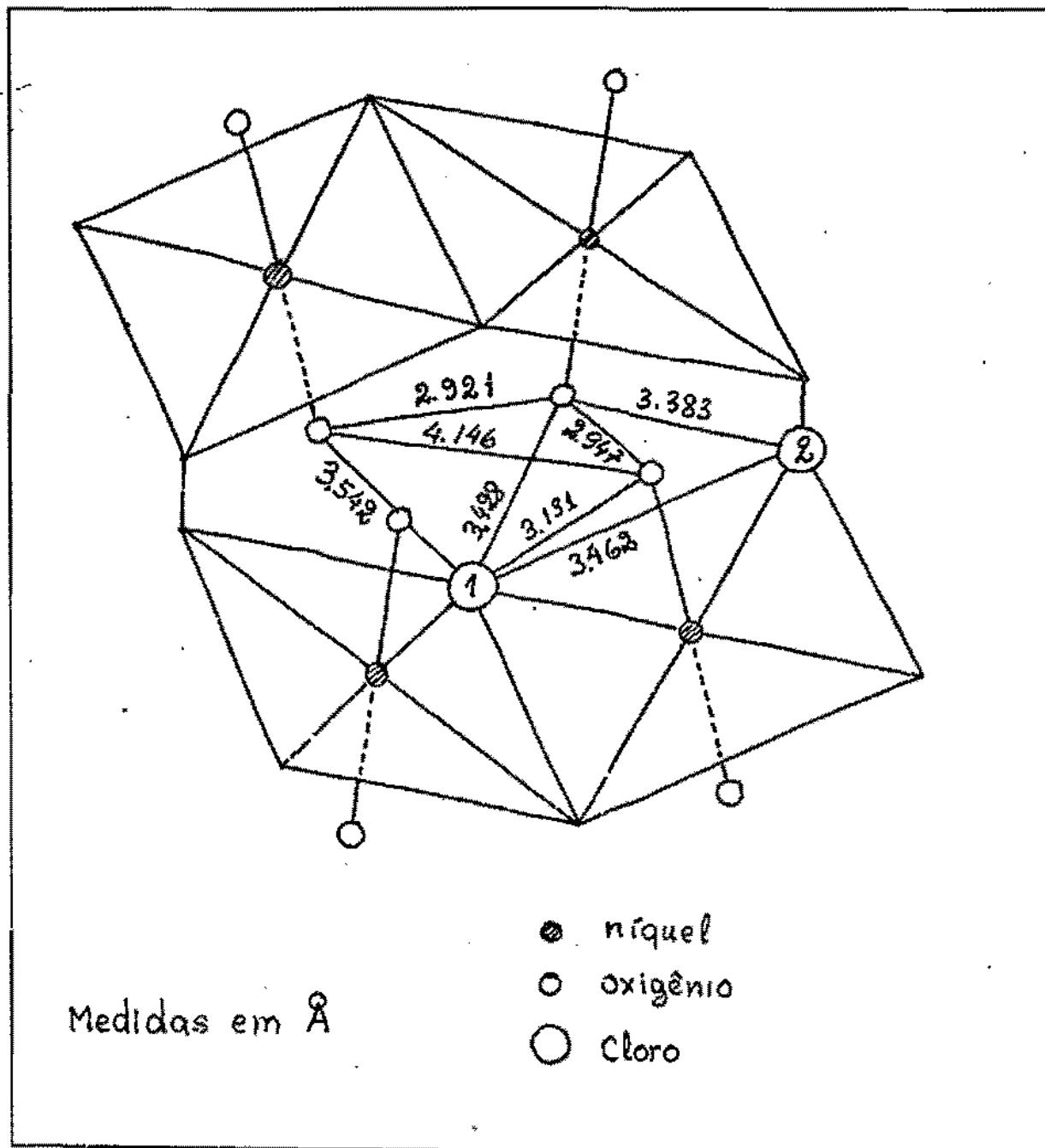


Figura.07 Desenho esquemático dos átomos participantes de cadeias lineares adjacentes na cela unitária com as respectivas distâncias interatômicas.

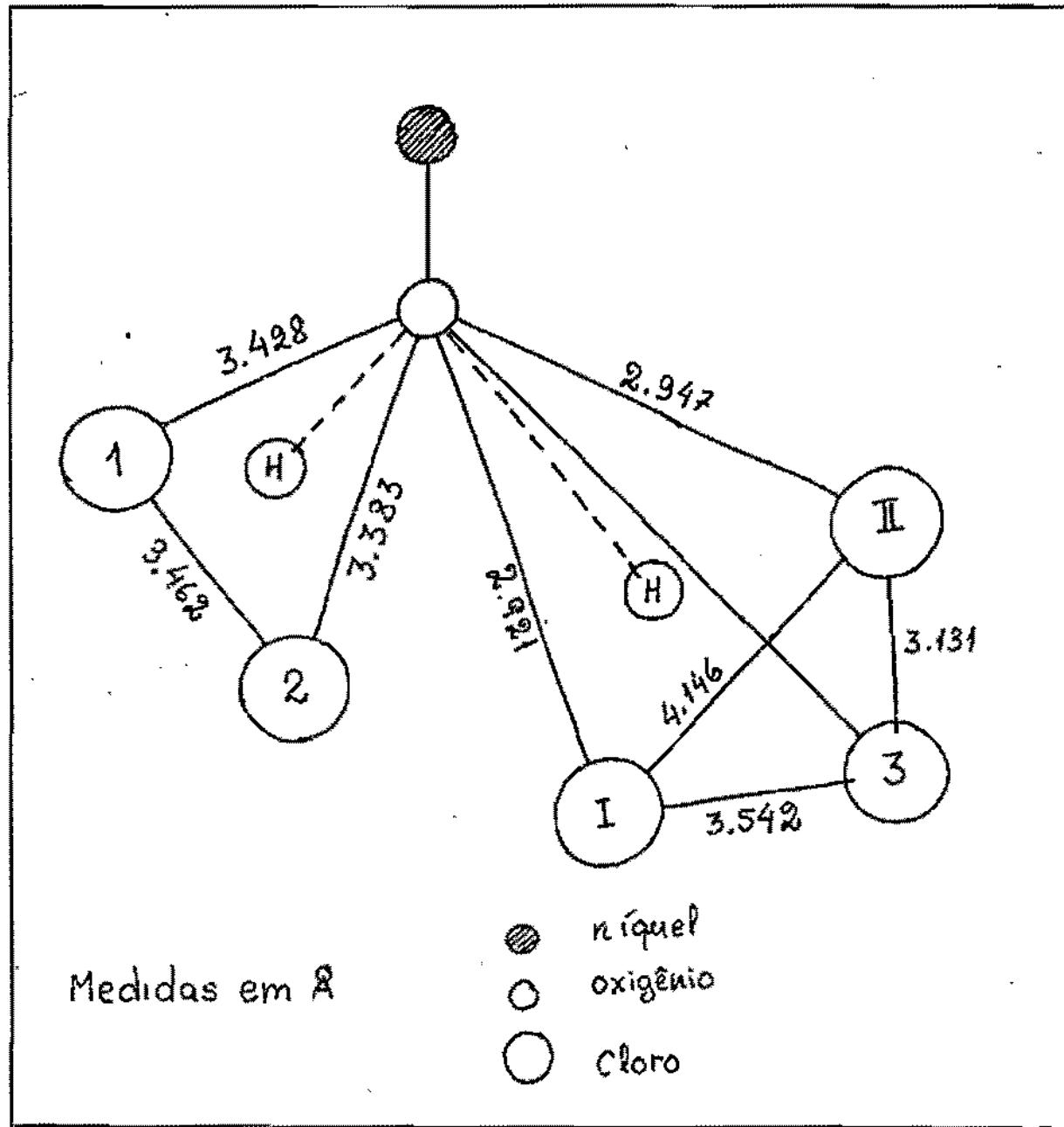


Figura.03 Desenho esquemático, dos sítios mais prováveis para se encontrar os átomos de hidrogênio que formam as pontes de hidrogênio que ligam as cadeias lineares adjacentes.

vando em conta que o cristal apresentou um comportamento de condutor unidimensional segundo o eixo cristalográfico \vec{b} , podemos estimar que o cristal forma cadeias lineares de ponte dupla, de acordo com Stucky e col. (1977). Segundo dados experimentais a distância Ni-Ni é de 3.4429 \AA e para a família de cristais dotados de cadeias lineares as distâncias variam entre 2.50 a 4.36 \AA , dependendo do metal de transição envolvido.

As pontes duplas de $\text{M}-\text{Cl}$, provavelmente sofrem hibridização para formar bandas $\sigma_b + \pi$ para o orbital $3d^8$. Essa hibridização é necessária para justificar a condução elétrica linear que aparece no cristal.

O desenho esquemático da figura 09 mostra as cadeias lineares e os seus respectivos orbitais moleculares.

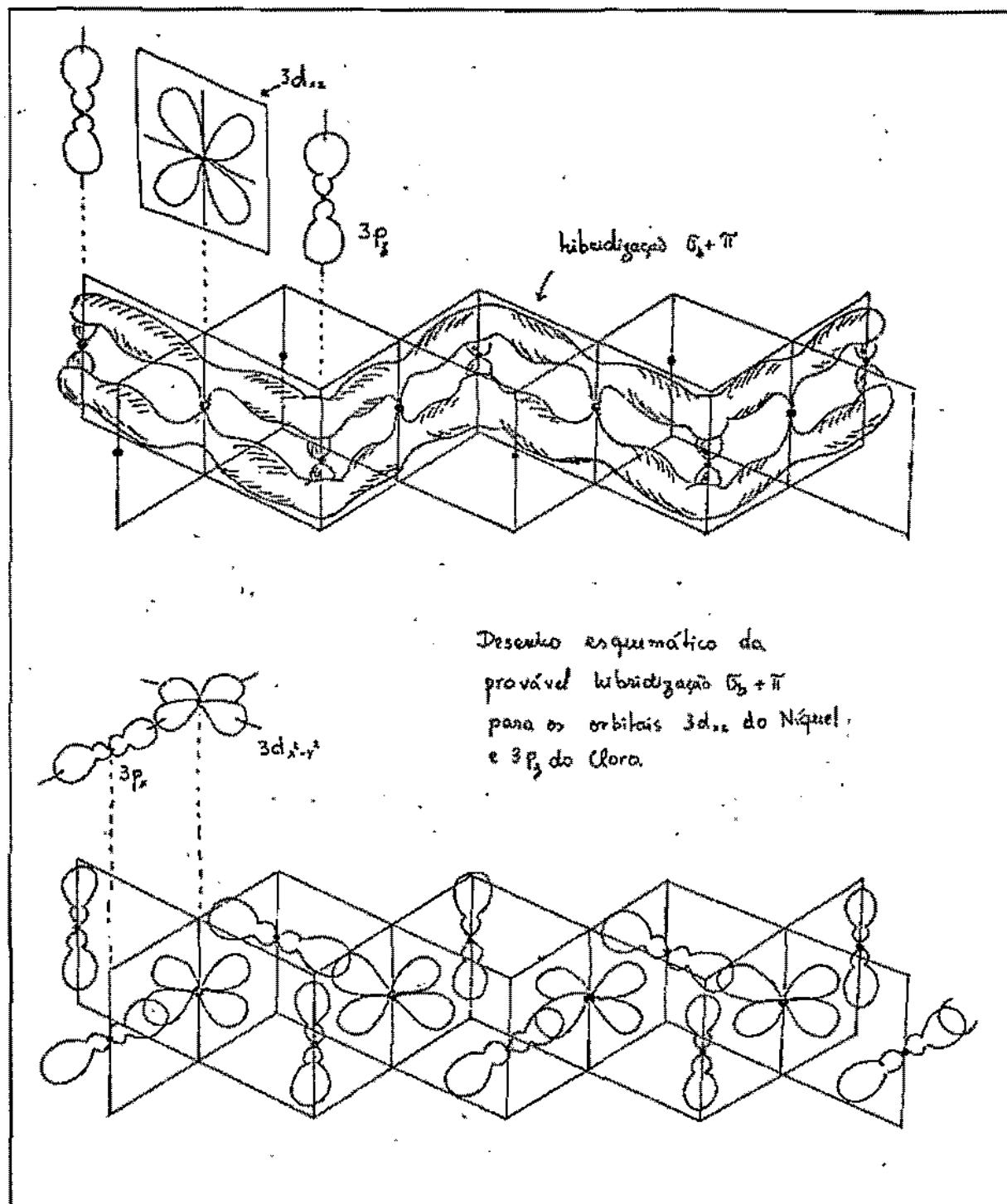


Figura.09 Desenho esquemático das cadeias lineares com os seus respectivos orbitais moleculares.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cristais aparecem nas mudanças de estado, ou seja, quando uma substância passa de uma fase para outra. No nosso caso utilizamos o processo de cristalização por solução. Este processo consiste [em se dissolver a substância que se quer cristalizar em um solvente, no nosso caso a água, em tal proporção que se obtenha uma solução cuja concentração se encontre na zona meta-estável para uma determinada temperatura. A temperatura é mantida constante e a queda de concentração se dá através de uma evaporação lenta do solvente. Mantidas estas condições, pode ocorrer a formação de núcleos primários ou gérmenes devido à flutuação térmica na solução. O gérmen cristalino é um cristal microscópico que se encontra em completo equilíbrio com a solução supersaturada.

A formação da interface de separação entre as duas fases de temperatura, pressão e número de moles das substâncias que constituem as fases, estão ligadas a uma perda de e-

nergia. Esta perda é compensada pelo trabalho de formação da superfície divisória, através da tensão superficial.

Como a velocidade de crescimento das diferentes faces de um mesmo cristal não é a mesma, então as mesmas têm diferentes tensões superficiais.

A forma de equilíbrio de um cristal é tal que para um dado volume do mesmo, corresponde um mínimo de energia superficial necessária para produzi-lo.

Segundo Gibbs, durante o crescimento, o cristal tende a tomar uma forma equilibrada. Para que o cristal possa adquirir uma forma mais estável, ou seja, aquela que denominamos de equilíbrio, torna-se necessário desequilibrá-lo repetidas vezes ministrando-lhe pequenas quantidades de energia em forma de calor. Desta forma, se oferece a possibilidade de devolver, num resfriamento posterior, a quantidade de energia que pode ser desprender nas condições dadas.

As vezes, esse fornecimento de energia por agitação térmica é insuficiente para desequilibrar o cristal. Assim torna-se necessário adicionar uma substância catalizadora à solução, que embora não participe na formação do cristal, produza área de superfície e forneça esta energia faltante e favoreça o crescimento do cristal.

Para a obtenção de microcristais de Clorato de Niquel (II) Dihidratado, partimos de uma solução aquosa de Clorato de Níquel(II) Hexahidratado e de Clorato de Lítio numa razão molar de 3:1 ; o Clorato de Lítio foi usado como catalizador.

A solução foi mantida num banho termostático numa

temperatura de $(70.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, que descrevemos adiante.

Obtivemos assim monocrstais, na forma de pequenas agulhas, com tamanho aproximado de $1 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$, com intenso brilho metálico na cor amarela esverdeada. Estes cristais são bastante higroscópicos e muito frágeis na direção perpendicular às agulhas, o que dificulta a sua manipulação.

Segundo o trabalho de Swuste e col.(1977), o seu eixo facil de crescimento, ou seja, ao longo das agulhas é o eixo cristalográfico \bar{b} da rede cristalina.

1. BANHO TERMOSTÁTICO PARA O CRESCIMENTO DE CRISTRIS

Como a variação da temperatura influí consideravelmente no grau de solubilidade da substância, a cristalização deve ser realizada em termostatos, ou seja, aparelhos que mantém automaticamente constante uma determinada temperatura.

No nosso trabalho utilizamos um termostato adaptado segundo o esquema de Shubnikov (Flint,1965). O desenho esquemático do sistema de crescimento dos cristais pode ser observado na figura 10. O sistema é dotado de um sistema isolado, no qual mantivemos um banho isotérmico, de um circulador de água, de um aquecedor de resistência elétrica, de um sistema de compensação da água evaporada, cujo abastecimento ocorre através de um reservatório extra de água, de um termômetro para a medida de

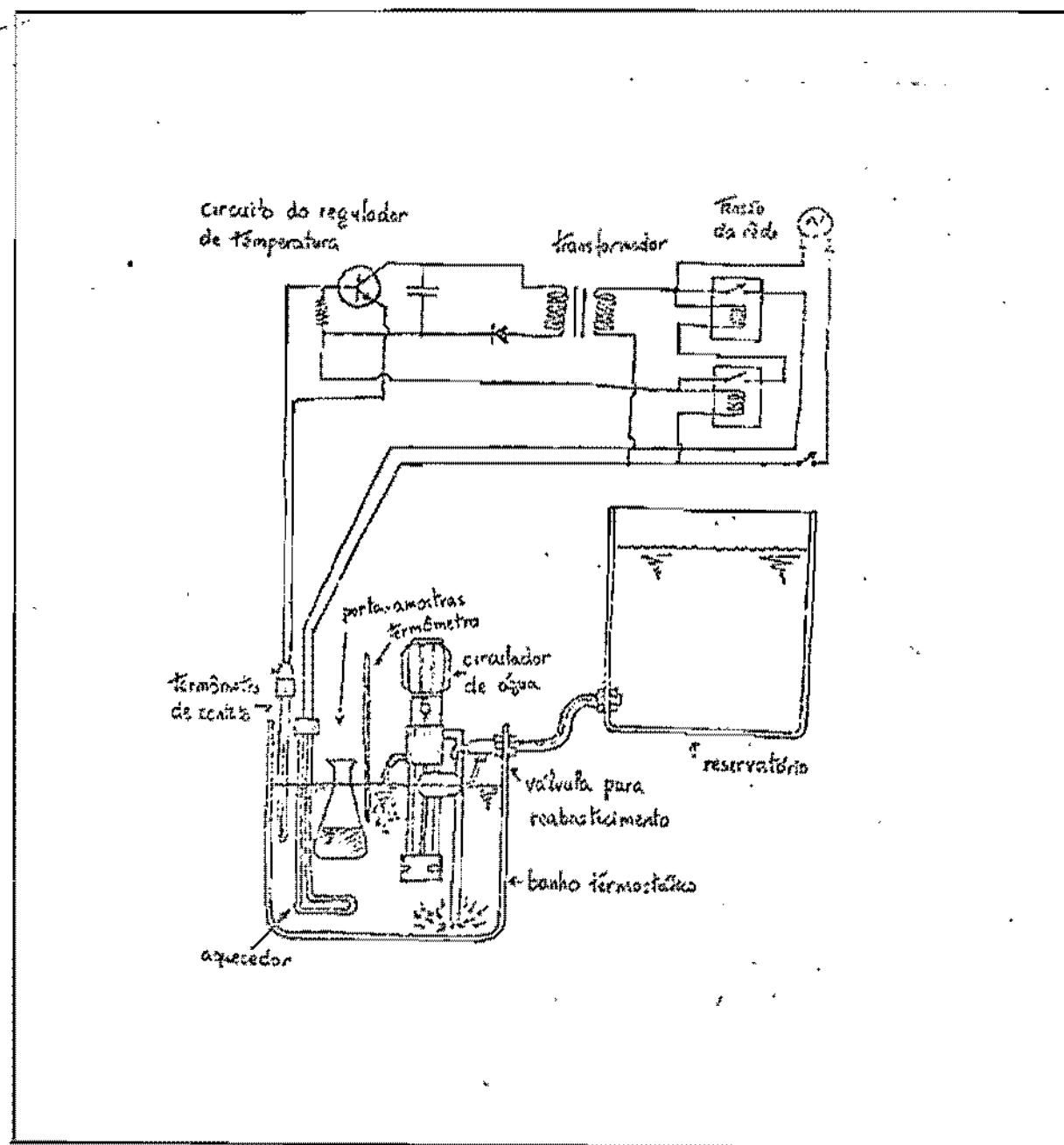


Figura.10 Desenho esquemático de um sistema de crescimento de cristais por solução aquosa.

temperatura do banho e de um termômetro de contato ligado a um controlador de temperatura. A solução da substância a ser cristalizada está contida num erlenmayer, que é imerso no banho termostático, e pode ser observada por meio de uma iluminação externa. O controle de evaporação do solvente pode ser feito regulando-se a abertura da boca do erlenmayer através de uma folha de plástico.

2. CAIXA DE LUVAS A PROVA DE UMIDADE

Como os nossos cristais são altamente higroscópicos, construimos uma caixa de luvas a prova de umidade para possibilitar a manipulação das amostras cristalinas sem que elas se deteriorassem. Para desumidificar o interior da caixa de luvas, fizemos circular o ar num circuito fechado, através de uma ventoinha, obrigando o fluxo de ar passar por uma substância absorvedora de umidade. A substância utilizada foi a alumina com silica-gel, onde a silica-gel foi utilizada como indicadora da umidade da alumina. Desumidificada a caixa, esta pode ser lacrada através de válvulas.

O esquema da caixa de luvas pode ser observado na figura 11. A desumidificação, até 20% da umidade relativa, leva aproximadamente 30 minutos se a alumina não tiver sido ainda utilizada, enquanto que na sua reutilização, o tempo aumenta um pouco mais.

Utilizamos também com sucesso uma outra caixa de lu-

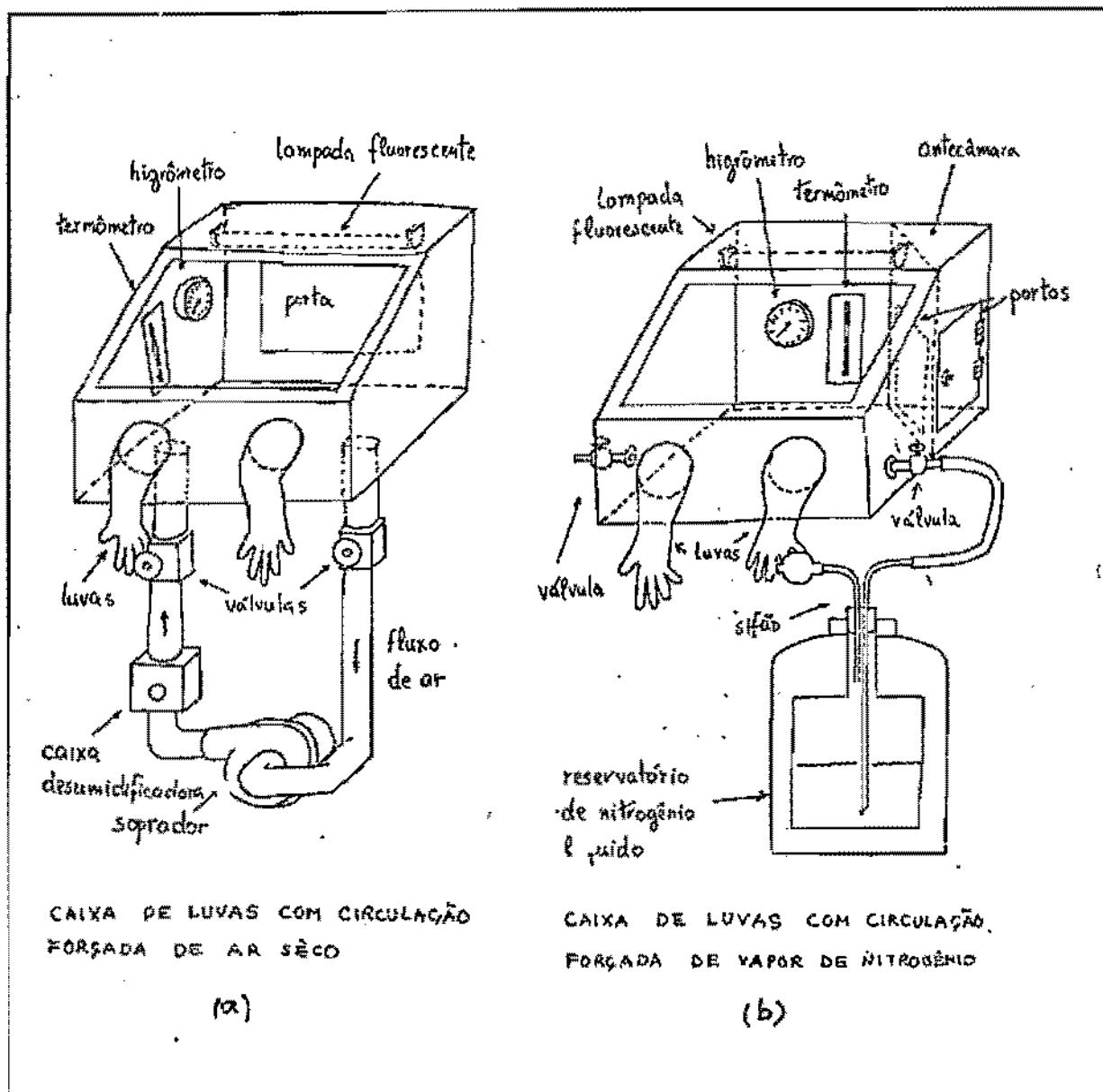


Figura.11 Desenho esquemático de caixa de luvas a prova de umidade. Podemos ver os dois sistemas: (a) caixa de luvas com circulação forçada de ar seco, e (b) caixa de luvas com circulação forçada de vapor de nitrogênio.

vas com circulações forçada de nitrogênio gaseoso proveniente da evaporação de nitrogênio líquido contido em reservatório Dewar.

3. CUIDADOS NO MANUSEIO DOS CRYSTALS

Uma vez obtidos os cristais, eles devem sofrer um processo de secagem guardando-os em recipientes fechados contendo sílica-gel. A sua manipulação deve ser feita sempre na caixa de luvas. Deve-se, sempre que possível, evitar tensões no cristal pois ele é extremamente frágil e se parte com facilidade.

Utilizamos estes cuidados na montagem de todos as porta-amostras, bem como para todos os sistemas de medidas.

Observamos também que é extremamente crítico o fato do cristal possuir impurezas ou deslocações devido a sua natureza unidimensional. As deslocações são facilmente formadas ao se tensionar o cristal, enquanto que as impurezas podem ser removidas, pelo menos da superfície do cristal, através de uma lavagem com líquidos nos quais o cristal é insolúvel. Usamos acetona para esta operação.

RESONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Como o cristal Cloreto de Níquel (II) dihidratado possui na sua estrutura cristalina um metal de transição, que é o Níquel (II), foi possível obter o espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica, numa ampla faixa de temperaturas (113 a 300 K). As medidas de RPE se apresentaram na forma de uma linha espectral única para os íons Níquel(II), sugerindo uma forte interação de exchange que modula o sinal de RPE numa linha única. Foi observada uma transição de fase, através de um alongamento brusco da linha espectral, ao se atingir a temperatura de 220 K no esfriamento e um estreitamento em 200 K no processo de aquecimento (Juraítis e col., 1983). No presente trabalho, examinamos o espectro a partir de 300 K até 400 K, para verificar a existência de alguma outra transição de fase acima da temperatura ambiente.

1. MONTAGEM EXPERIMENTAL

O espectro de RPE do cristal foi obtido por um Espectrômetro da JEOL modelo < JES-PE-SX > operando na banda X numa frequência de 9.295 GHz. Utilizamos um acessório de obtenção e controle de altas temperaturas da JEOL modelo < JES-UCT-2ZX > operando com fluxo de ar quente. Para melhorar a precisão das medidas de temperatura, utilizamos um termopar de Cobre-Constantan junto à amostra cristalina, como se pode observar no desenho esquemático da Figura 12.

O cristal foi montado na extremidade de um tubo capilar de quartzo, colando-o sobre o termopar; em seguida foi introduzido num tubo porta amostra de quartzo e vedado para evitar a deterioração da amostra, por absorção de água do meio ambiente.

2. MÉTODO DE MEDIDA

Uma vez obtido o espectro no registrador X-Y onde, X é o campo magnético e Y é a derivada da intensidade espectral em relação ao campo magnético, podemos obter os seguintes dados:

- (1) Fator espetroscópico (g)
- (2) Intensidade da Potência Absorvida (I)
- (3) Largura da linha (ΔH)
- (4) Forma de linha

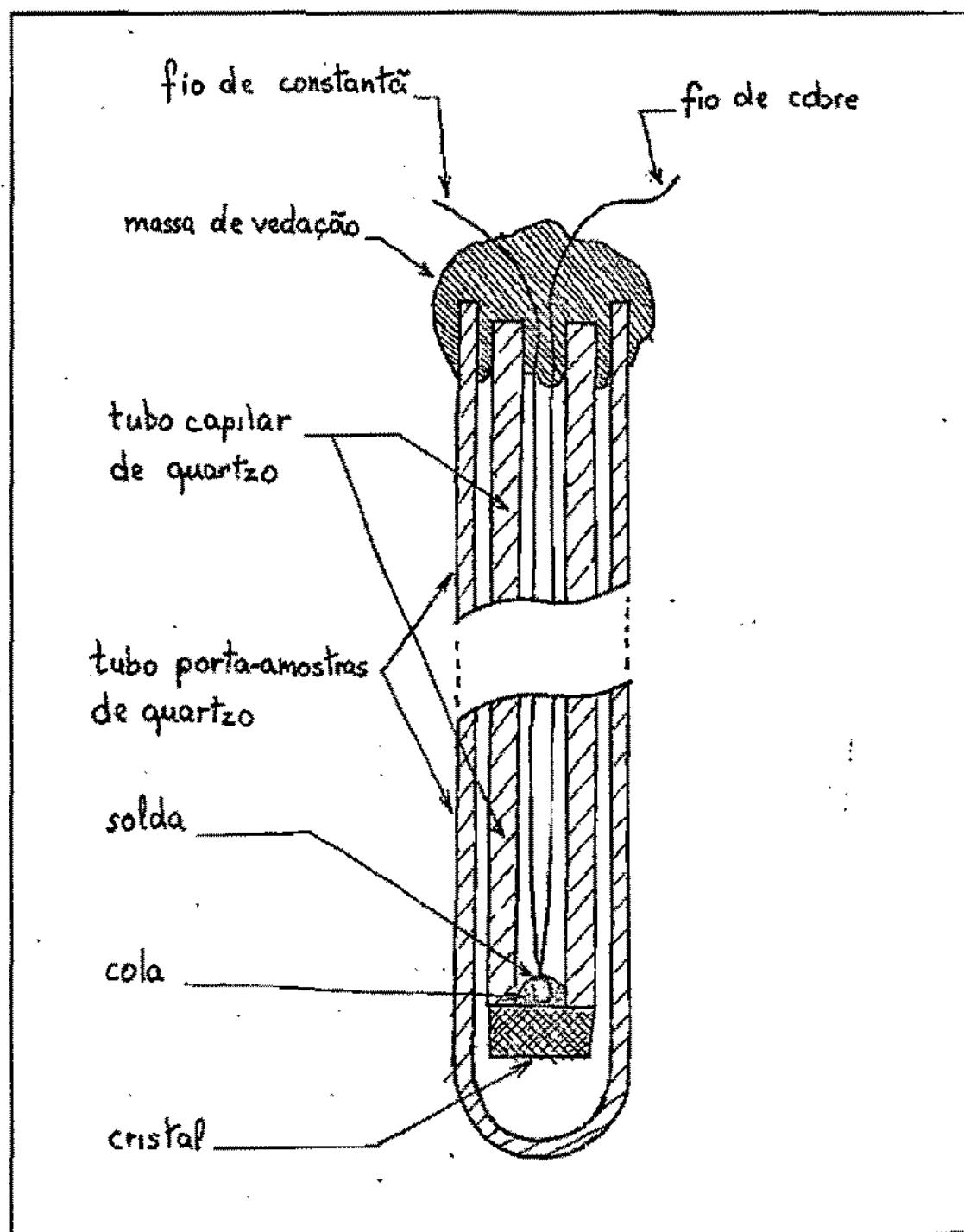


Figura.12 Desenho esquemático da montagem do cristal no tubo de quartzo de porta-amostras de RPE.

Através da comparação direta das curvas de intensidade e da derivada da intensidade em relação ao campo, podemos obter uma relação simples da forma:

$$\text{Lorentziana: } \Delta H = (2/\sqrt{3}) \Delta H_{1/2}$$

$$\text{Gaussiana: } \Delta H = \sqrt{(2/\ln 2)} \Delta H_{1/2}$$

onde $\Delta H_{1/2}$ é a largura da meia altura da curva de intensidade de potência e ΔH é a distância entre os picos da derivada da potência em relação ao campo magnético.

3. RESULTADOS OBTIDOS

O espectro de RFE do cristal de Cloreto de Níquel(II) Dihidratado se apresenta em todas as temperaturas como uma linha única. A partir destes espectros obtivemos os valores de H_0 e ΔH , Intensidade e Conformação, esfriando e esquentando a amostra. Podemos observar, um destes espectros na figura 13.

Para encontrar o fator espectroscópico g , usamos a seguinte relação:

$$g = h \cdot \gamma / \beta \cdot H_0$$

onde H_0 corresponde ao valor do campo magnético no pico da curva da absorção, γ é a frequência do gerador Klystron de micro-

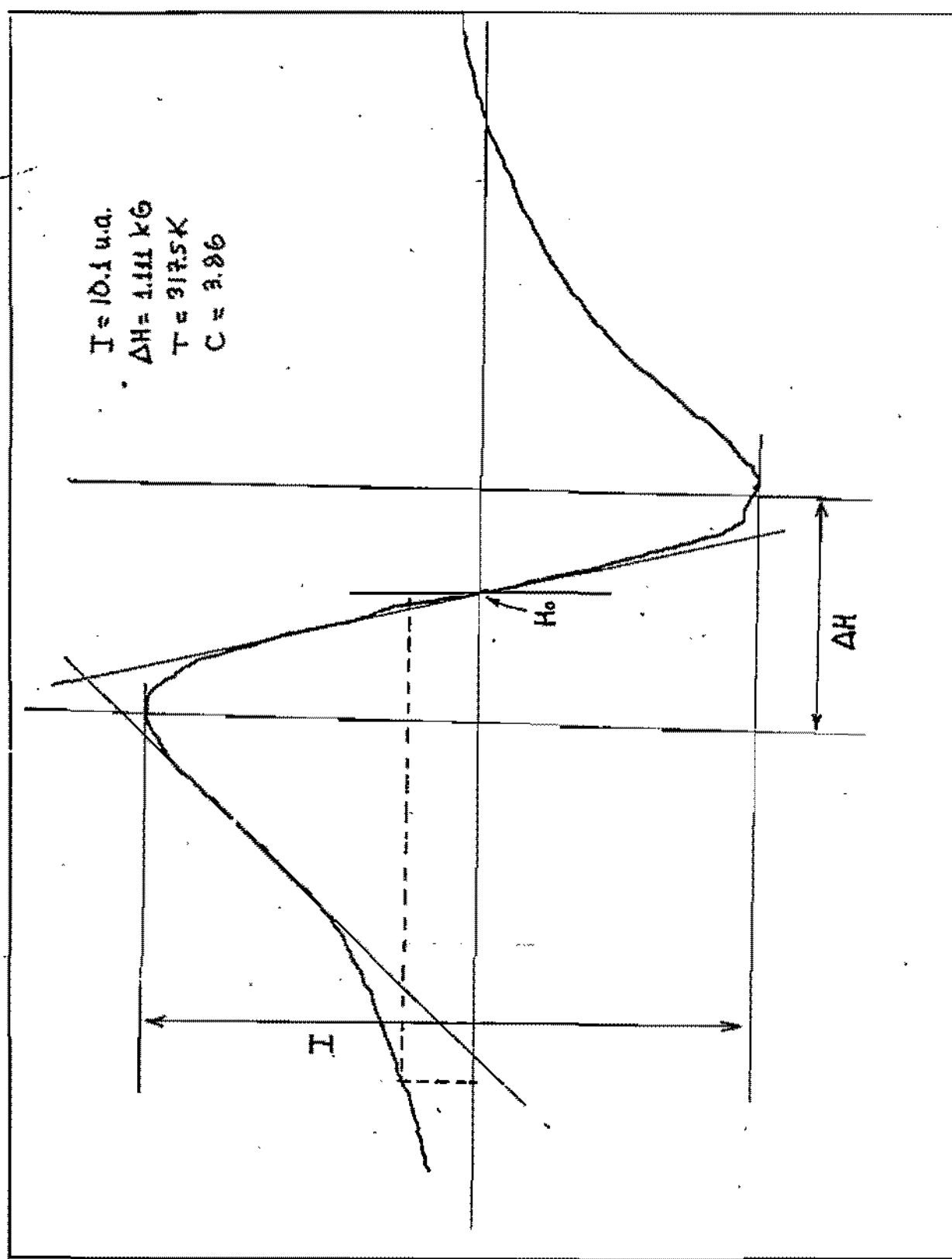


Figura.13 Exemplo de uma linha do espetro de RPE para o cristal de cloreto de níquel (II) dihidratado.

ondas, \hbar é a constante de Planck e β é o magneton de Bohr.

Os valores experimentais encontrados foram:

$$\gamma = 9.070 \text{ GHz}$$

$$H_0 = (2904 \pm 20) \text{ Gauss}$$

Então o fator espectroscópico é de:

$$g = 2.23 \pm 0.02$$

Este valor coincide com o valor encontrado por Swuste e col. (1977), através de medidas de susceptibilidade magnética.

Os gráficos da figura 14 mostram que pela conformação em função da temperatura, usando o critério de Alger (1968), a linha é lorentziana, exceto nos pontos próximos da transição fase. Podemos ver também que a intensidade e a largura de linha sofrem uma mudança brusca na temperatura de transição.

Pudemos também observar que a dependência da largura de linha com a temperatura antes e depois da transição obedece a regras:

$$\Delta H = A + B \cdot T^2$$

onde, obtivemos os seguintes valores:

Esfriando a amostra:

$$\Delta H = 700 + 3.27 \times 10^{-3} \cdot T^2 \quad \text{para } T > T_c$$

$$\Delta H = 1200 + 1.00 \times 10^{-2} \cdot T^2 \quad \text{para } T < T_c$$

Aquecendo a amostra:

$$\Delta H = 700 + 3.82 \times 10^{-3} \cdot T^2 \quad \text{para } T > T_c$$

$$\Delta H = 1200 + 1.00 \times 10^{-2} \cdot T^2 \quad \text{para } T < T_c$$

Onde, ΔH é dado em Gauss e T em Kelvin.

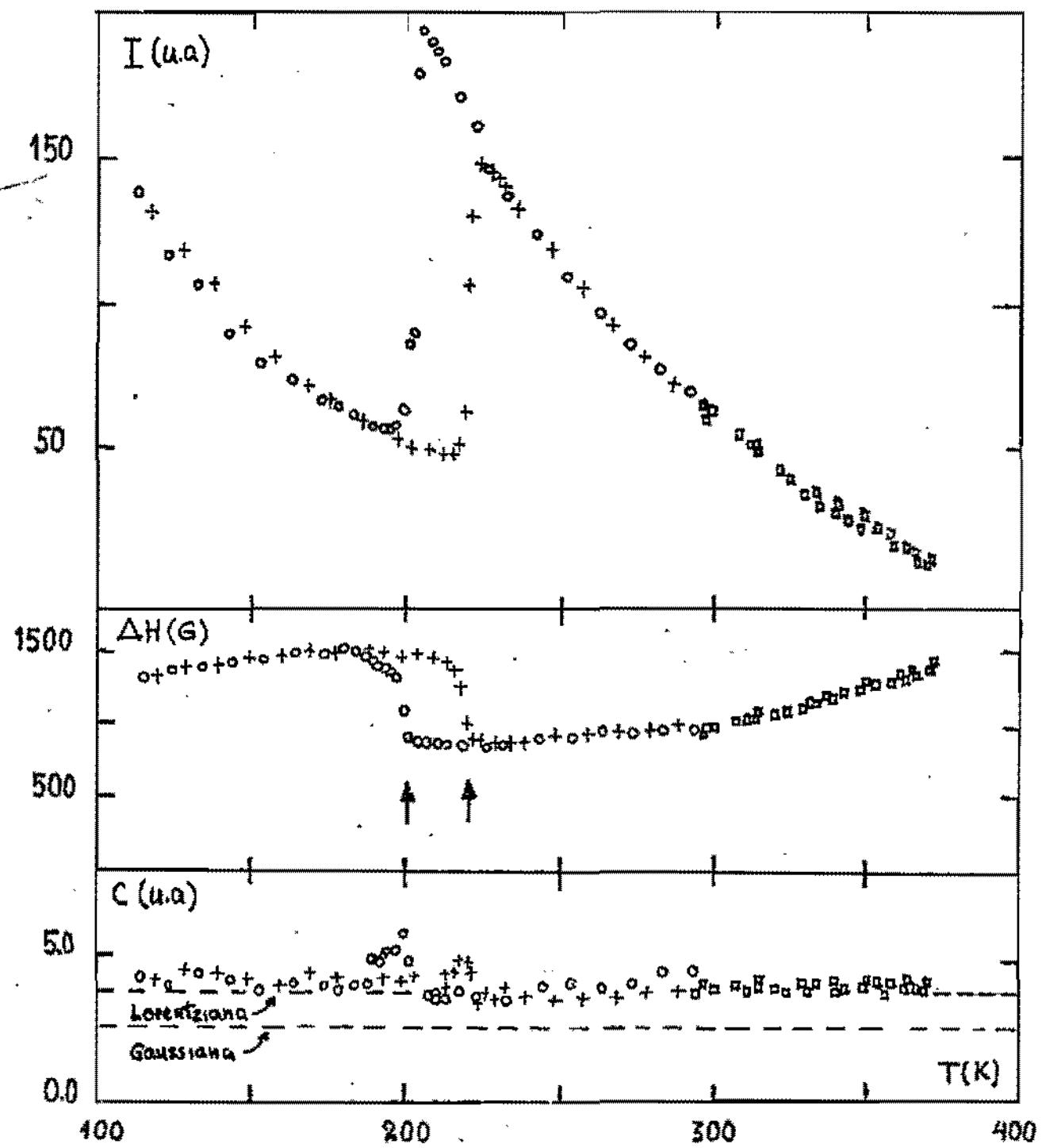


Figura.14 Gráficos dos resultados experimentais obtidos para o cristal de cloreto de níquel (II) dihidratado, (a) Intensidade, (b) Largura de linha espectral e (c) Conformação da linha em função da temperatura.

EXPANSÃO TÉRMICA

Existem, vários métodos absolutos (Graham e col, 1972) para medir a expansividade linear dos sólidos: análise de difração de raios-X; franjas de interferência da luz; variação da capacidade elétrica e variação da intensidade luminosa. Também pode-se medir a dilatação dos corpos de maneira indireta, pelo método de dilatação térmica diferencial. Este método utiliza um líquido padrão, de dilatação volumétrica conhecida, de modo que a dilatação da amostra se obtém de maneira indireta, através da diferença entre os resultados da medida da amostra mais o líquido e do próprio líquido. Embora o processo seja muito simples, exige um perfeito dimensionamento na escolha das substâncias utilizadas como referência, bem como da própria montagem experimental. A grande vantagem desse método reside no fato de que ele permite a medida da expansão volumétrica total e não necessita do conhecimento da forma geométrica da amostra, ou seja, tanto pode ser utilizado um cristal único como vários deles, que o resultado será sempre o mesmo. O método experimental empregado, no presente trabalho, se baseou no trabalho de

Thomas e col. (1952), com ligeiras modificações.

O cristal em estudo, $\text{NiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta dificuldades na utilização dos métodos absolutos acima citados: as amostras são de dimensões reduzidas, extremamente higroscópicas e muito frágeis, assim sendo, são muito fragéis a tração e compressão mecânicas. Dessa maneira o método de dilatação térmica diferencial é a escolha mais viável para o nosso caso. Este processo, permitiu obter a curva de dilatação térmica volumétrica e caracterizar a região de transição de fase estrutural.

Utilizamos vários cristais com um volume suficiente para obter uma boa precisão da variação volumétrica. Testamos vários líquidos de referência até chegarmos a conclusão de ser o álcool isopropílico o que dá melhor resultado.

1. MÉTODO EXPERIMENTAL

O método se baseia na obtenção da expansão volumétrica em relação a temperatura. Seja:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta T}$$

então para um sistema (cristal + líquido), o volume total da amostra será:

$$V = V_l + V_c$$

uma pequena variação na temperatura do sistema implica numa va-

variação do volume, ou seja:

$$\frac{\delta V}{\delta T} = \frac{\delta V_l}{\delta T} + \frac{\delta V_c}{\delta T}$$

Dividindo esta relação pelo volume total encontramos a expansividade do sistema:

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta T} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V_l}{\delta T} + \frac{\delta V_c}{\delta T} \right) \\ &= \frac{V_l}{V} \left(\frac{1}{V_l} \frac{\delta V_l}{\delta T} \right) + \frac{V_c}{V} \left(\frac{1}{V_c} \frac{\delta V_c}{\delta T} \right)\end{aligned}$$

resultando então que a relação entre as expansividades será:

$$\beta = \frac{V_l}{V} \beta_l + \frac{V_c}{V} \beta_c$$

Assim sendo, o coeficiente de expansão térmica do cristal será dado por:

$$\begin{aligned}\beta_c &= \frac{V}{V_c} \beta - \frac{V_l}{V_c} \beta_l \\ &= \frac{1}{V_c} (V \cdot \beta - V_l \cdot \beta_l) \\ &= \frac{1}{V_c} \left(\frac{\delta V}{\delta T} - \frac{\delta V_l}{\delta T} \right)\end{aligned}$$

e dessa forma obtemos a expressão operacional:

$$\beta_c = \frac{1}{V_c} \frac{\partial}{\partial T} (V - V_l)$$

Se conhecermos a variação do volume do sistema cristal mais líquido e o volume do líquido em função da temperatura, podemos encontrar o coeficiente de expansão térmica do cristal.

Na montagem experimental utilizamos um porta-amostras de quartzo de volume aferido ligado a um tubo capilar aferido. A união entre eles é feita por uma junta de latão de modo a formar um corpo único, como se pode ver na figura 15.

Coloca-se a amostra cristalina no tubo de quartzo e preenche-se com um líquido de referência adequado (neste caso álcool isopropílico). A junta de latão é dotada de um orifício através do qual é introduzido um termopar de cobre-constantan sendo que este orifício é lacrado posteriormente com araldite. O termopar tem um comprimento suficiente para que a sua ponta repouse sobre o cristal, permitindo com isso determinar a temperatura em que se encontra o cristal e o líquido que o circunda. A junta de acoplamento é dotada de rosca e a sua vedação é feita através de um "O" ring, permitindo assim um acesso à amostra no tubo de quartzo. Tanto o tubo de quartzo, quanto o capilar são colados nas respectivas peças de acoplamento com araldite.

Aquecendo-se ou resfriando-se lentamente podemos obter a dilatação volumétrica relativa ao sistema através da leitura da altura do menisco do líquido no tubo capilar por meio de uma escala.

A altura do menisco é lida utilizando-se uma lupa telescópica de um catetômetro graduada em 0.1mm e com precisão de leitura de 0.05mm.

A variação da temperatura é acompanhada através de um registrador potenciométrico, que além de permitir a leitura da temperatura, fornece a indicação do processo quasi-estático. O

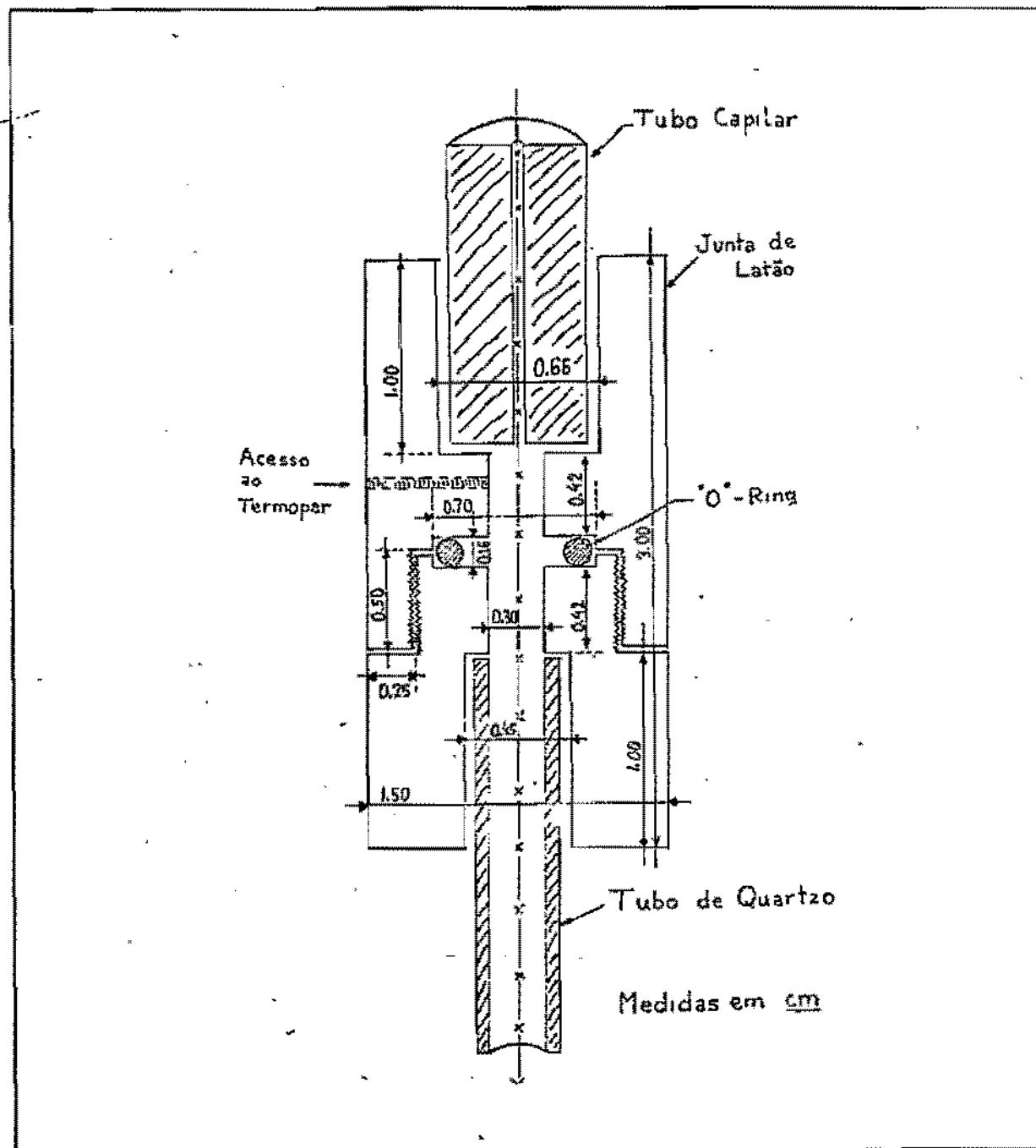


Figura.15 Desenho esquemático da junta de vedação entre o tubo porta-amostras e o tubo capilar do sistema dilatométrico.

termopar tem uma referência no gelo fundente.

Para aquecer ou resfriar o sistema porta-amostras, utilizou-se um gradiente térmico de temperaturas de um Dewar parcialmente preenchido com nitrogênio líquido. A temperatura adequada foi obtida aproximando-se ou afastando-se o sistema da superfície do nitrogênio líquido. O sistema entra em equilíbrio em cerca de 15 minutos. Como o sistema é sensível a vibrações fixamos o tubo porta-amostras num suporte e movemos o frasco de Dewar para cima ou para baixo através de um macaco de precisão.

O desenho esquemático da montagem experimental pode ser visto na figura 16.

O gradiente de temperatura ao longo do eixo do frasco de Dewar, considerando-se desde a superfície do nitrogênio líquido até o gargalo do mesmo, mostrou ser linear em quase toda a sua extensão, como pode ser observado na figura 17. A taxa de evaporação do nitrogênio líquido também foi determinada durante um tempo equivalente ao da experiência, resultando ser suficientemente lenta para não influir no equilíbrio térmico do sistema de porta-amostras, como se pode observar na figura 18. Assim, movendo-se o sistema porta-amostras ao longo de posições sucessivas no eixo do frasco de Dewar, podemos obter temperaturas quasi-estáveis para o sistema.

O resfriamento do sistema porta-amostras não ocorre de uma maneira única, mas de uma maneira gradual, acompanhando o gradiente de temperaturas ao longo do frasco de Dewar. Embora a região onde se encontra a amostra fique numa temperatura fra-

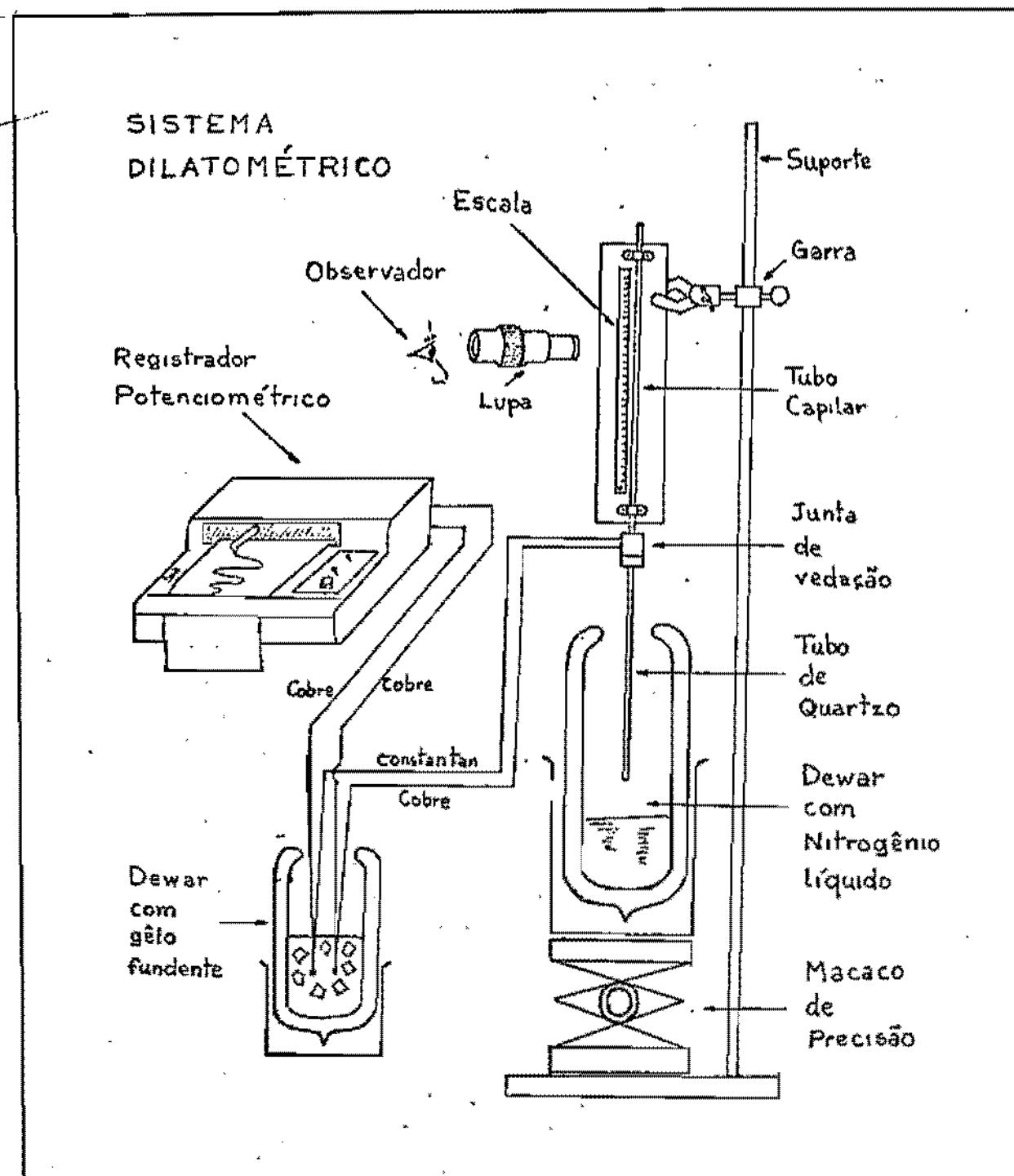


Figura.16 Desenho esquemático da montagem experimental do sistema dilatométrico.

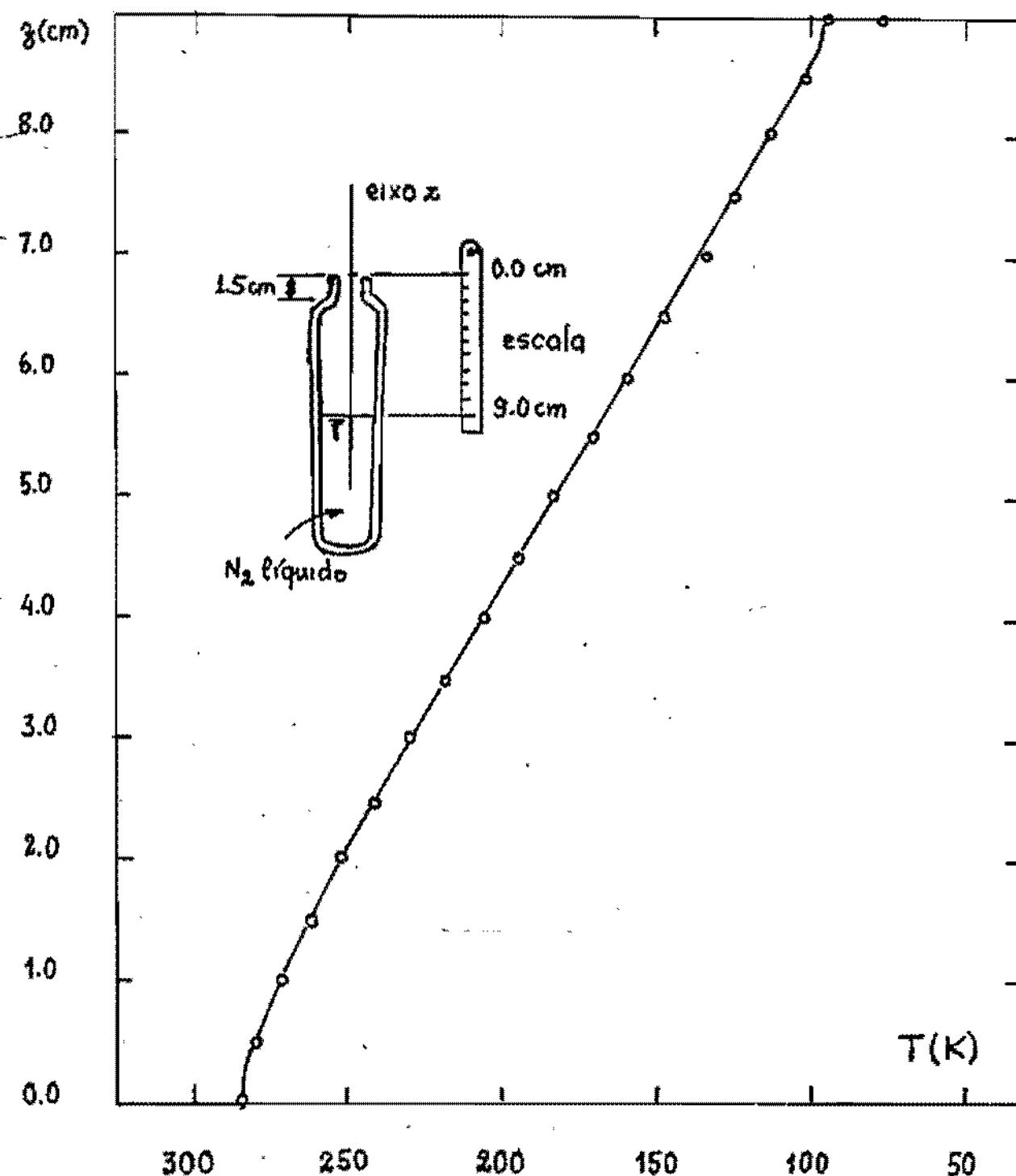


Figura.17 Gráfico do gradiente de temperaturas ao longo do eixo de um dewar aberto, parcialmente preenchido com nitrogênio líquido.

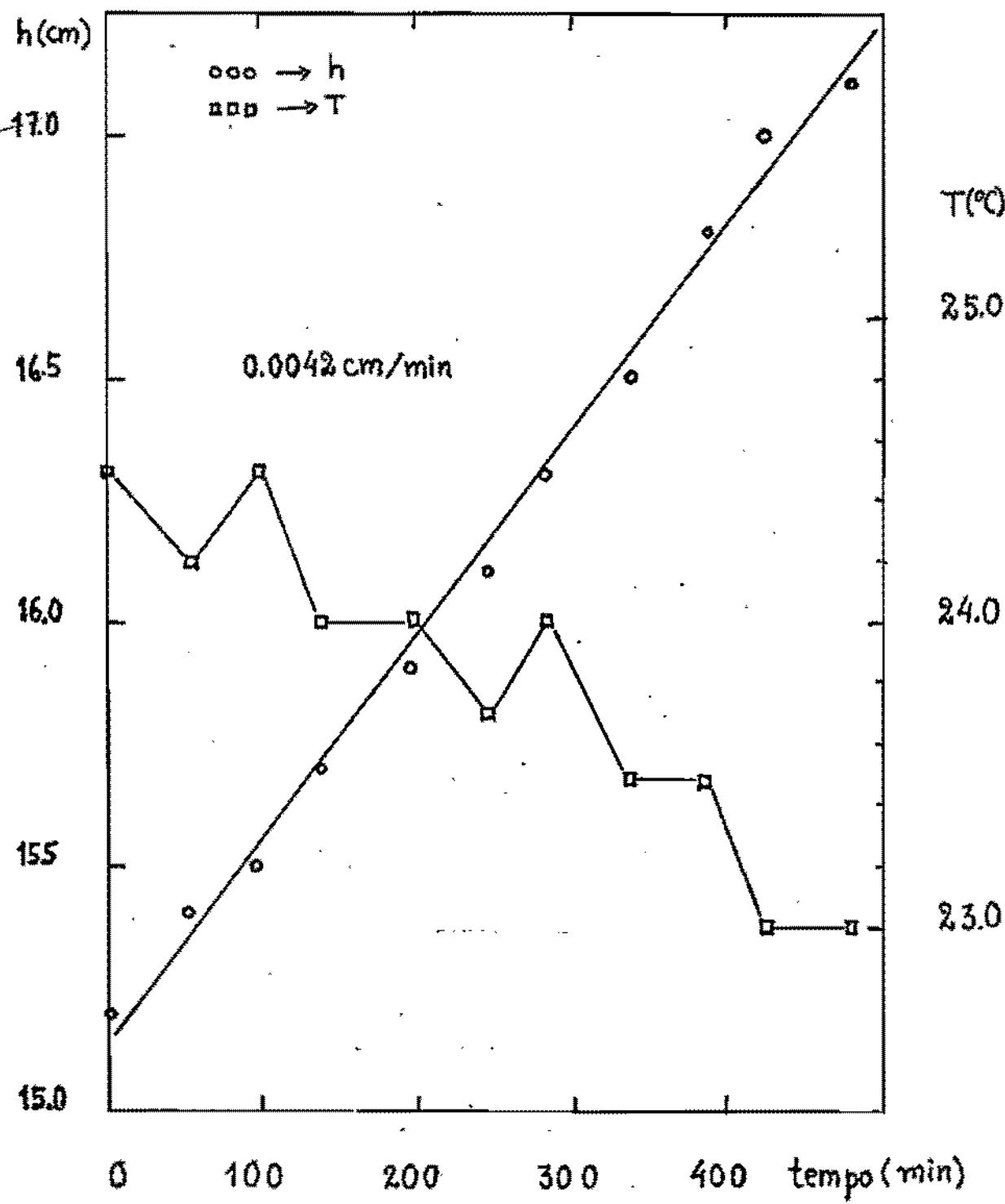


Figura.18 Gráfico da taxa de evaporação do nitrogênio líquido no dewar aberto e a variação da temperatura ambiente

ticamente uniforme, e como nos interessa apenas a diferença da variação volumétrica, este aspecto não interfere no resultado final das medidas.

Não aparece nenhum problema de convecção no processo de resfriamento, porém, no processo de aquecimento os saltos de temperatura não devem ser muito bruscos pois pode alterar os resultados pelo aparecimento de correntes de convecção.

A escolha do líquido de referência baseia-se nas seguintes condições:

- (i) O líquido deve ter um baixo ponto de solidificação de maneira que possa ser coberta uma maior faixa de temperaturas. No caso deve abranger a região de transição de fase.
- (ii) O líquido deve ter uma pressão de vapor suficientemente baixa para que a evaporação possa ser controlada e não interfira em demasia na obtenção das medidas.
- (iii) O líquido deve ser inerte em relação a composição do cristal; não deve alterar as suas propriedades físicas e químicas, bem como não deve dissolver a amostra.

Assim sendo, o líquido de referência escolhido foi o álcool isopropílico, por satisfazer as condições acima descritas. O único controle necessário deste líquido foi o da sua evaporação.

Considerando-se que o contato do líquido com o ar se dá na extremidade superior do tubo capilar e que, portanto, a sua temperatura é a ambiente, podemos constatar que a sua taxa de evaporação será constante ao longo do tempo, como de fato pode-se observar na figura 19. A taxa de evaporação foi medida em termos da variação da altura do menisco em relação ao tempo.

A escolha do tubo capilar adequado, baseou-se no fato de que o diâmetro fosse o menor possível, mas que a tensão superficial do líquido não interferisse demasiadamente na obtenção das medidas, além de que as irregularidades do seu diâmetro estivessem dentro das flutuações do erro experimental. O tubo capilar escolhido foi de 50 cm de comprimento por 1.8 mm de diâmetro. Por sua vez, o menisco apresentou uma superfície aproximadamente esférica, com um raio de 1 mm. O tubo de quartzo, que serviu de porta-amostras, tinha as seguintes medidas: 25 cm de comprimento por 4 mm de diâmetro interno.

2. OBTENÇÃO DOS DADOS

Para se obter a curva de dilatação volumétrica, devemos inicialmente obter as seguintes medidas experimentais:

- (i) Curva de evaporação do líquido de referência.
- (ii) Curva de dilatação do líquido de referência, através dos pares de dados de temperatura e altura da coluna do capilar.

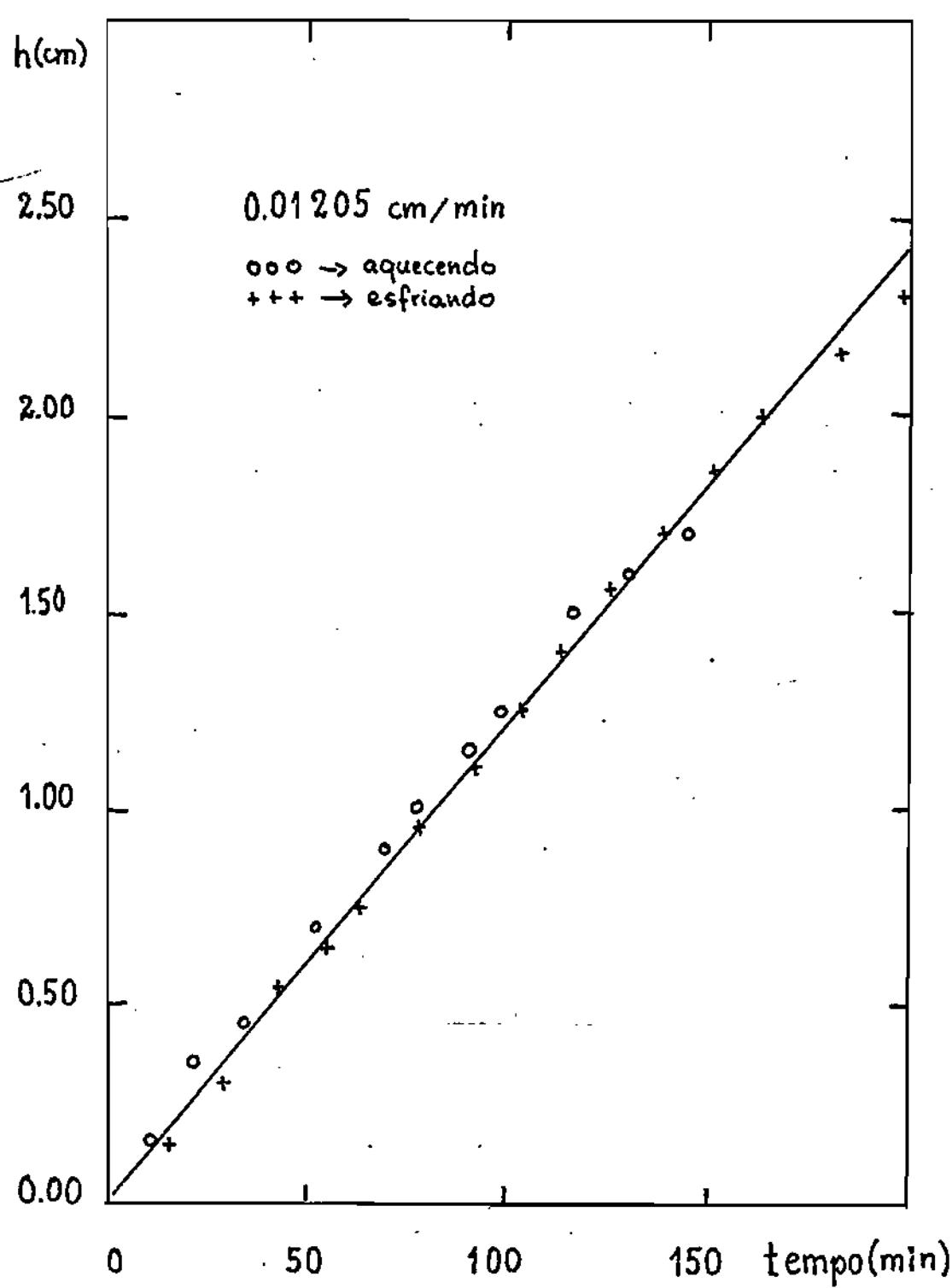


Figura.19 Gráfico da taxa de evaporação do álcool isopropílico no tubo capilar.

(iii) Curva de dilatação do líquido de referência mais a amostra, através dos pares de dados da temperatura e altura da coluna capilar.

A principal fonte de erros nessas medidas é a flutuação das condições de pressão e temperatura do ambiente circundante e que influem diretamente na evaporação do líquido de referência. Não foi possível controlar adequadamente a pressão ambiente e este fato pode ter contribuído nas discrepâncias dos resultados obtidos.

A determinação da evaporação do líquido de referência na coluna capilar é levemente alterada pela condução térmica do próprio líquido e pelas correntes de convecção que aparecem durante o aquecimento.

A curva de temperatura em função do tempo, obtida através do registrador potenciométrico, apresenta a forma esperada a partir da lei de resfriamento ou aquecimento de Newton:

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_f)$$

de modo que através dessa curva podemos controlar o processo termodinâmico de um modo quasi-estático, esperando-se que o sistema entre em equilíbrio térmico. Integrando a expressão acima, obtemos:

$$T = T_0 + (T_f - T_0)(1 - \exp(-kt))$$

onde, T_0 é a temperatura inicial, T_f é a temperatura final, t

é o tempo de resfriamento ou aquecimento de T_0 a T_f e k é uma constante de proporcionalidade que depende da geometria e natureza do sistema porta-amostras.

A figura 20, mostra as curvas de resfriamento, onde estão anotados os valores de T_0, T_f e t , que, associados a medida h do capilar, fornecem os dados necessários para a obtenção da curva dilatométrica.

Tomando-se os dados de uma curva específica e fazendo-se o ajuste dos mesmos para a lei acima citada, verificamos uma boa concordância. A curva experimental e a curva ajustada podem ser vistas na figura 21.

Para se calcular a dilatação a partir dos pontos experimentais deve-se primeiro descontar a evaporação. Descontada a evaporação obtemos a curva de dilatação do líquido de referência em relação à temperatura. Pode-se observar na figura 22 a curva de dilatação volumétrica do líquido de referência com e sem desconto da evaporação. Os pontos experimentais são ajustados numéricamente através de uma regressão linear para facilitar o uso posterior.

Na figura 23, podemos observar a curva de dilatação em condições semelhantes para o sistema líquido de referência mais cristal. Fazendo-se o desconto devido ao líquido temos a variação volumétrica devida ao cristal:

$$\Delta V_c = V_{c+1} - V_1$$

A curva obtida a partir desses dados, está na figura

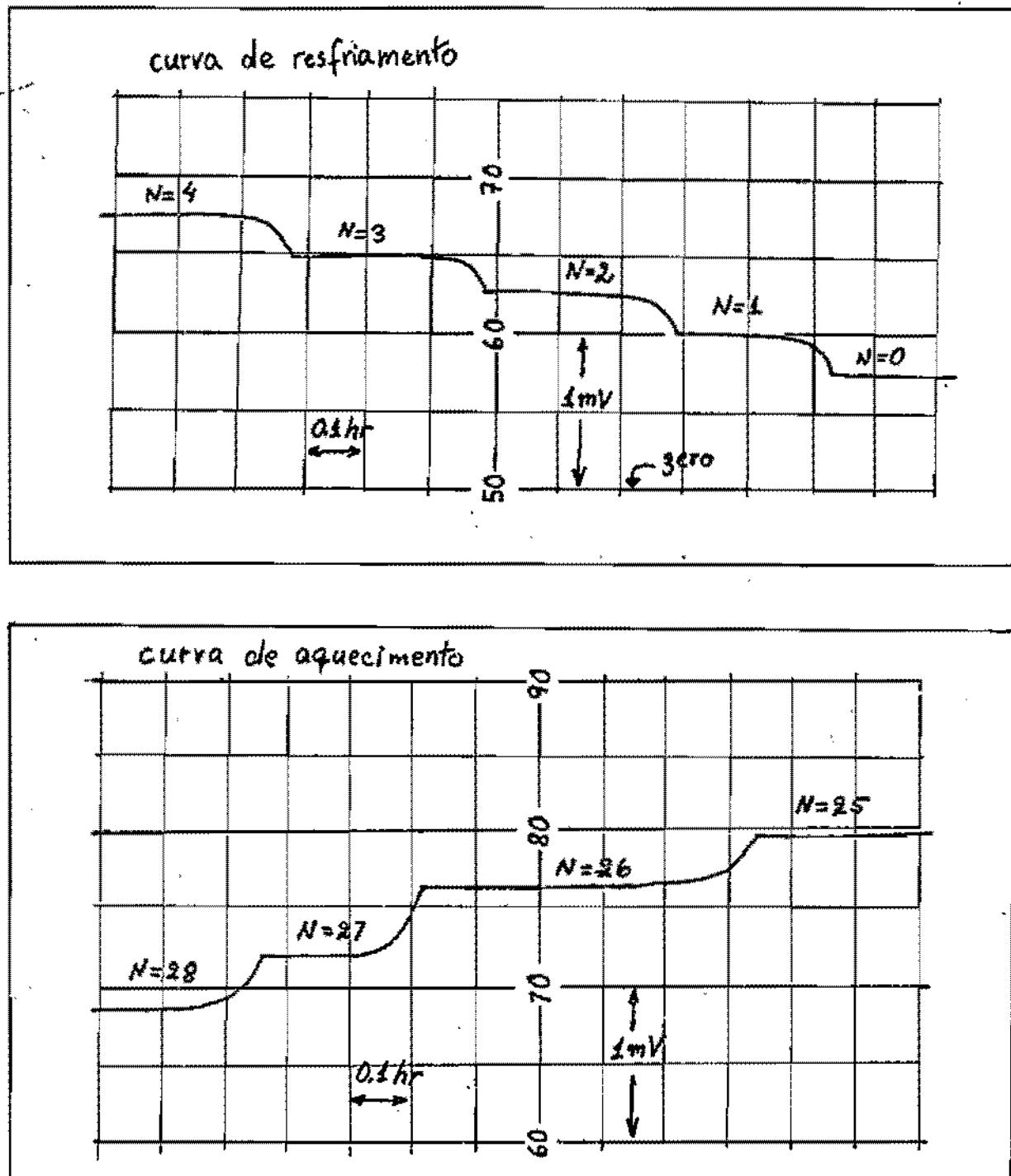


Figura.20 Um exemplo das curvas de resfriamento e de aquecimento obtidas no registrador potenciométrico.

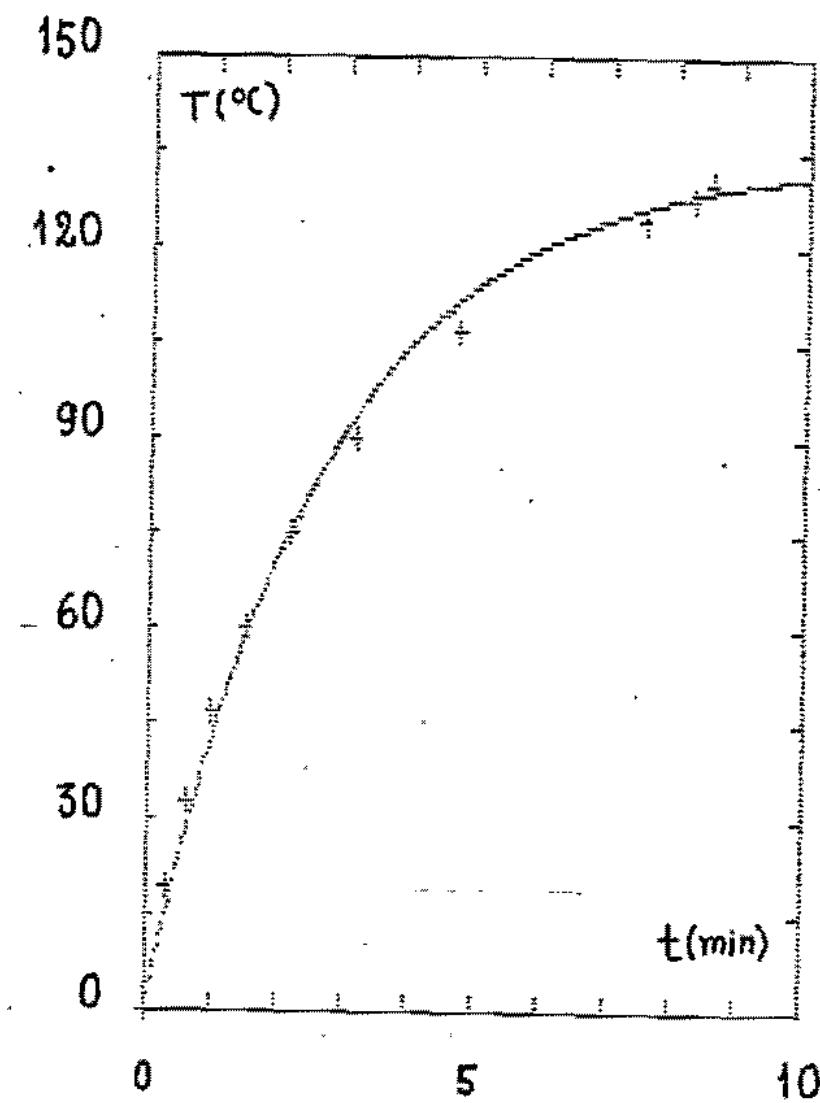


Figura.21 Uma curva de resfriamento ajustada segundo a lei de resfriamento de Newton.

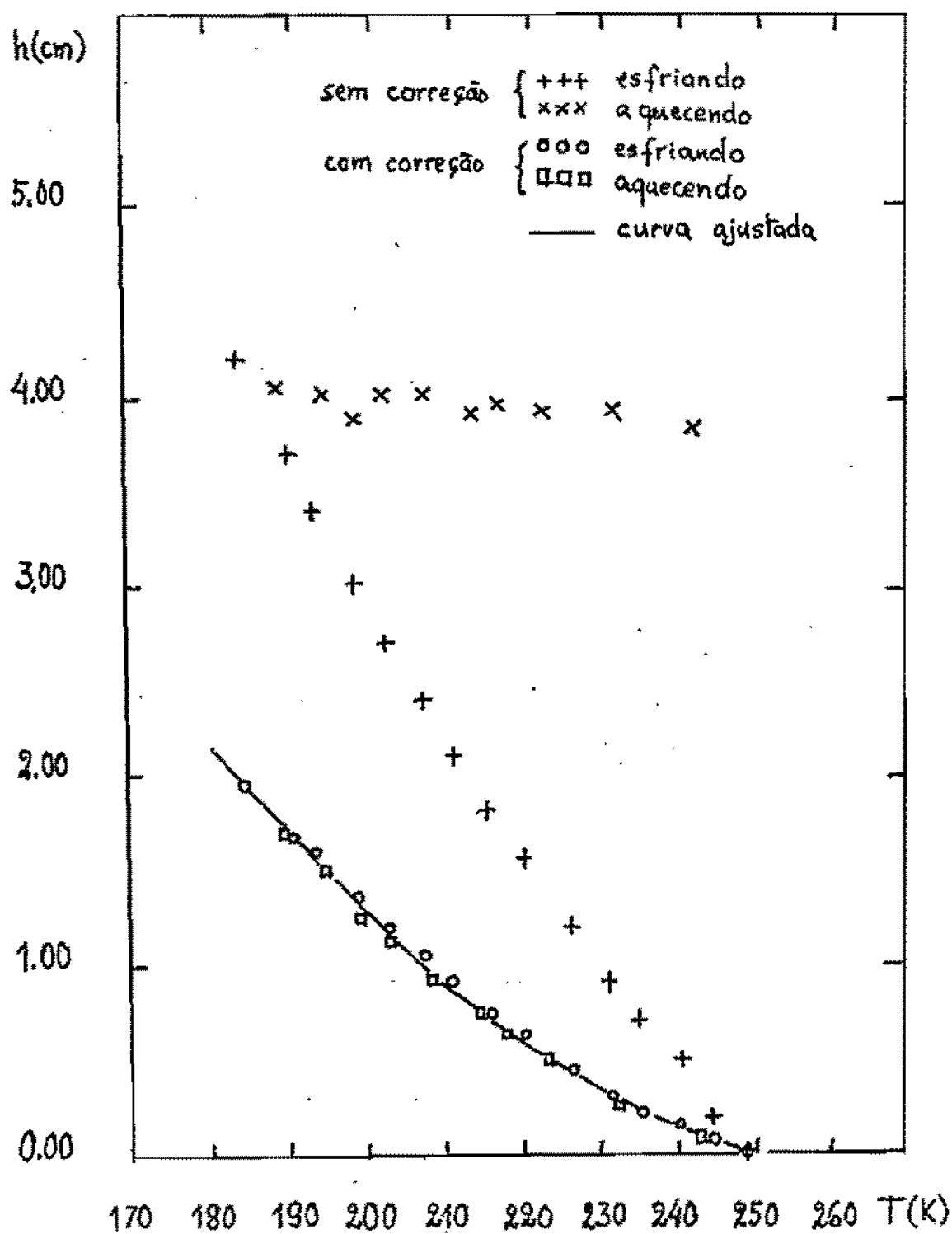


Figura.22 Curva de dilatação volumétrica do álcool isopropílico e o respectivo ajuste mediante o desconto da taxa de evaporação.

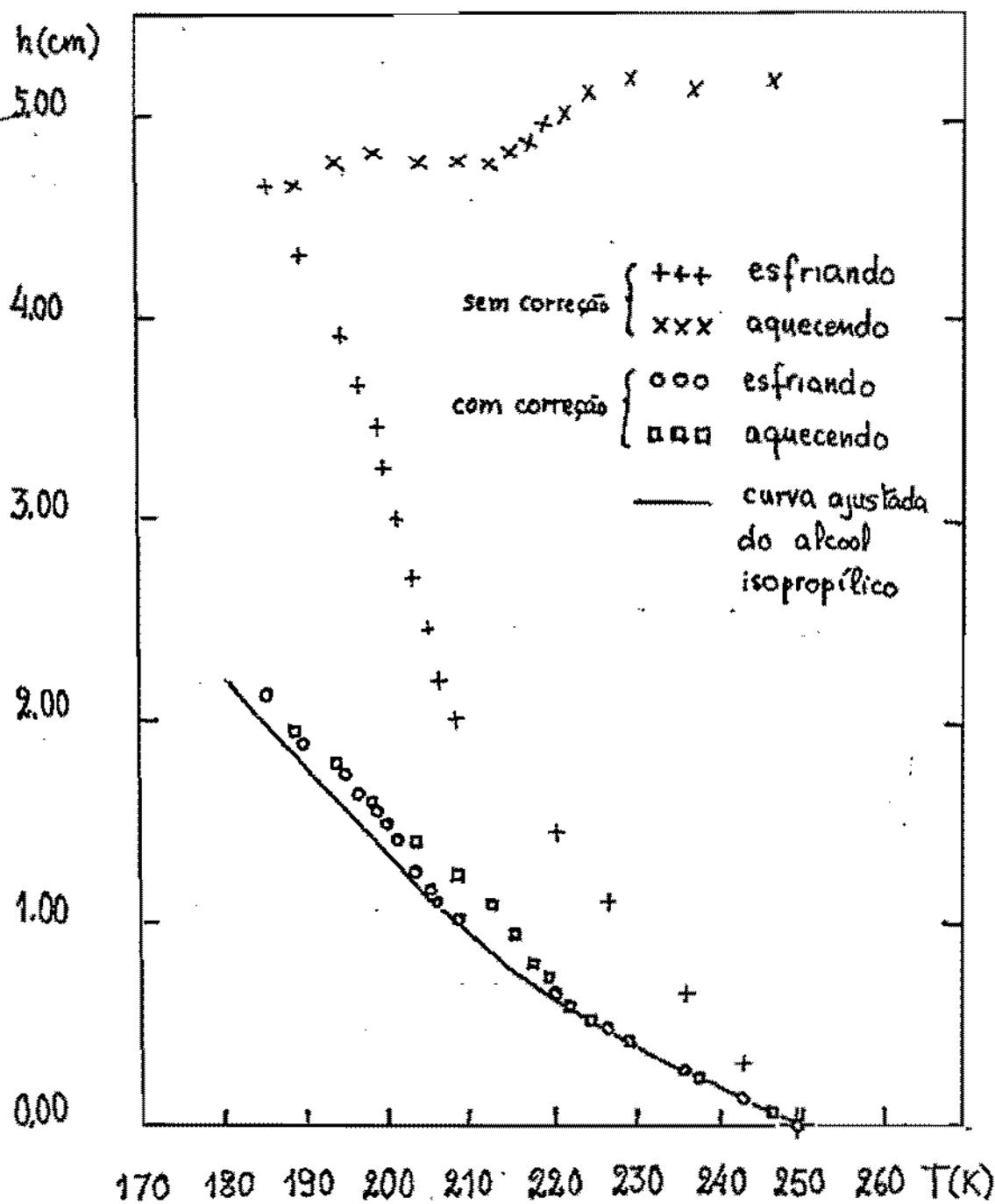


Figura.23 Curva de dilatação volumétrica do sistema álcool isopropílico + cristal de cloreto de níquel dihidratado e o respectivo ajuste mediante o desconto da taxa de evaporação.

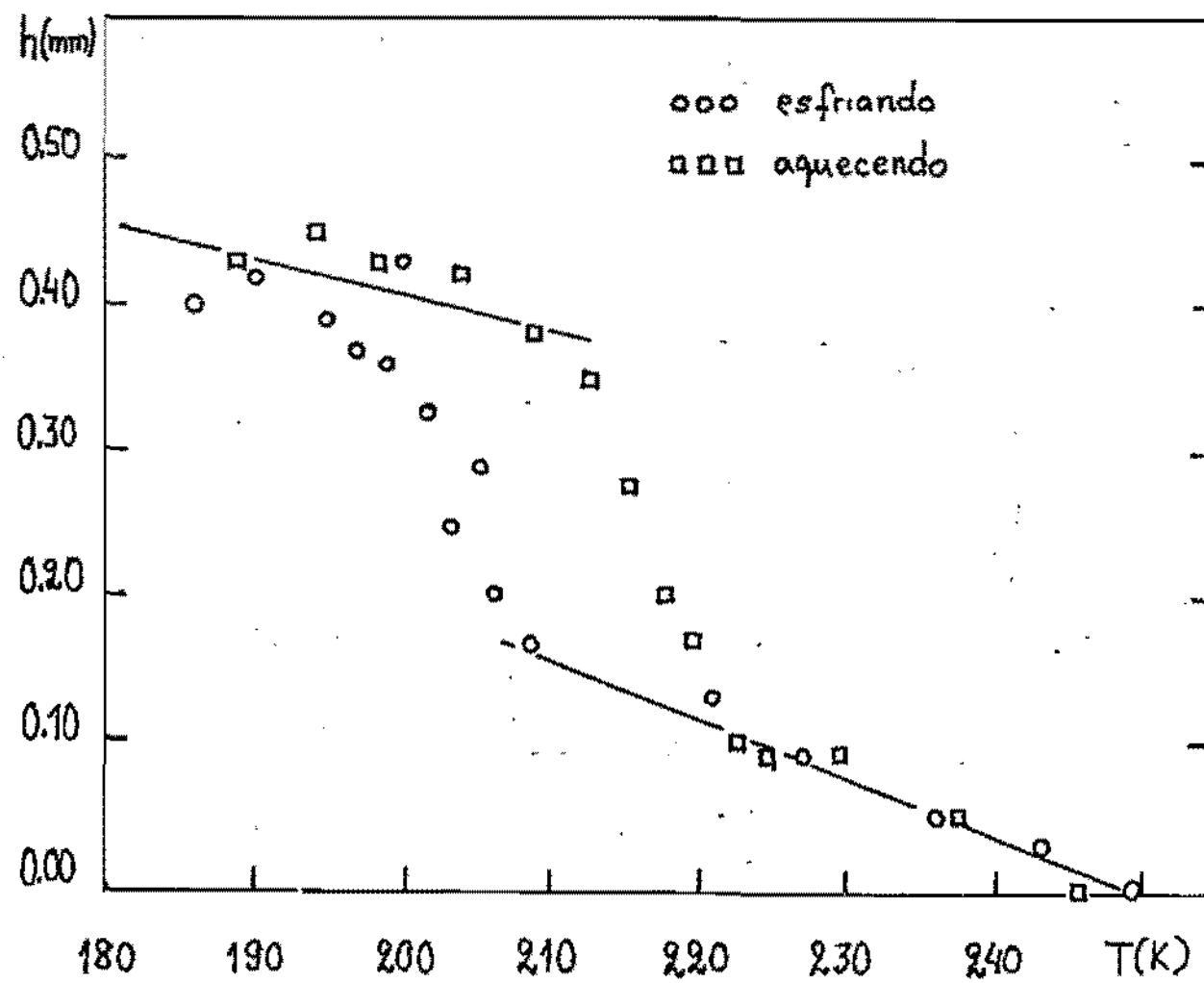


Figura-24 Curva de dilatação volumétrica do cristal de cloreto de níquel dihidratado.

24. Essa curva mostra a variação da altura do capilar e, como
conhecemos a seção reta do mesmo, podemos calcular a variação
volumétrica do cristal.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este método dilatométrico determina a expansão volumétrica e portanto não analisa a expansão em função dos parâmetros de rede. Como as nossas amostras consistem de cristais de tamanhos reduzidos, utilizamos vários cristais para aumentar o volume inicial da amostra a fim de obtermos um resultado significativo.

Utilizamos 1.048 g de Cloreto de Níquel Dihidratado, que corresponde a 0.400 cm³ à temperatura ambiente.

Baseando-se nos dados de Raios-X (Morosin, 1967 e Bongarts e col., 1972) calculamos a variação de volume que deve ocorrer durante a transição de fase, a partir da variação dos parâmetros de rede. Esta variação calculada por nós resultou em

$$\Delta V = 0.00617(7) \text{ cm}^3$$

A nossa experiência de dilatação volumétrica indicou que houve uma variação de volume durante a transição, de

$$\Delta V = 0.006(6) \text{ cm}^3$$

o que mostra uma ótima concordância. Isto justifica plenamente a viabilidade deste método.

Podemos ver também pela figura 24 que a transição ocorre a cerca de 200 e 220 K confirmando os nossos resultados de RPE (Juratits e col., 1982), ficando evidente mais uma vez a existência de histerese. A alteração de volume indica realmente que a transição de fase é estrutural.

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

O método da análise térmica diferencial, está relacionado com a descoberta do termopar. A primeira notícia que se tem sobre o assunto encontramos nos trabalhos de Le Chatelier em 1896 e 1897, que utilizou termopares no estudo das transições que ocorriam em certas substâncias minerais, ao serem aquecidas. As suas observações foram realizadas pelo método de registro direto da temperatura da amostra quando submetida a aquecimento ou resfriamento. Este método foi melhorado por Robert-Austen (1891) ao realizar, pela primeira vez, uma medida diferencial utilizando um referencial, registrando a diferença de temperaturas entre a amostra e o padrão escolhido. Os métodos e as técnicas de registro foram evoluindo no tempo sem contudo alterar os seus princípios básicos, como podemos observar nos trabalhos de Mackenzie (1972), Blazek (1972) e Wendlandt (1964).

A grande vantagem do método da análise térmica diferencial (DTA) reside na rapidez do processo experimental, pois

é um processo dinâmico, e na quantidade de amostra utilizada, que é pequena, o que contrasta com o método calorimétrico. Em contrapartida as suas informações são pobres quantitativamente.

Toda transformação física libera ou absorve calor, causando desta forma uma mudança na temperatura. A análise térmica diferencial é capaz de determinar essas mudanças de temperatura, registrando todas as variações de entalpia, exo ou endotérmicas, causadas por qualquer mudança estrutural. O método é dinâmico de modo que as suas condições de equilíbrio não são levadas em conta; assim as variações de temperatura dessas mudanças não correspondem exatamente às temperaturas de equilíbrio termodinâmico. A posição da temperatura resultante da transição, em relação ao eixo das temperaturas, é característica da substância investigada sob determinadas condições experimentais dadas. Este fato pode ser utilizado na sua identificação. O fator importante para uma dada mudança não é a quantidade total de calor absorvido ou liberado, mas a taxa na qual este calor varia em relação ao tempo. Isto determina a necessária sensibilidade do aparelho.

Fizemos uma montagem experimental utilizando o método de registro direto da curva de análise térmica diferencial. O grande problema era ter fluxo de calor constante sobre a amostra, que é utilizado em muitos equipamentos. A solução encontrada foi não manter um fluxo constante mas um fluxo conhecido, e a partir daí obter os pontos de transição de fase da amostra. Este procedimento permitiu determinar a região de transição de fase, com boa precisão, bem como estipular a natu-

reza da transição térmica. O procedimento foi repetido várias vezes e apresentou reprodutibilidade nos resultados.

1. O MÉTODO EXPERIMENTAL

O método de registro da curva de DTA, se baseia no aquecimento e resfriamento da amostra, e do material de referência, em iguais condições. Para tanto realiza-se um registro simultâneo da temperatura da amostra e da diferença de temperaturas entre a amostra e o material de referência.

No caso ideal, se o aquecimento ou resfriamento fosse realizado numa taxa constante no tempo, a diferença de temperatura deveria acompanhar a um traçado horizontal, como podemos observar nos gráficos da figura 25 e a temperatura deverá acompanhar uma reta ascendente para o aquecimento e uma reta descendente para o resfriamento.

As transições aparecem claramente nos gráficos resultantes. O gráfico necessário para a análise dos resultados pode ser construído tomando os valores de ΔT e T para o mesmo instante de tempo t .

Analizando o gráfico da curva de DTA, podemos ver que, da temperatura inicial T_1 até a temperatura T_2 , nenhuma transformação se processa. A diferença na temperatura entre os termopares (ΔT) é zero ou então há uma pequena diferença, como na figura, mas, se mantém paralela a linha de base, esta diferença é devida ao fato de que as substâncias medidas são dife-

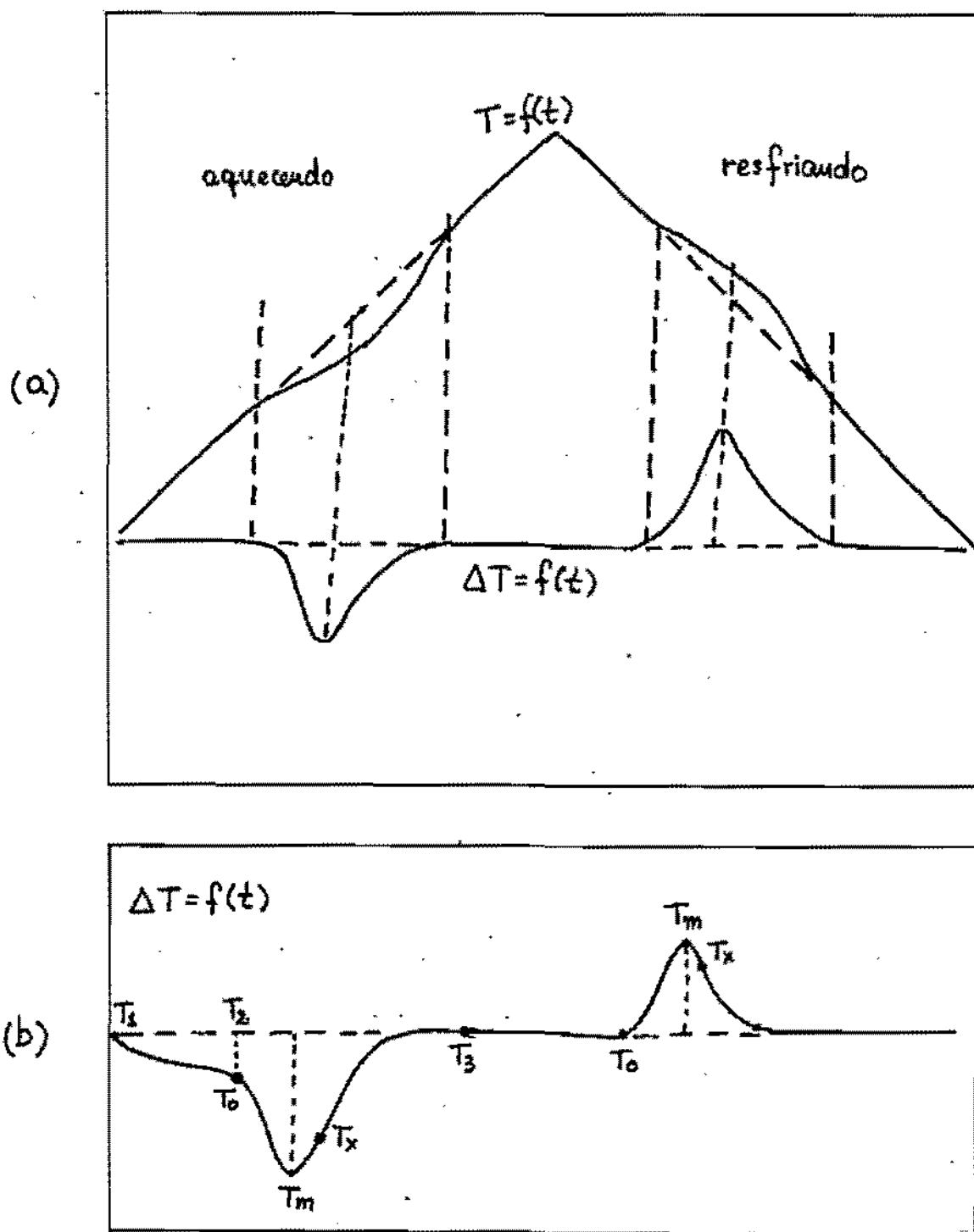


Figura.25 (a) Gráfico das curvas de resfriamento e aquecimento de uma amostra com o tempo. (b) Gráfico da curva de análise térmica diferencial (ATD) ideal.

rentes. Na temperatura T₂ a taxa de variação cresce e o efeito endotérmico se torna evidente. A diferença máxima de temperatura (ΔT) é encontrada no ponto T_m. Este ponto, entretanto, não é importante do ponto de vista físico porque a sua posição no eixo das temperaturas depende da condutividade térmica da amostra. A transformação termina no ponto T_x e no ponto T₃ a amostra tem a mesma temperatura que o material padrão. Na prática, a maioria das curvas de DTA estão longe da forma da curva ideal, principalmente devido aos gradientes térmicos internos criados na amostra.

O procedimento experimental, para a determinação desses registros pode ser esquematizado de seguinte forma: usamos termopares para as medidas de temperatura; sendo que colocamos um termopar para medir a evolução da temperatura no sistema que abriga a amostra e o material de referência; usamos um outro termopar onde um dos seus extremos se encontra na amostra e o outro no material de referência, assim podemos medir diretamente a diferença de temperaturas entre êles, como pode se observar no esquema da figura 26.

O método acima descrito é o mais utilizado pois fornece registros diretos da temperatura em que se encontra a amostra e a sua diferença de temperatura em relação ao material de referência.

Este procedimento funciona melhor para pequenas quantidades de amostra, em torno de miligramas. No nosso trabalho não utilizamos material de referência. A referência consistiu únicamente da junção estanhada do termopar.

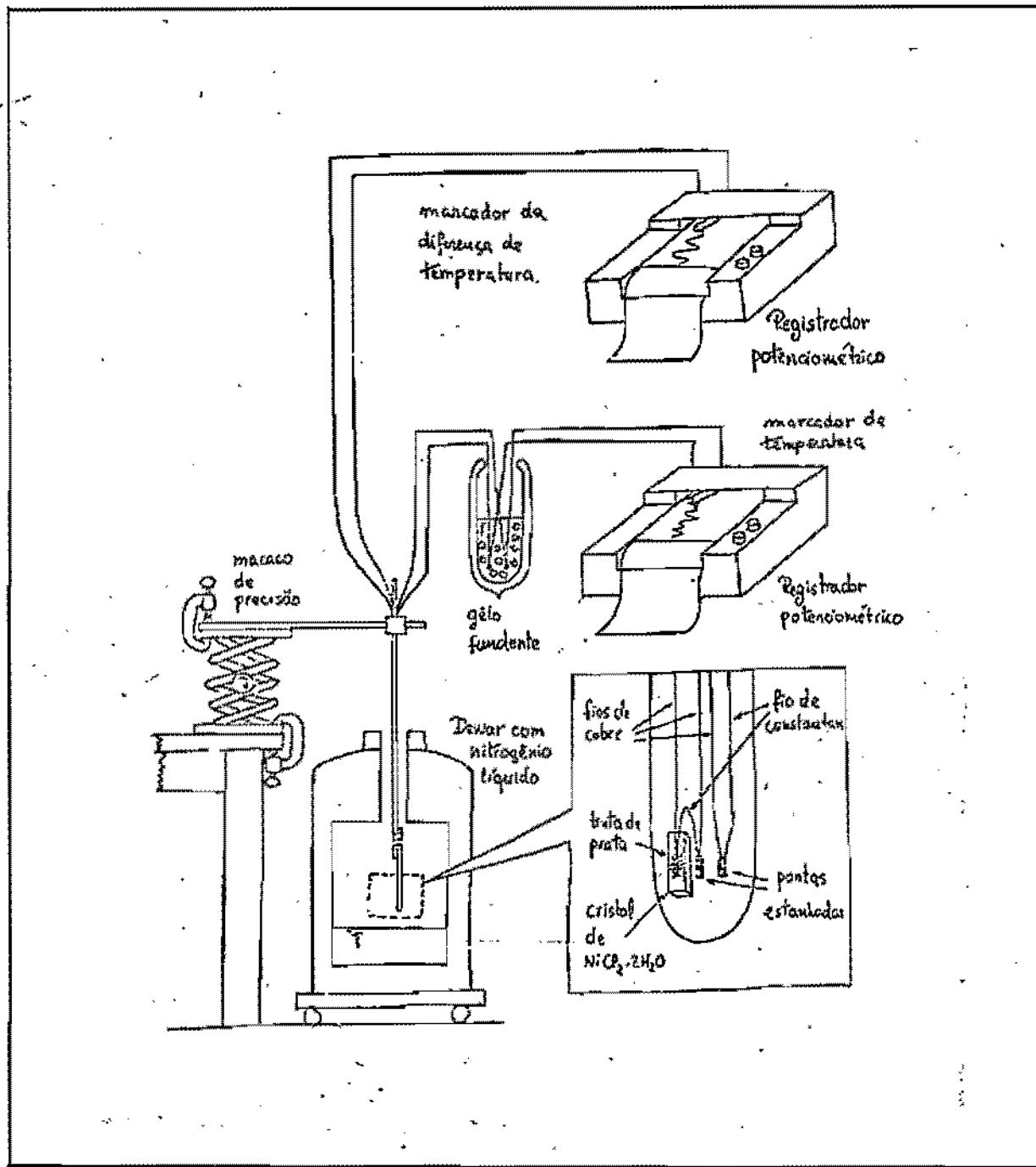


Figura.26 Desenho esquemático do sistema utilizado para efetuar as medidas da análise térmica diferencial.

O método é preciso quando se trata de determinar a temperatura de transição de fase dos cristais. Já o cálculo do calor específico a partir desses dados, também pode ser efetuado desde que o resfriamento e o aquecimento sejam feitos com uma taxa absolutamente uniforme, caso contrário, podemos encontrar resultados pouco precisos.

Como a nossa intenção era conhecer a temperatura de transição, então procuramos sistematizar a taxa de resfriamento ou aquecimento, através de um decaimento livre. Assim sendo, quando essa descrença curva de decaimento livre poderá ser considerado como transição de fase e servirá de base para uma análise qualitativa.

3. ESTUDO DA CURVA DE DTA EM DECAIMENTO LIVRE

Quando colocamos uma amostra, tendo inicialmente uma temperatura T_0 , num ambiente onde a temperatura é T_f , ocorre um aquecimento ou resfriamento dessa amostra segundo a lei de aquecimento de Newton, dada por:

$$\frac{dT}{dt} = -k \cdot (T - T_f) \quad (1)$$

Na equação T é a temperatura, t é o tempo, T_f é a temperatura do ambiente que circunda a amostra e k é uma constante de proporcionalidade, que depende da condutividade térmica, do calor específico e da densidade.

Integrando a expressão diferencial entre as temperaturas, T_0 , que é a temperatura inicial da amostra e T_f que é a temperatura final da amostra, resulta em

$$T = T_0 + (T_f - T_0)(1 - \exp(-kt)) \quad (2)$$

cujo gráfico se encontra na figura 27, e que pode ser ajustado facilmente a qualquer curva de decaimento térmico, com boa precisão. A única ressalva é que para temperaturas muito baixas o fator k pode não ser necessariamente constante, e apresentar uma ligeira discrepância.

Para se obter uma curva de DTA, devemos fazer um estudo comparativo entre os decaimentos livres da amostra e do material de referência. Isto implica que inicialmente ambas as substâncias estão na temperatura T_0 e que no fim do processo deverão ambas estar na temperatura T_f , assim sendo, o que varia é o tempo de decaimento entre uma substância e a outra. Logo, a diferença de temperaturas,

$$\Delta T = T_a - T_b$$

entre as amostras deverá variar pois tanto o calor específico, quanto a condutividade térmica e a densidade variam de amostra para amostra e estes valores se encontram relacionados na constante de decaimento.

Podemos ver na figura 28 os gráfus dos decaimentos de ambas as substâncias, de modo que em cada instante de tempo,

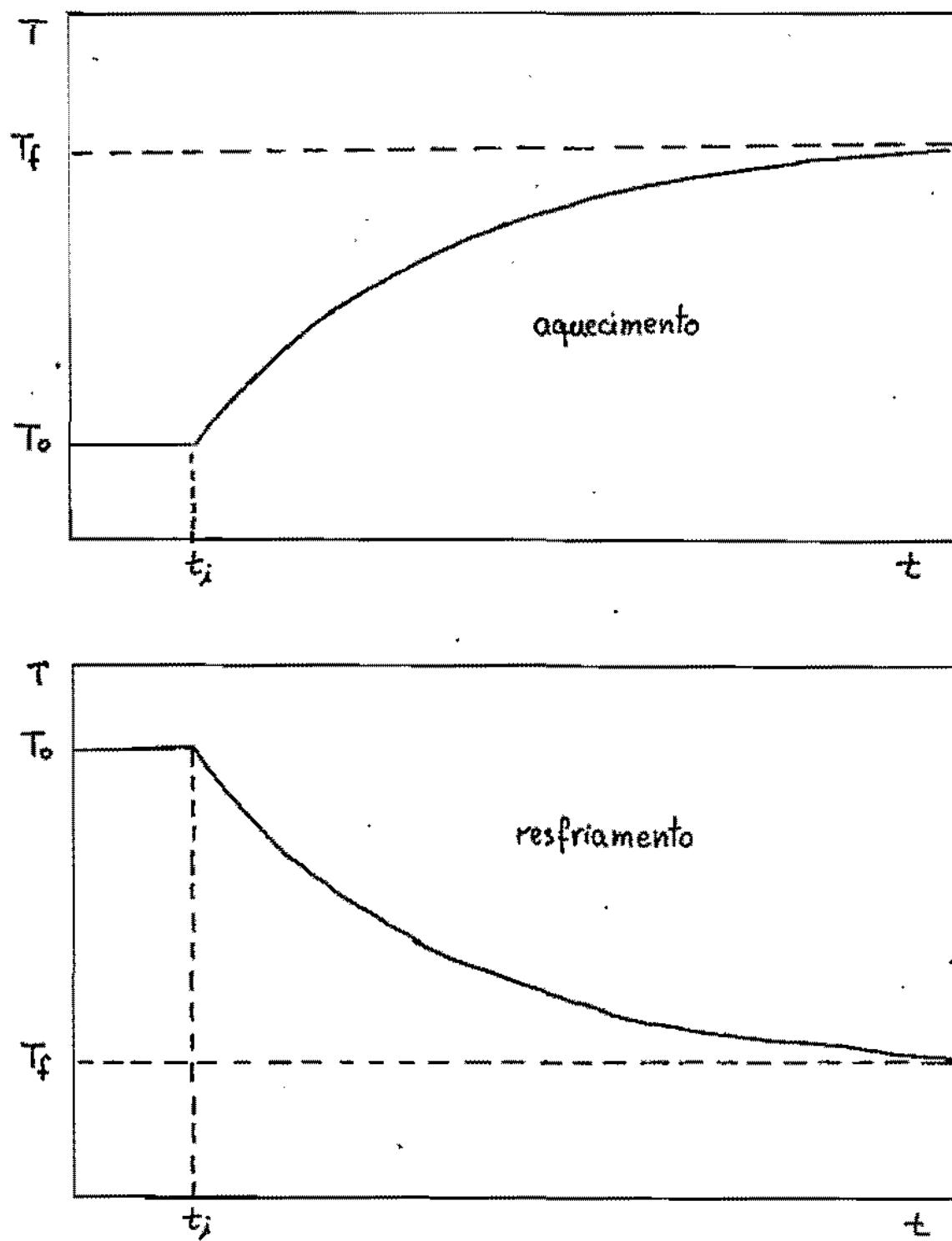


Figura.27 Curva de decaimento térmico, segundo a lei de aquecimento (ou resfriamento) de Newton.

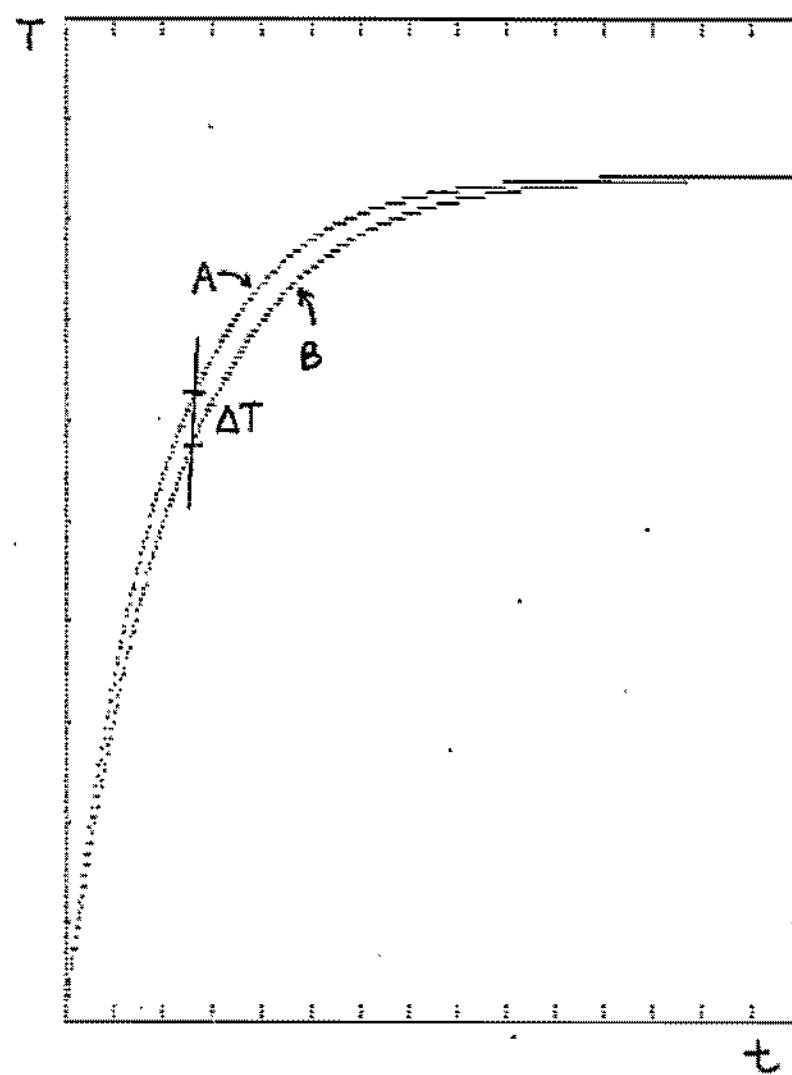


Figura.28 Curva de decaimento térmico, para duas substâncias diferentes no mesmo intervalo de temperaturas, quando submetidas ao mesmo processo de aquecimento.

teremos uma diferença de temperatura ΔT . Subtraindo as equações de decaimento de cada amostra:

$$Ta = To + (Tf - To)(1 - \exp(-ka \cdot t)) \quad (3)$$

$$Tb = To + (Tf - To)(1 - \exp(-kb \cdot t))$$

resulta em:

$$\Delta T = Tb - Ta \quad (4)$$

$$= (Tf - To)(\exp(-ka \cdot t) - \exp(-kb \cdot t))$$

cujo gráfico deve seguir aproximadamente uma curva que se pode ver na figura 29. Devemos lembrar que esses cálculos foram efetuados para substâncias que não possuem transição de fase e que as constantes k não variam apreciavelmente nesse intervalo de temperaturas.

Caso houvesse uma transição de fase na amostra esta deveria se desviar da curva da DTA apresentando um pico de absorção ou de liberação de calor, da maneira que foi discutida anteriormente. O gráfico da figura 30 mostra uma transição endotérmica para o processo de decaimento livre. A linha de base é dada pela equação (4) e a temperatura é dada pela equação (2); o eixo dos tempos é igual para as duas curvas e a partir daí podemos encontrar as temperaturas de transição para a amostra.

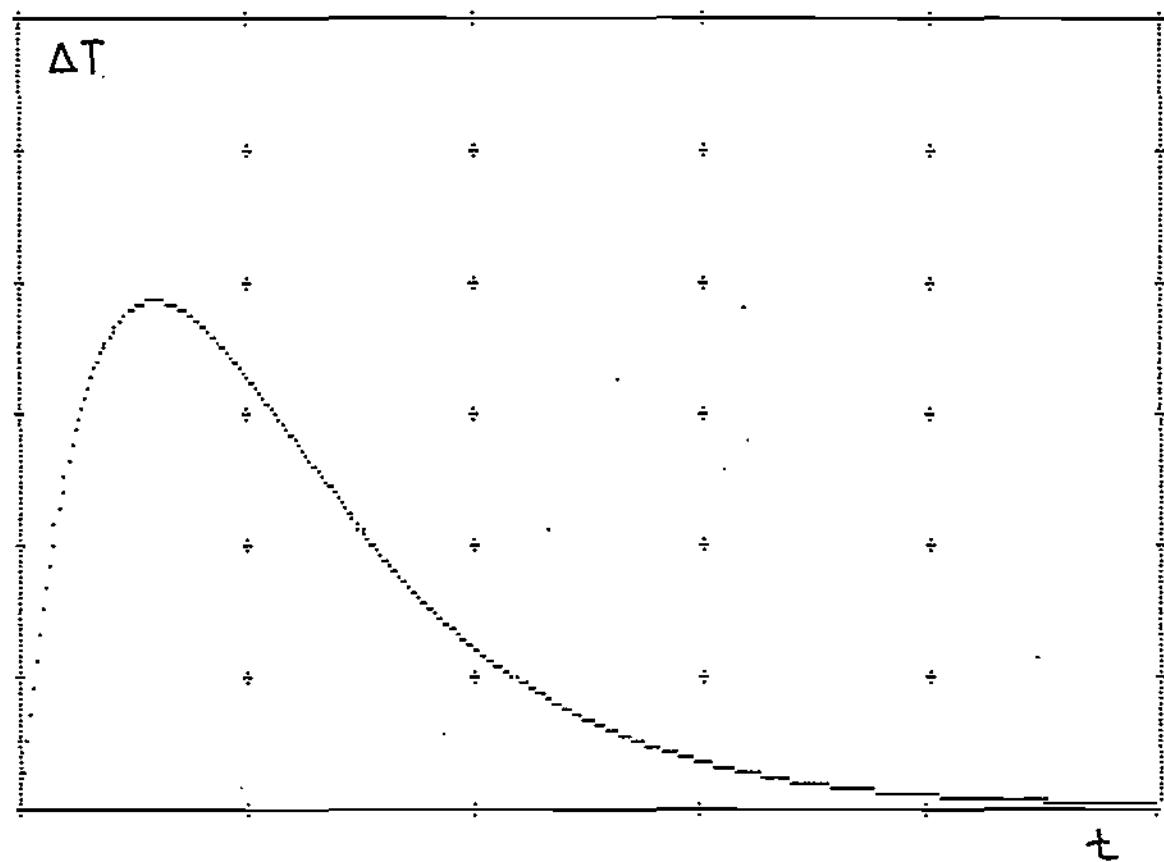


Figura.29 Gráfico de uma curva ideal de RTD pelo método do fluxo de calor conhecido, sem que se apresente transição de fase nesse intervalo de temperaturas. Esta curva serviria de linha de base para se determinar as transições.

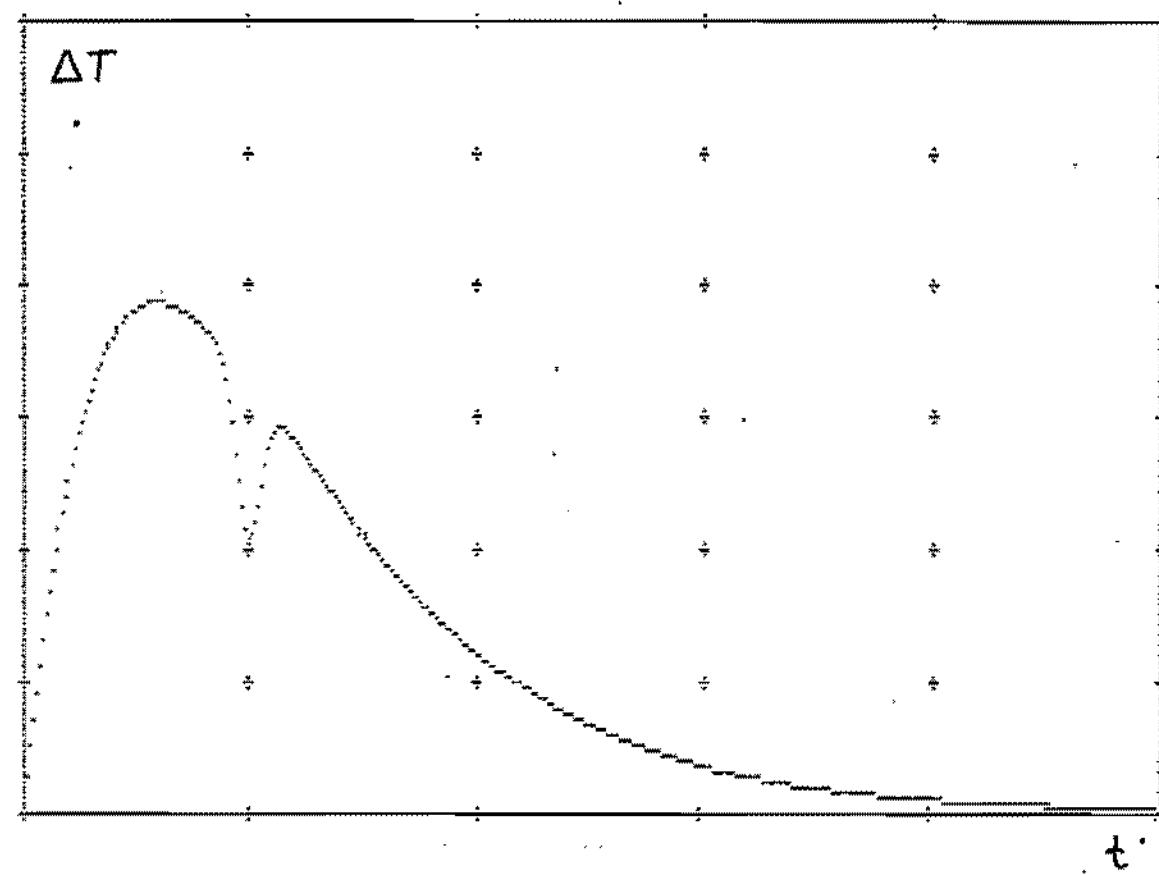


Figura.30 Gráfico de uma curva ideal de RTD pelo método do fluxo de calor conhecido, apresentando uma transição de fase nesse intervalo de temperaturas.

A constante de decaimento k está relacionada com o calor específico C_p , com a condutividade térmica κ e com a densidade ρ , através da relação:

$$k = F \cdot \kappa / C_p \cdot \rho \quad (5)$$

onde F é um fator de correção que depende da geometria da porta-amostras.

3. RESULTADOS OBTIDOS

Para testar o nosso método experimental, tomamos os pontos experimentais e realizamos um ajuste, segundo as equações que deduzimos, e obtivemos as curvas que podem ser observadas na figura 31, que mostram uma boa concordância com os pontos experimentais.

Fizemos medidas de Análise Térmica Diferencial no cristal de Cloreto de Níquel(III) dihidratado, obtendo curvas repetitivas de temperatura T e de ΔT em função do tempo, onde pudemos observar claramente uma transição de fase nas temperaturas de 200 e 220 K, no processo de resfriamento e aquecimento respectivamente, como se pode observar no gráfico obtido experimentalmente na figura 32.

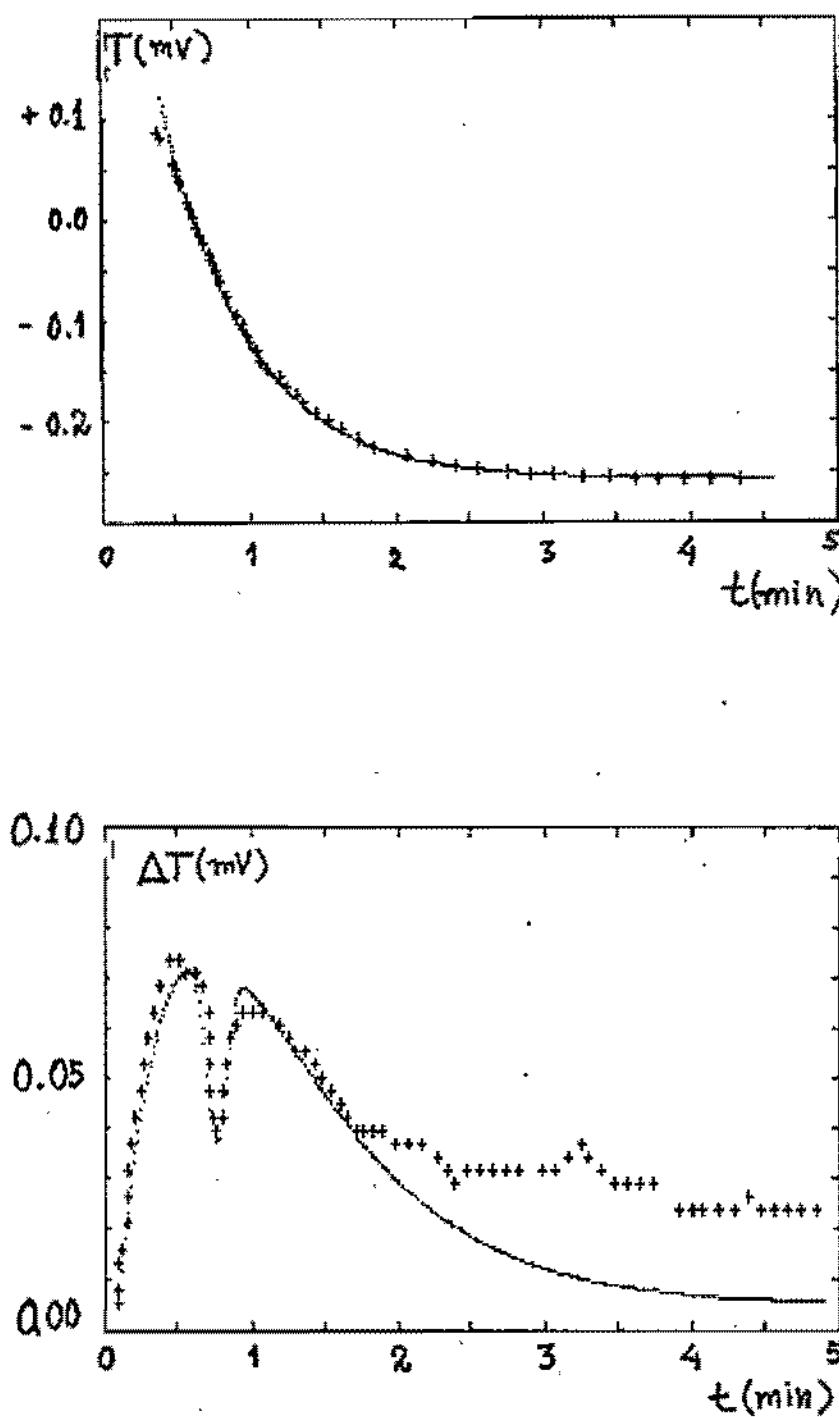


Figura.31 Ajuste teórico da curva experimental de RTD pelo método do fluxo de calor conhecido.

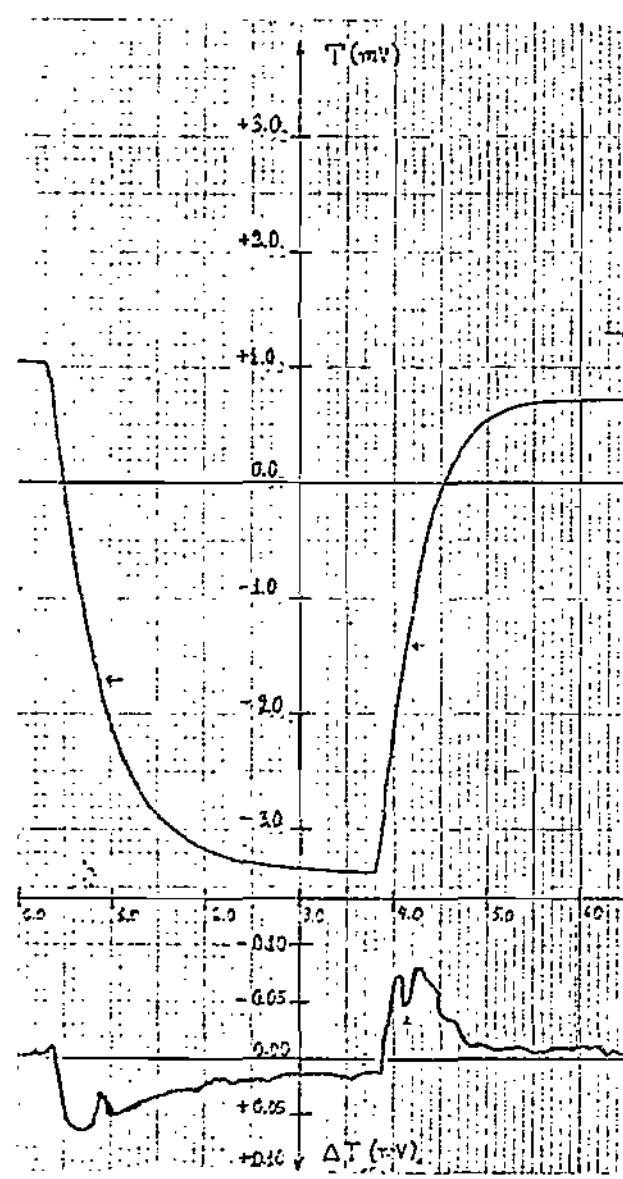


Figura.32 Curvas experimentais da ATD para o cristal de Clorato de Níquel Dihidratado, podendo ser observadas as temperaturas de transição de fase.

CALORIMETRIA

O método de medida direta de calor específico a baixas temperaturas foi introduzido por Nernst(1911) e Euken(1909). Com base neste método foi possível o desenvolvimento de projetos de calorímetros adiabáticos, à vácuo, de baixas temperaturas e de alta precisão.

Não existem grandes diferenças entre os calorímetros adiabáticos à vácuo existentes na literatura especializada (Mc. Cullough e col. 1968, White 1968, Flugge 1956 e Rose-Innes 1964) mas o seu dimensionamento depende da faixa de temperaturas que se quer cobrir. Tomando por base os calorímetros construídos por Sano(1971,1975), com algumas adaptações, foi projetado e construído o nosso calorímetro.

Este calorímetro permite realizar medidas de calor específico de cristais na faixa de 55 a 300 K. A temperatura mais baixa pode ser obtida fazendo-se vácuo sobre o nitrogênio líquido até a sua fase sólida; sem bombeamento, à temperatura mínima é de 77 K.

Muitos calorímetros usam o método de resfriamento por

suporte (Becerra e col. 1974). Este método é assim chamado porque a amostra é restrita através de um suporte rosqueado na parte inferior do refrigerador. Como este suporte tem que ser mantido durante toda a experiência, torna-se necessário dimensioná-lo convenientemente para que as fugas de calor sejam as menores possíveis. Este calorímetro utiliza o método de chave mecânica, desenvolvida com base no trabalho de Webb e Wilks (1955), que oferece muitas vantagens em relação ao método anterior, tais como: menor tempo de resfriamento e melhor isolamento térmico.

Devido a larga faixa de temperaturas utilizada, tivemos que desenvolver uma nova blindagem térmica com temperatura controlada, para acompanhar o gradiente térmico de temperaturas do porta-amostras, evitando assim às fugas de calor por irradiação.

Embora este calorímetro tivesse sido construído especificamente para o trabalho desta tese, com ligeiras modificações no sistema de porta-amostras, poderá ser utilizado em outros trabalhos de calorimetria e mesmo em outras técnicas experimentais que necessitem cobrir esta faixa de temperaturas.

1. O CRIOSTATO

A figura 33 mostra um desenho esquemático do criostato, do recipiente de nitrogênio, a chave térmica mecânica e a câmara de vácuo onde se encontra o sistema calorimétrico.

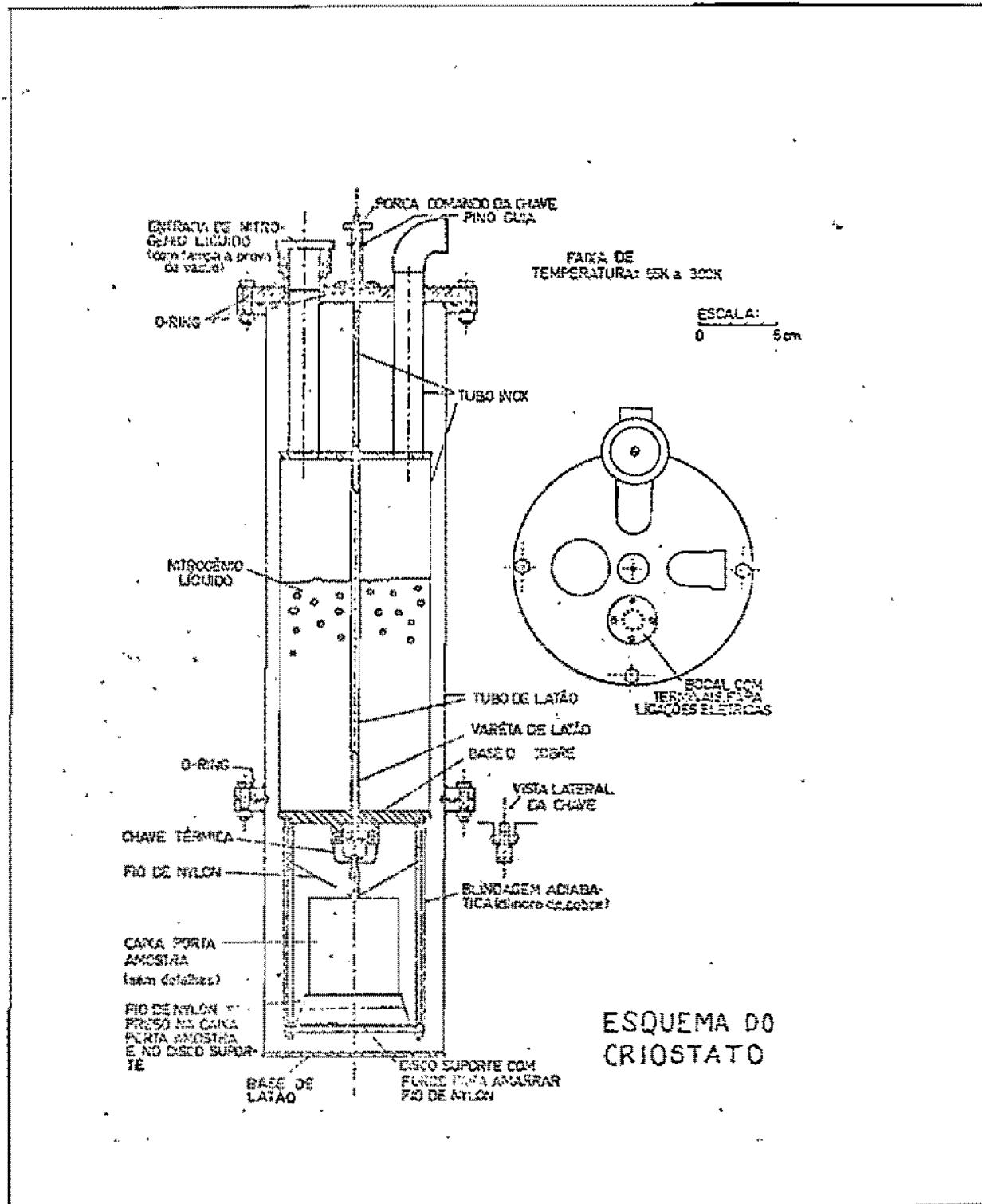


Figura 3E Desenho mecanográfico do criostato.

O conjunto todo está rigidamente ligado a um suporte.

O recipiente que contém o nitrogênio líquido está ligado na flange superior por dois tubos de aço inox que tem dupla finalidade, ou seja, fornecer rigidez ao sistema criogênico bem como manter isolado térmicamente o recipiente de nitrogênio líquido. O recipiente é um cilindro através do qual, ao longo do seu eixo, existe um tubo, pelo qual passa uma haste de inox para o acionamento mecânico da chave térmica. Esta haste se conecta com o exterior passando por uma junta a prova de vácuo e a sua elevação bem como o abaixamento se dá através de um comando com roscas, acionado manualmente.

A câmara de vácuo é de forma cilíndrica, construída em latão, constando de dois corpos, o corpo inferior pode ser removido sem que seja necessário desmontar a parte superior, facilitando dessa maneira o acesso ao sistema de porta-armostas. O vácuo na câmara é feito através de um tubo que sai da placa superior e é dotado de uma válvula do tipo "Veeco". O vácuo é selado através de juntas toroidais do tipo "O-ring", com sistema de flange com parafusos e parafusos.

No prolongamento dos tubos de inox que fixam e isolam o recipiente de nitrogênio líquido, fixamos num deles uma tampa a prova de vácuo do tipo rosca com junta toroidal. No outro instalamos um tubo que pode ser ligado a uma bomba de vácuo através de uma mangueira de borracha.

Na parte superior do criostato, a passagem dos fios para o exterior é feita através de uma junta a prova de vácuo de metal-vidro. Na extremidade inferior, os fios se encontram

ancorados térmicamente no cilindro do recipiente de nitrogênio líquido; isso é feito enrolando-se os fios em torno do cilindro de latão. O contacto térmico é assegurado com o verniz GE 7031. Estes fios estão ligados a uma régua de terminais, soldada na extremidade inferior do recipiente criogênico. Esta régua de terminais possui uma série de furos nos quais são introduzidos e colados com araldite, fios de cobre No 15, que servem como terminais ao conjunto de fios de medida. A camada de araldite garante uma boa isolacão elétrica e um contato térmico entre os fios e a régua de terminais.

Na extremidade inferior do recipiente criogênico, temos a primeira blindagem adiabática, fixada através de duas hastes, aparafusadas a uma base. Todo o material utilizado é de cobre. Esta blindagem permite uniformizar a temperatura ao redor do sistema calorimétrico. O sistema calorimétrico é fixo, através de fios de nylon, nas hastes acima mencionadas.

2. O SISTEMA CALORIMÉTRICO

O sistema calorimétrico é a parte do criostato que contém a amostra para a qual a energia térmica é fornecida e a sua variação de temperatura é medida com precisão. O sistema deve ser projetado convenientemente de modo a distribuir rapidamente o calor à amostra, de modo que a constante de tempo para a difusão do calor do calorímetro para a amostra seja pequena, comparada com a constante de tempo entre o calorímetro e o

meio externo.

Como o sistema está pendurado através de fios de nylon, então, a maior fuga de calor se dá através dos fios de medida e fornecimento de energia. Levando em conta este fato, utilizamos fios de manganina muito finos para as medidas elétricas e fios de cobre também muito finos para a ligação dos aquecedores.

Na figura 34 podemos ver um desenho esquemático do sistema calorimétrico, que consiste de um porta-amostras e de uma segunda blindagem, só que agora com temperatura controlada.

A blindagem térmica e a caixa porta-amostras são resfriadas simultaneamente, ao se fechar a garra da chave térmica sobre as linguetas de condução, que se encontram na parte superior de ambas.

A caixa porta-amostras está suspensa também por fios finos de nylon dentro da blindagem e sómente a sua lingueta é que sai através de um furo na parte superior da blindagem acompanhando o sulco da lingueta da blindagem.

O controle da diferença de temperaturas entre a blindagem e a caixa porta-amostras é realizada utilizando-se um termopar de cobre-constantan, sendo que o fio de cobre liga as paredes das duas caixas e os fios de constantan vão para a régua de terminais. Quando as temperaturas da blindagem e da caixa porta-amostras são diferentes, aparece uma força-eletromotriz gerando uma corrente que pode ser detectada externamente, e utilizada para o controle da temperatura da blindagem.

A temperatura da caixa porta-amostras é medida atrá-

esquema do sistema porta—amostra

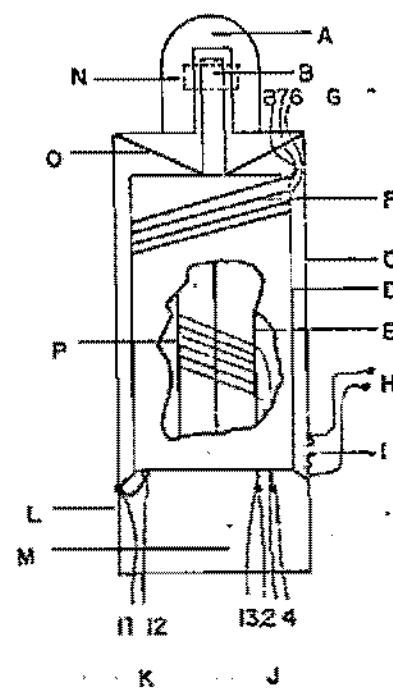


Figura 34 Desenho esquemático do sistema calorimétrico, composto de ua porta amostras e de uma blindagem térmica. onde A e B são linguetas para o contato térmico; C e D são os corpos de blindagem e porta amostras respectivamente; E é a alça de uniformização de temperatura; F são os fios da resistência de platina e G e I os de manganezita; H e J são os fios de ligação do calorímetro com o sistema de medida; K e L são os fios de termopar e O são os fios de nilon de sustentação da porta amostras.

vez da resistência de um fio de platina, enrolado em volta do corpo da caixa, cujos terminais são ligados com fios de manganina a régua de terminais. Nesta ligação usamos o método dos três fios; dois numa das extremidades da resistência e um na outra.

O fornecimento de energia térmica tanto para a caixa porta-amostras quanto para a blindagem, é feito através de uma resistência de fio de manganina, por efeito Joule. A resistência aquecedora da blindagem fica enrolada em torno do seu corpo cilíndrico, enquanto que a resistência do porta-amostras é enrolada em torno das aletas internas de uniformização da temperatura. Nesta configuração fornece-se calor na parte interna da caixa porta-amostra, de modo que o calor se propaga de dentro para fora. A temperatura é medida na parte externa da caixa. O termômetro estando do lado externo da caixa evita-se o salto brusco na resposta do termômetro no início do aquecimento e ainda evita-se a fuga de calor tanto pelos fios de ligação elétrica como pelos fios de nylon.

A temperatura da blindagem adiabática é mantida estavel à custa de um dispositivo de controle manual ou automático de temperatura. Para que ele funcione é necessário que a temperatura da blindagem seja mantida um pouco abaixo da temperatura da amostra. Assim, sempre haverá uma tendência para o resfriamento da amostra. Quase todo o calor externo é absorvido pela blindagem e o controle automático compensa o calor retirado em excesso.

3. OS CIRCUITOS DE VÁCUO

Podem ser ligados dois sistemas de vácuo, no cabecote do criostato, conforme mostra a figura 35. Como já dissemos anteriormente, não houve necessidade de se utilizar as temperaturas mais baixas do que 77 K de modo que utilizamos somente o circuito de vácuo de isolamento do criostato.

O sistema de isolamento consta de uma bomba mecânica e de uma bomba difusora, sendo a última acoplada a uma armadilha criogênica de nitrogênio líquido. Com esta configuração é possível se chegar a um vácuo melhor que 10^{-6} torr. O vácuo é medido através de um medidor do tipo termopar e o alto vácuo por um medidor de emissão de catodo frio.

Os sistemas são acoplados ao criostato através de mangueiras de borracha flexível.

Após a montagem experimental torna-se necessário bombardear-se, cerca de 24 horas seguidas para se conseguir um bom vácuo de isolamento. Só assim é possível obter-se uma boa desgaseificação do interior do criostato.

4. OS CIRCUITOS DE MEDIDA E REGISTRO

Para se obter os dados de calor específico, utilizamos a definição de calor específico, ou seja,

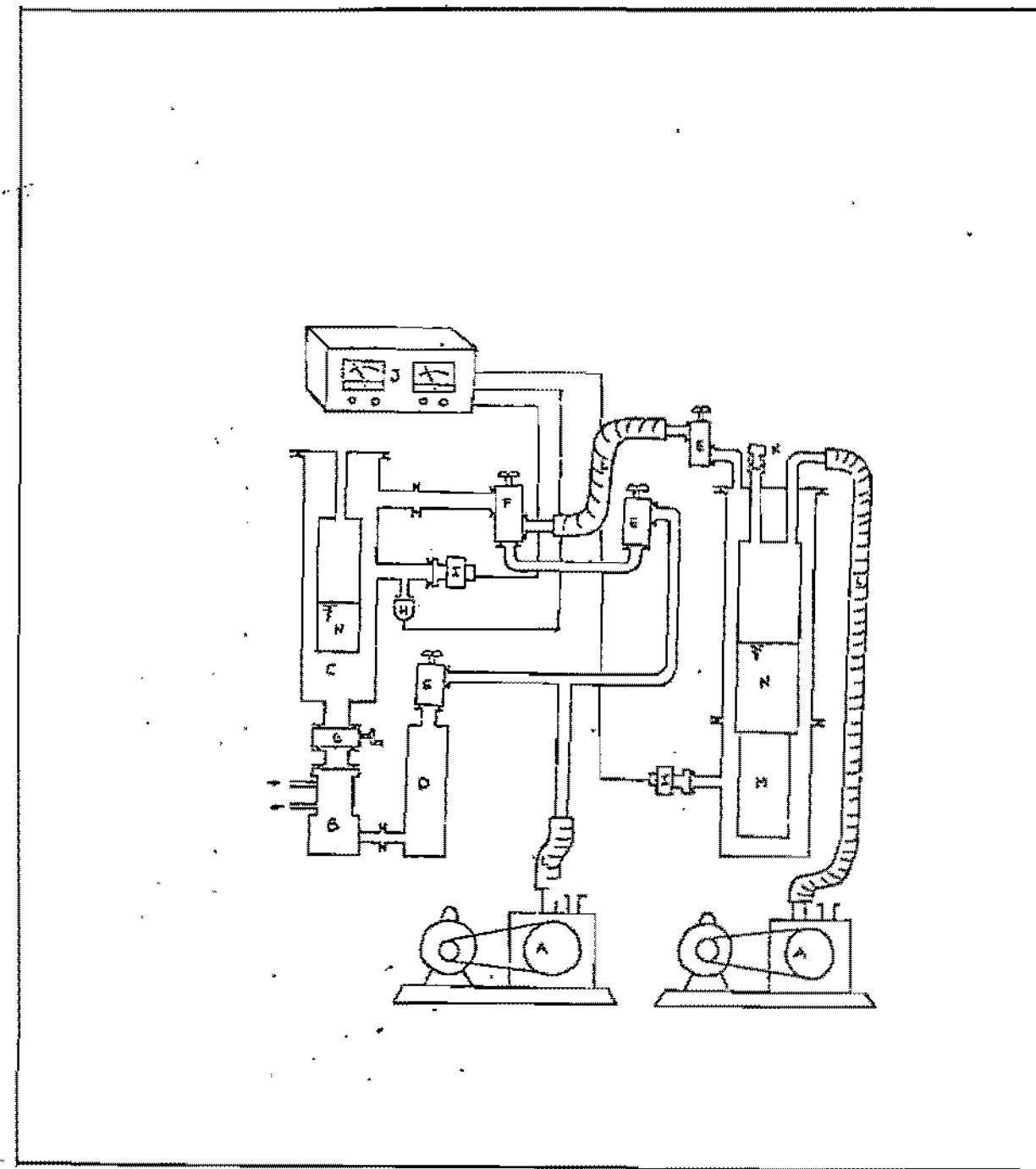


Figura 32 Desenho esquemático dos circuitos de vácuo. onde A são bombas mecânicas; B é a bomba difusora; C é a armadilha criogênica; D é a armadilha de bleo; E e F são válvulas do tipo Vesco; G válvula tipo borbotante; H e I são medidores de vácuo tipo termopar e emissão de calor frio respectivamente; J controle eletrônico dos medidores; K válvula de deixar de refrigerante líquido do calorímetro; L é a manequina flutuável de borrechaz N é o nitropênis líquido; O é o sistema calorimétrico.

$$C(T) = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)$$

onde, m é a massa da amostra, ΔQ é a quantidade de energia fornecida à amostra e ΔT a sua variação de temperatura, que, experimentalmente deve ser a mínima possível.

São necessárias dessa maneira duas quantidades, ou seja, a energia térmica ΔQ , fornecida por efeito Joule e a respectiva variação na temperatura da amostra ΔT . Podemos ver na figura 36 o esquema do circuito de medida e registro necessário para a obtenção dessas quantidades.

Podemos subdividir o esquema em três sistemas de medida e controle, a saber: (a) sistema de medida de temperaturas, (b) sistema de medida das energias e (c) sistema de controle de temperatura da blindagem.

(a) Sistema de medida de temperaturas

Para medir a temperatura da amostra usamos um termômetro de resistência de platina. Para efetuar a medida da resistência utilizamos uma ponte de Wheatstone DC. Devemos lembrar que a resistência a ser medida R_t se encontra dentro do calorímetro e os fios que a ligam à ponte não tem uma resistência desresível R_f pois são de manganina. Esta resistência é eliminada utilizando-se o método dos três fios, desde que a razão entre as resistências padronizadas dos braços da ponte seja igual à unidade,

$$R_1 / R_2 = 1$$

pois pela relação de Wheatstone, temos:

$$R_1 \cdot (R_v + R_f) = R_2 \cdot (R_t + R_f)$$

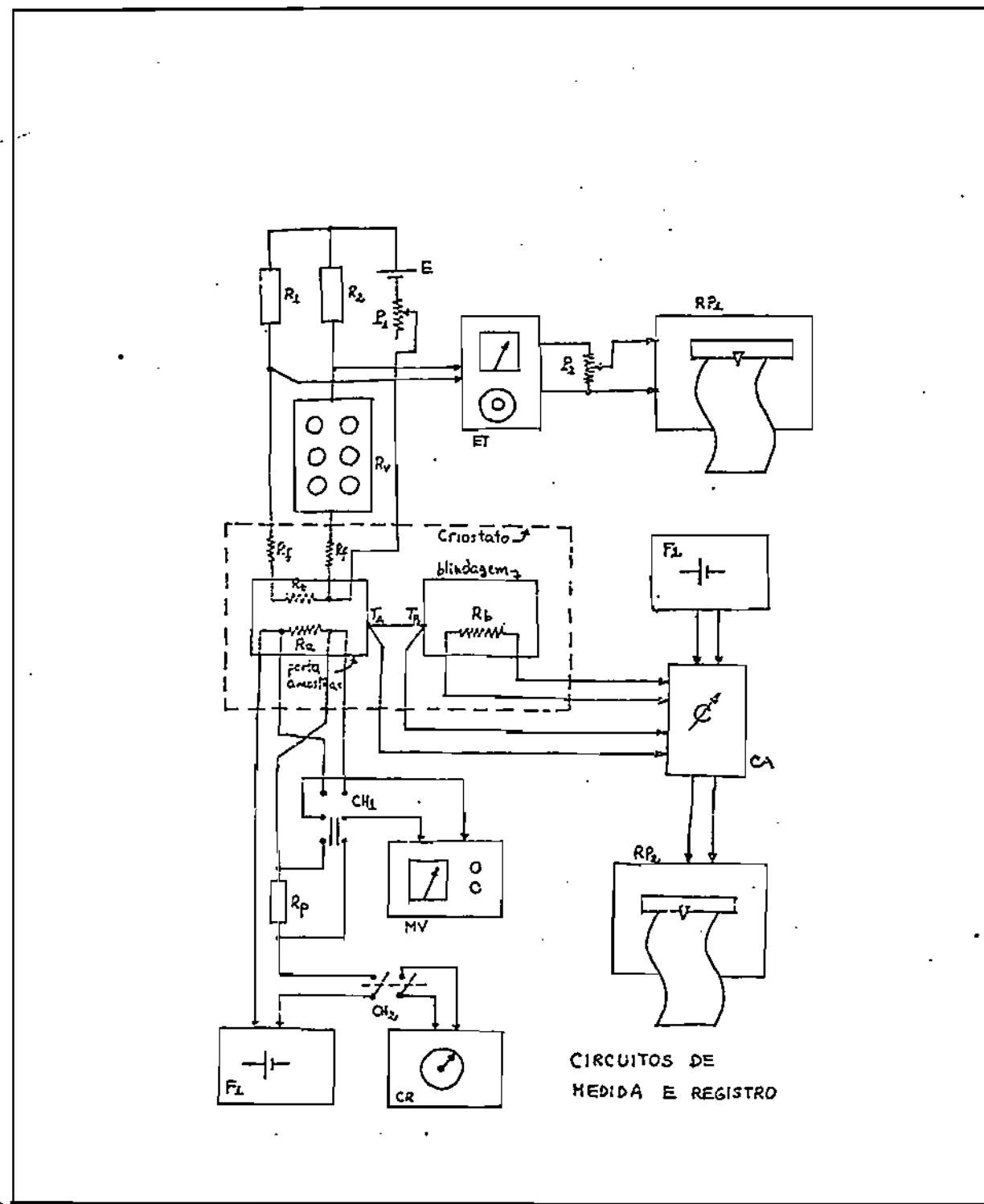


Figura.36 Desenho esquemático dos circuitos de medida e registro do calorímetro.

e as resistências R_f podem ser canceladas.

A ponte é formada por duas resistências fixas (R_1) e (R_2) de 100 Ohms, de uma década resistiva da Leeds Northruff (RV) de alta precisão, que varia de 0.01 a 10 000 Ohms. Esta ponte é alimentada através de uma pilha alcalina de 1.5 V, cuja tensão é atenuada colocando-se um potenciômetro Pi de 10 kOhms. A dissipação da energia na resistência termométrica (R_t) é suficientemente baixa, não contribuindo para aumentar a temperatura da amostra.

Como detector de zero da ponte utilizamos um eletrômetro (ET) da marca Keithley, modelo 153, utilizando as escalas de 300 e 100 microvolts, conforme o intervalo de temperatura utilizado. A saída do eletrômetro está ligada a um registrador potenciométrico (RP1) da marca ECB, modelo 220, através de um divisor de tensão (P2), cuja deflexão é proporcional ao valor contínuo do desvio de zero da ponte.

O registrador indica se a amostra, está se aquecendo, esfriando ou se mantém estável. Sua função é dar a variação da temperatura correspondente ao pulso de calor de aquecimento da amostra.

(b) Sistema de medida das energias

O aquecimento da amostra é feito através do efeito Joule no fio de mangânina, que funciona como resistência aquecedora (R_a) de 27.12 Ohm. A corrente no aquecedor é determinada através da medida de tensão numa resistência padrão de fio de

manganina (R_p) de 23.83 Ohm, em série com a resistência aquecedora. A sua tensão, também é medida, acionando-se uma chave dupla (CH1), que conecta as duas resistências a um multímetro digital (MV) da marca ECB, modelo MDR220, cujos valores tomamos várias vezes durante a medida. A fonte de energia é uma fonte de tensão de alta estabilidade (F1), com saída regulável até 12 V, especialmente projetada para ser utilizada nesta experiência.

O tempo de aquecimento é medido por um cronômetro digital (CR) da Radionave, modelo 9/100 com precisão de 0.01 seg, que é acionado simultaneamente com a fonte (F1) da resistência aquecedora, por meio de uma chave dupla (CH2).

Assim, a quantidade de energia fornecida à amostra, poderá ser dada através da expressão:

$$\Delta Q = \frac{V_{aq} \cdot V_{pd} \cdot \Delta t}{R_{pd}}$$

onde V_{aq} é a tensão medida sobre a resistência aquecedora, V_{pd} é a tensão medida sobre a resistência padrão, R_{pd} é o valor da resistência padrão e Δt é o intervalo de tempo que durou o aquecimento da amostra.

(c) Sistema de controle de temperatura da blindagem.

O controle da temperatura da blindagem é realizada, mediante a informação da diferença de temperatura existente entre a blindagem e o porta-amostras, através de um termopar de cobre-constantan. Os seus pontos de referência são respectivamente a parede externa do porta-amostras (TA) e a parede interna da blindagem (TB). A diferença de temperatura aparece em ter-

mos de força eletromotriz que é enviada ao controle automático de temperaturas (CAT), também construído especialmente para essa experiência. O acompanhamento da linha de estabilidade da diferença de temperaturas entre a blindagem e o porta-amostras é feito no registrador potenciométrico (RP2) do mesmo tipo do anterior.

O controle automático liga ou desliga a tensão fornecida à resistência aquecedora da blindagem (R_b) de fio de manganesina, de 27.12 Ohms, enrolada na blindagem. A tensão é fornecida por uma fonte de tensão de alta estabilidade (F2) com saída regulável, do mesmo tipo anteriormente descrito.

5. CALIBRAÇÃO DO TERMÔMETRO

A calibração do termômetro é uma operação para obter a sua resistência em função da temperatura. A temperatura é medida através de um termopar de cobre-constantan préviamente calibrado.

O termômetro de resistência de platina foi construído a partir de um fio de platina de 0.076 mm de diâmetro, tendo uma resistência de 26.68 Ohms à temperatura de 0°C (gelo fundente). A faixa de temperaturas utilizada foi de 77 a 300 K, e a tomada de dados para a calibração foi feita tanto no esfriamento quanto no aquecimento do porta-amostras.

Para efetuar a sua calibração, utilizamos a montagem de sua própria caixa porta-amostras e o esfriamento e o aqueci-

mento foi realizado segundo a montagem experimental que se pode observar na figura 37, a qual passaremos a descrever.

Para a variação da temperatura usamos o gradiente térmico existente no interior de um reservatório "dewar", parcialmente preenchido com nitrogênio líquido. Cada temperatura foi obtida abaixando-se ou elevando-se o porta-amostras ao longo do eixo do reservatório. As temperaturas obtidas para cada sensor, foram tomadas após um grande período de relaxação térmica, para se ter a certeza de que o sistema estivesse em equilíbrio térmico.

Para a medida da resistência do fio de platina, utilizamos a mesma montagem experimental do calorímetro, já descrita anteriormente. Para a medida da força-eletromotriz utilizamos um multímetro digital da ECB modelo MDR320 de 4 1/2 dígitos e o registrador potenciométrico, também da ECB modelo RB201 para observar as curvas de equilíbrio térmico.

Uma vez obtidos os pares de pontos da resistência e da força eletromotriz, obtivemos as temperaturas relativas a fém em graus absolutos K, e fizemos um ajuste através da regressão polinomial do quinto grau num microcomputador CP-500 da Prologica, através de um programa especialmente desenvolvido para este fim em BASIC, obtendo os seguintes valores para os coeficientes do polinômio:

$$T(R) = R_0 + R_1 \cdot R + R_2 \cdot R^2 + R_3 \cdot R^3 + R_4 \cdot R^4 + R_5 \cdot R^5$$

onde os coeficientes, são:

$$\begin{array}{lll} R_0 = 21.6733 & R_2 = -0.664851 & R_4 = -3.20079E-6 \\ R_1 = 14.7825 & R_3 = 0.0360293 & R_5 = 6.02310E-6 \end{array}$$

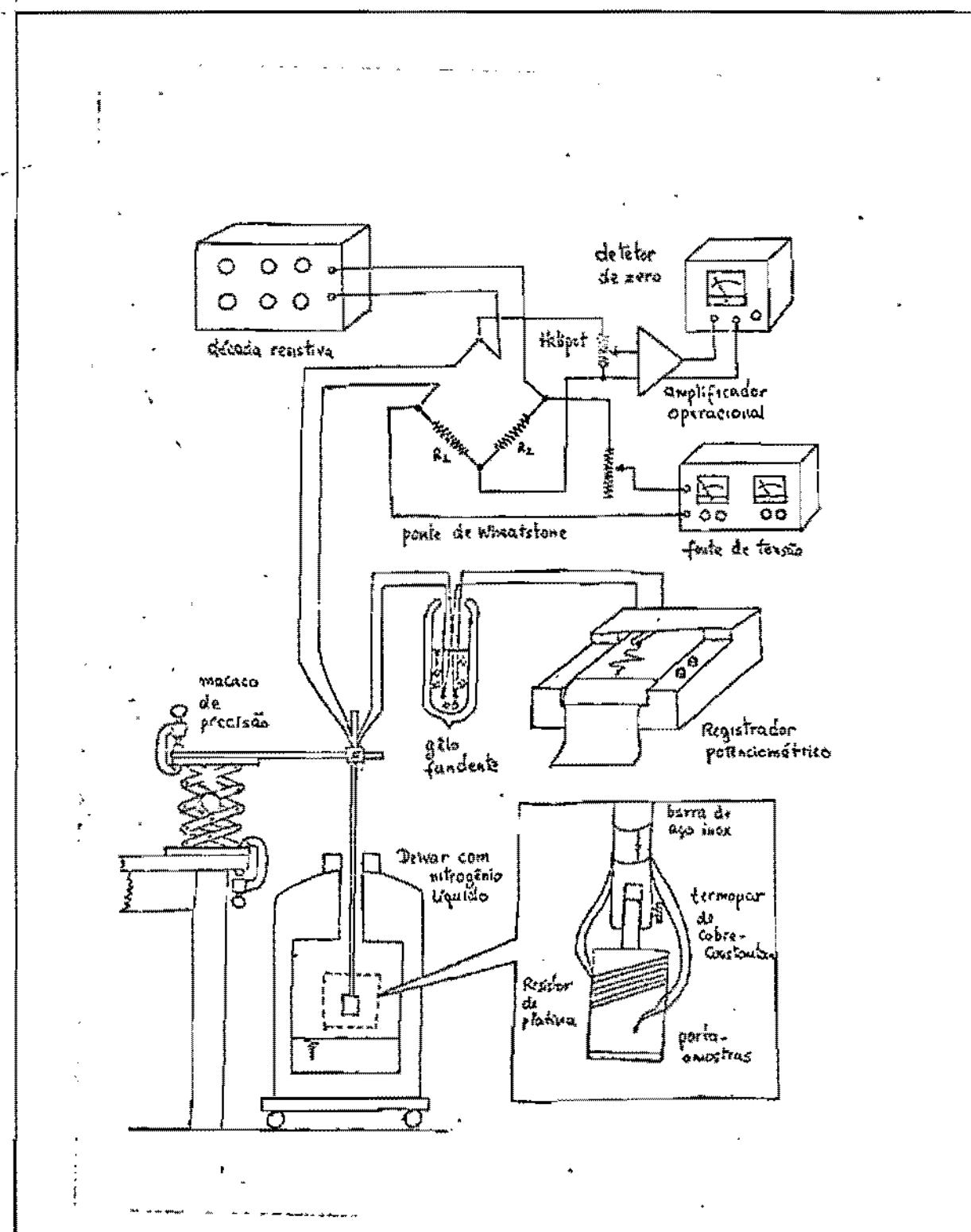


Figura.37 Desenho esquemático do sistema utilizado para a calibração do termômetro de Platina.

e sendo os coeficientes de correlação R e desvio padrão \bar{S} :

$$R = 1.00000$$

$$\bar{S} = 0.0390435$$

Os dados experimentais e a curva de calibração ajustada podem ser vistos no gráfico da figura 38, onde os círculos cheios representam os dados obtidos durante o aquecimento, enquanto que os círculos vazios representam os dados do resfriamento, a linha contínua representa a curva do polinômio ajustado.

Comparando a curva de sensibilidade obtida no nosso ajuste com a curva de sensibilidade do termômetro padrão do IPTS Rubin (1970) e Swanson (1970), podemos ver uma boa concordância dos resultados. As pequenas discrepâncias que aparecem, podem ser atribuídas às impurezas que aparecem na composição do fio de platina.

As curvas de sensibilidade do termômetro podem ser observadas nos gráficos da figura 39.

6. MEDIDA DO CALOR ESPECÍFICO

Uma curva típica obtida no registrador é apresentada na figura 40. Nela são anotados o valor da resistência inicial R_i e a sensibilidade da ponte r . A sensibilidade é dada pela relação da variação da resistência R pelo deslocamento L . Fixando-se o zero do registrador na marca dos 50, o cálculo do

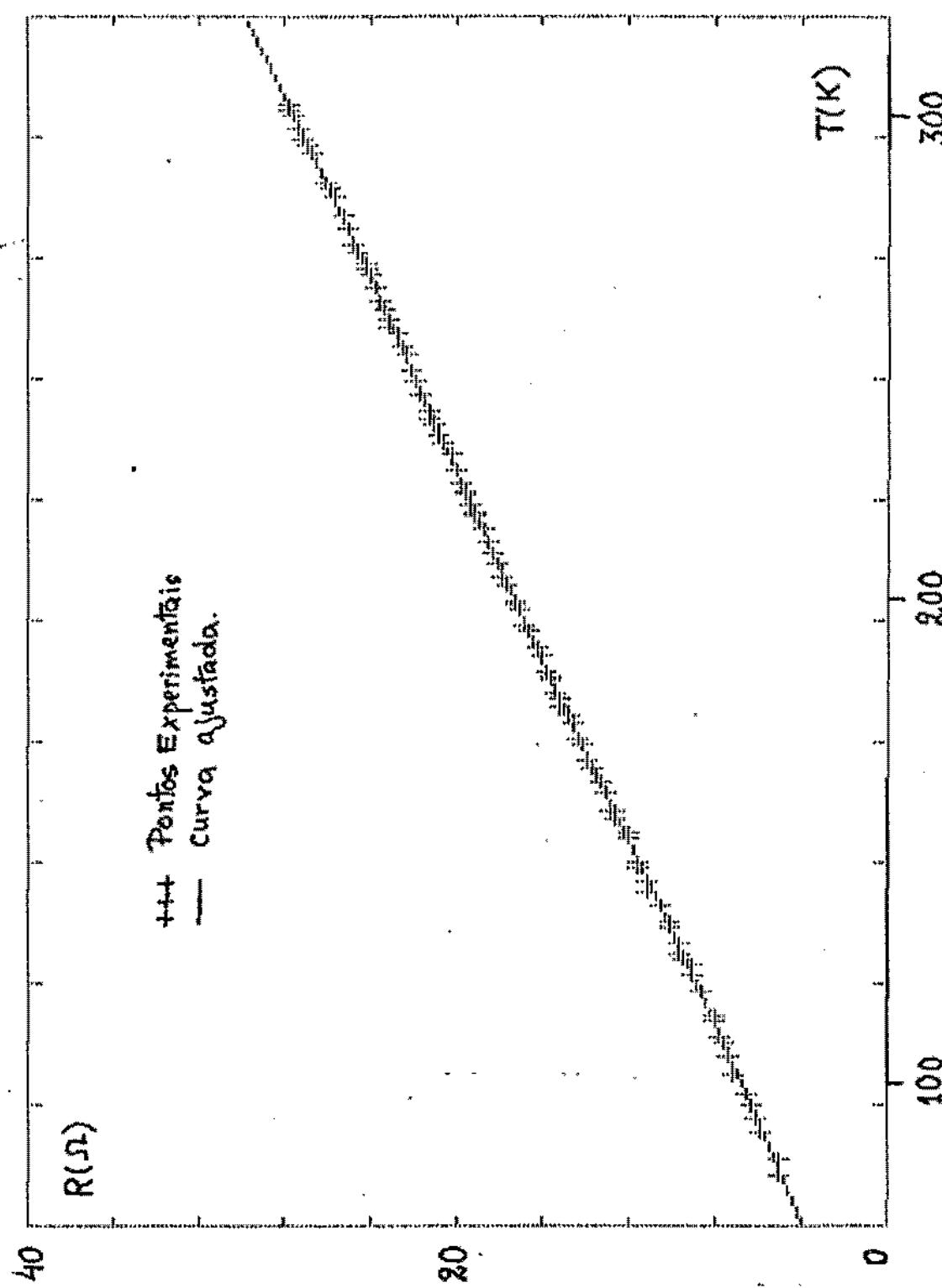


Figura.38 Gráfico da curva de calibração do termômetro de Platina, onde podemos ver os pontos experimentais, bem como a curva ajustada.

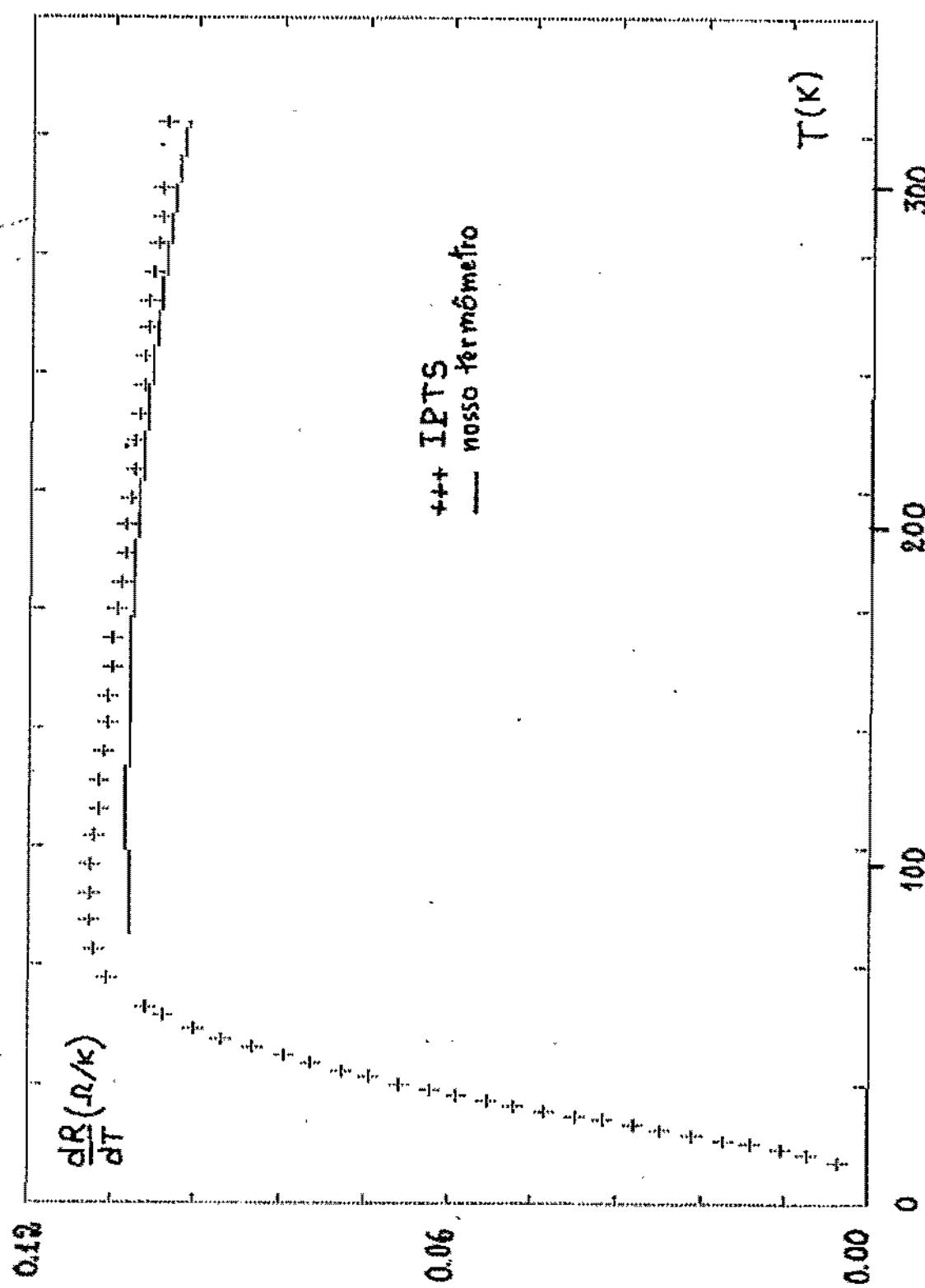


Figura.39 Gráfico da curva de sensibilidade do termômetro de platina, comparada com a curva padrão dada pelo I.P.T.S.

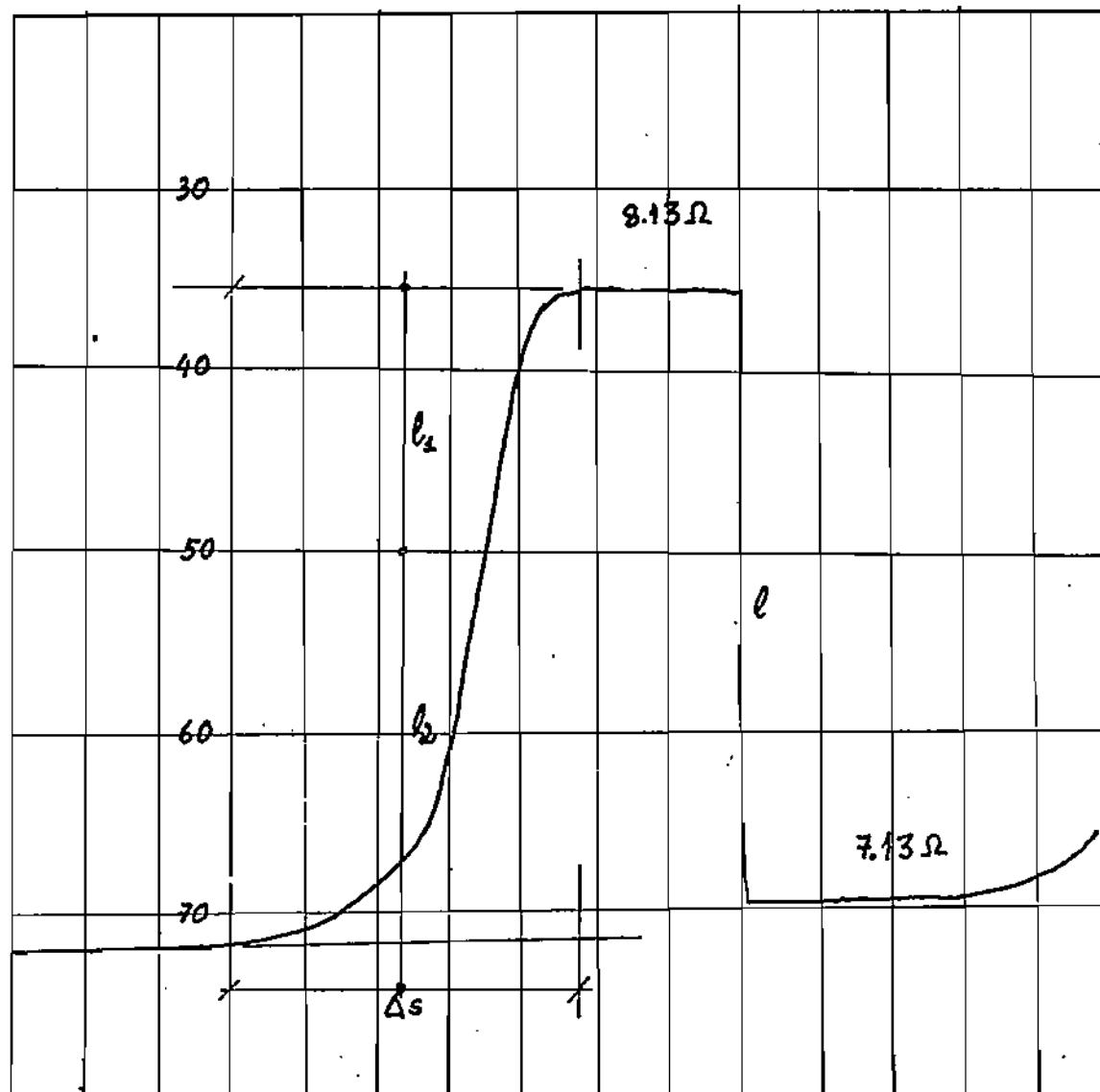


Figura.40 Um exemplo de uma curva obtida no registrador poten-
ciométrico, com a indicação da maneira com que foram
tomados os dados.

incremento de temperatura da amostra será feito por:

$$R_i = R + r \cdot L_i$$

$$R_f = R + r \cdot L_f$$

onde R é a resistência lida na ponte no início do aquecimento, L_i é o deslocamento do início do aquecimento até o centro do papel e L_f é o deslocamento do centro até o final de aquecimento. Com isso encontramos as resistências R_i do início de aquecimento e R_f do final do aquecimento.

A ligeira inclinação das linhas de base do início e do fim do aquecimento são resultantes da diferença de temperatura existente entre a amostra e a blindagem. Indicamos por Δs o início e o fim do processo do aquecimento da amostra. Deveremos calcular L_i e L_f a partir do meio de Δs para o cálculo correta das temperaturas.

Usando o ajuste de $T = T(R)$ para as temperaturas podemos encontrar assim os valores de T_i e T_f que são respectivamente a temperatura inicial e final durante o processo de aquecimento. Desse modo, podemos encontrar a variação da temperatura dada por

$$\Delta T = T_f - T_i$$

A temperatura média do intervalo é considerada como a temperatura T do calor específico da amostra nesse intervalo, sendo calculada por

$$T = (T_i + T_f)/2$$

Durante o processo de aquecimento, registramos periodicamente os valores das tensões aplicadas na resistência aquecedora V_{aq} e na resistência padrão V_{pd} . Tomamos os valores médios dessas tensões para o cálculo da energia absorvida pela amostra.

Assim podemos calcular a capacidade térmica da amostra a partir da relação:

$$C(T) = \frac{V_{aq} \cdot V_{pd} \cdot \Delta t}{R_{pd} \cdot \Delta T}$$

Para se calcular o calor específico da amostra devemos calcular a capacidade térmica do porta-amostras, que será C_{pa} , depois a capacidade térmica do conjunto porta-amostras mais a amostra C_t . Assim subtraindo esses valores resulta a capacidade térmica da própria amostra:

$$C_a = C_t - C_{pa}$$

O calor específico então será dado por:

$$c = C_a/m$$

onde m é a massa total da amostra.

7. APROXIMAÇÃO PARA ALTAS TEMPERATURAS DO MODELO DE DEBYE.

O calor específico de sólidos, segundo o Modelo de Debye, é dado pela seguinte expressão:

$$C_V(T) = (3 \cdot N \cdot k) \cdot 3 \cdot (T/E) \int_0^{B/T} \frac{u^4 \cdot e^{-u}}{(e^{-u} - 1)^2} du$$

onde $C_v(T)$ é o calor específico, N é o número de Avogadro, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e θ é a temperatura de Debye. Esta integral não pode ser desenvolvida analiticamente para toda a faixa de temperaturas, podendo ser desenvolvida numericamente. É costume definir

$$D(T/\theta) = 3 \cdot (T/\theta)^3 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{u^4 \cdot e^{-u}}{(e^u - 1)^2} du$$

como função de Debye.

Como as nossas medidas de calor específico se encontram na faixa de temperaturas de 80 a 300 K, é possível se desenvolver uma expressão aproximada para a função de Debye.

Partindo da função de Debye e integrando por partes, obtemos a seguinte expressão:

$$D(T/\theta) = 12 \cdot (T/\theta)^3 \cdot \int_0^{T/\theta} \frac{u^3 \cdot du}{e^u - 1} = \frac{3 \cdot (T/\theta)^3}{(e^{T/\theta} - 1)}$$

Como $\theta/T < 2\pi$, já que a faixa de temperaturas que utilizamos é por volta da temperatura de Debye, podemos utilizar a expansão em série de Bernoulli:

$$\frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} + \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{B_i}{(2i)!} x^{2i}$$

Onde, B_i , são os números de Bernoulli e se encontram tabelados (Spiegel, 1968). Os valores dos números de Bernoulli utilizados são os seguintes:

$$B_1 = 1/6 ; \quad B_2 = 1/30 ; \quad B_3 = 1/42 ; \quad B_4 = 1/30$$

Assim a série expandida toma a forma de:

$$\begin{aligned} \frac{x}{e^x - 1} &= 1 - \frac{x}{2} + \frac{B_1}{2!} \frac{x^2}{2} - \frac{B_2}{4!} \frac{x^4}{4} + \frac{B_3}{6!} \frac{x^6}{6} - \frac{B_4}{8!} \frac{x^8}{8} + \dots \\ &= 1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} - \frac{x^4}{720} + \frac{x^6}{30240} - \frac{x^8}{1209600} + \dots \end{aligned}$$

Assim, utilizando essa expansão podemos calcular a função de Debye em série de potências de θ/T . O resultado é o seguinte:

$$D(\theta/T) = 1 - \frac{(\theta/T)^2}{20} + \frac{(\theta/T)^4}{560} - \frac{(\theta/T)^6}{18144} + \frac{(\theta/T)^8}{633600} - \dots$$

Assim, o calor específico pode ser calculado através de

$$C_v(T) = (\bar{z} \cdot N \cdot k) \cdot \left[1 - \frac{(\theta/T)^2}{20} + \frac{(\theta/T)^4}{560} - \frac{(\theta/T)^6}{18144} + \frac{(\theta/T)^8}{633600} - \dots \right]$$

Esta aproximação pode ser vista no gráfico de $C_v(T)/(\bar{z} \cdot N \cdot k)$ em

função de (T/θ) para os valores de Debye que se encontram tabelados (McQuarrie, 1973), e o ajuste pode ser observado no gráfico da figura 41.

Deve-se lembrar que o Modelo de Debye foi calculado para o calor específico a volume constante e os resultados experimentais obtidos através do calorímetro adiabático são de calor específico a pressão constante. A relação entre os dois é dada por:

$$C_p - C_v = \frac{T \cdot V \cdot \beta^2}{K}$$

onde T é a temperatura absoluta, V é o volume molar, β é o coeficiente de expansividade térmica e K é o coeficiente de compressibilidade.

Para temperaturas baixas esta diferença é desprezível, porém para temperaturas médias e altas, que é o nosso caso, esta diferença se mostra bastante sensível, de modo que, enquanto C_v se estabiliza em $(3.N.k)$, C_p continua aumentando progressivamente e depende da natureza do material. Utilizando os dados experimentais tabelados (Zemansky, 1973) para o cobre, obtivemos o gráfico $(C_p - C_v)$ em relação a temperatura, que pode ser observado na figura 42. Estes dados serão úteis no ajuste dos dados experimentais da capacidade térmica do portamostros.

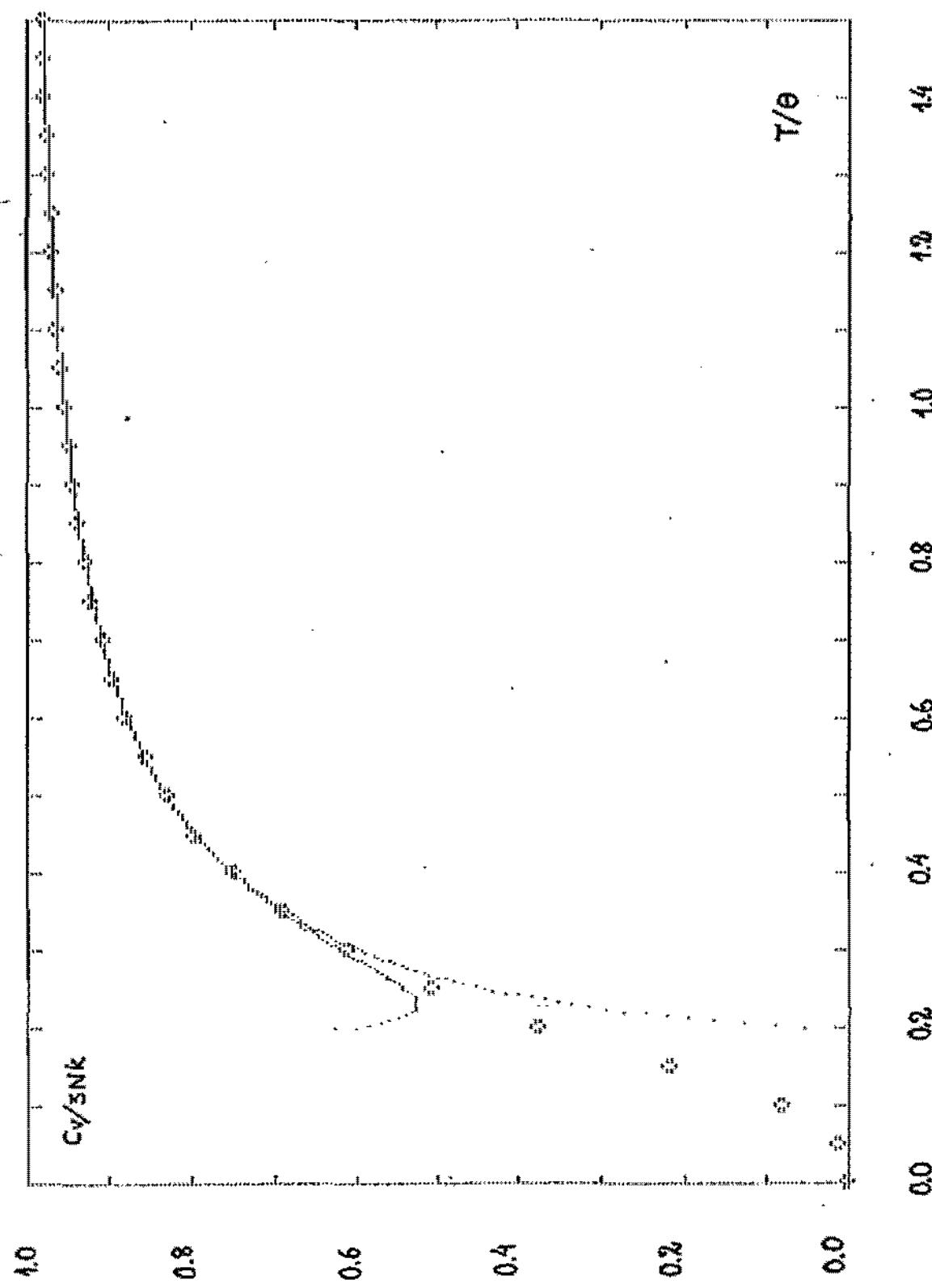


Figura 41 Gráfico de ajuste segundo a aproximação para altas temperaturas do Modelo de Debye.

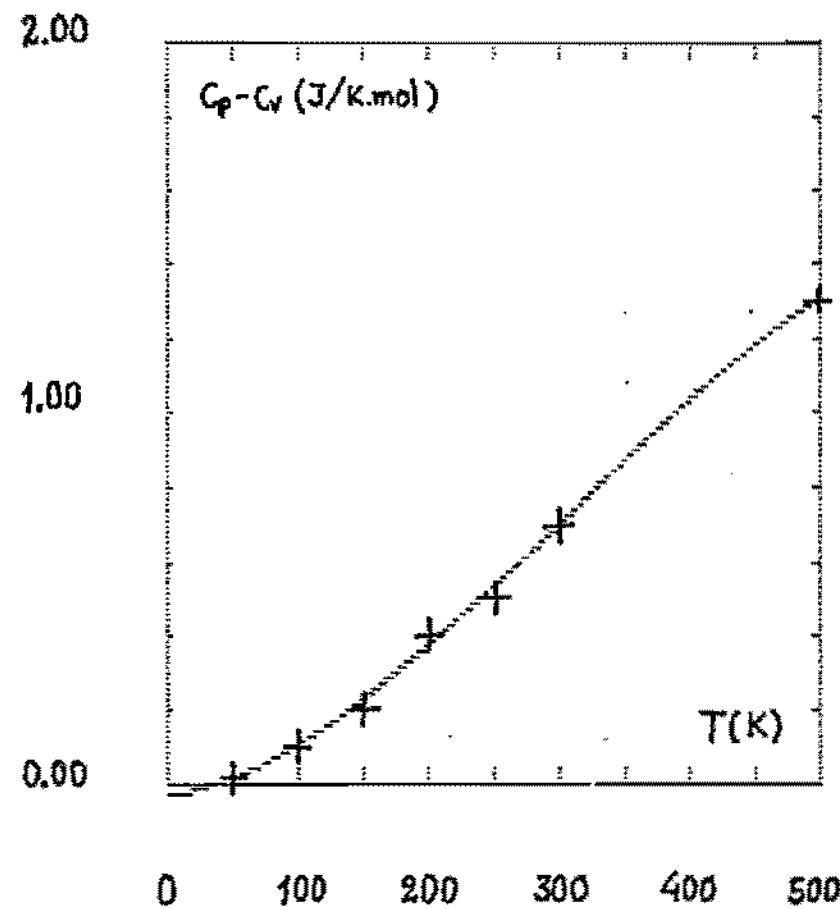


Figura 4B Gráfico de $(C_p - C_v)$ versus Temperatura para o Iodo a partir dos dados experimentais tabelados. (Zaretsky, 1978).

8. RESULTADOS OBTIDOS

Para se medir o calor específico do cristal de cloreto de níquel dihidratado, foram utilizadas 43.215 g de amostra.

A massa de uma unidade fórmula desse cristal é de 165.6456 g.

A capacidade térmica do porta amostras vazio, medida nas condições anteriormente descritas, se apresenta como uma curva típica de um metal. Isto se deve ao fato de que o material predominante na sua constituição é o cobre e a sua massa é de 26.9130 g. O ajuste da curva experimental foi realizado através da fórmula de Debye ($\theta = 315\text{ K}$), levando em conta o térmo da diferença ($C_p - C_v$). Podemos observar os dados experimentais e a curva ajustada no gráfico da figura 43, que mostra uma boa concordância.

Os dados experimentais do calor específico a pressão constante do cristal $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na faixa de temperaturas de 77 a 300 K, podem ser observados no gráfico da figura 44. Apresenta-se claramente uma transição de fase de primeira ordem na temperatura de (220±1) K, que deve ser atribuída à uma transição de fase estrutural.

9. PRECISÃO DAS MEDIDAS

A determinação do erro experimental na medida do Calor Específico é complexa, devido as várias fontes de erro que

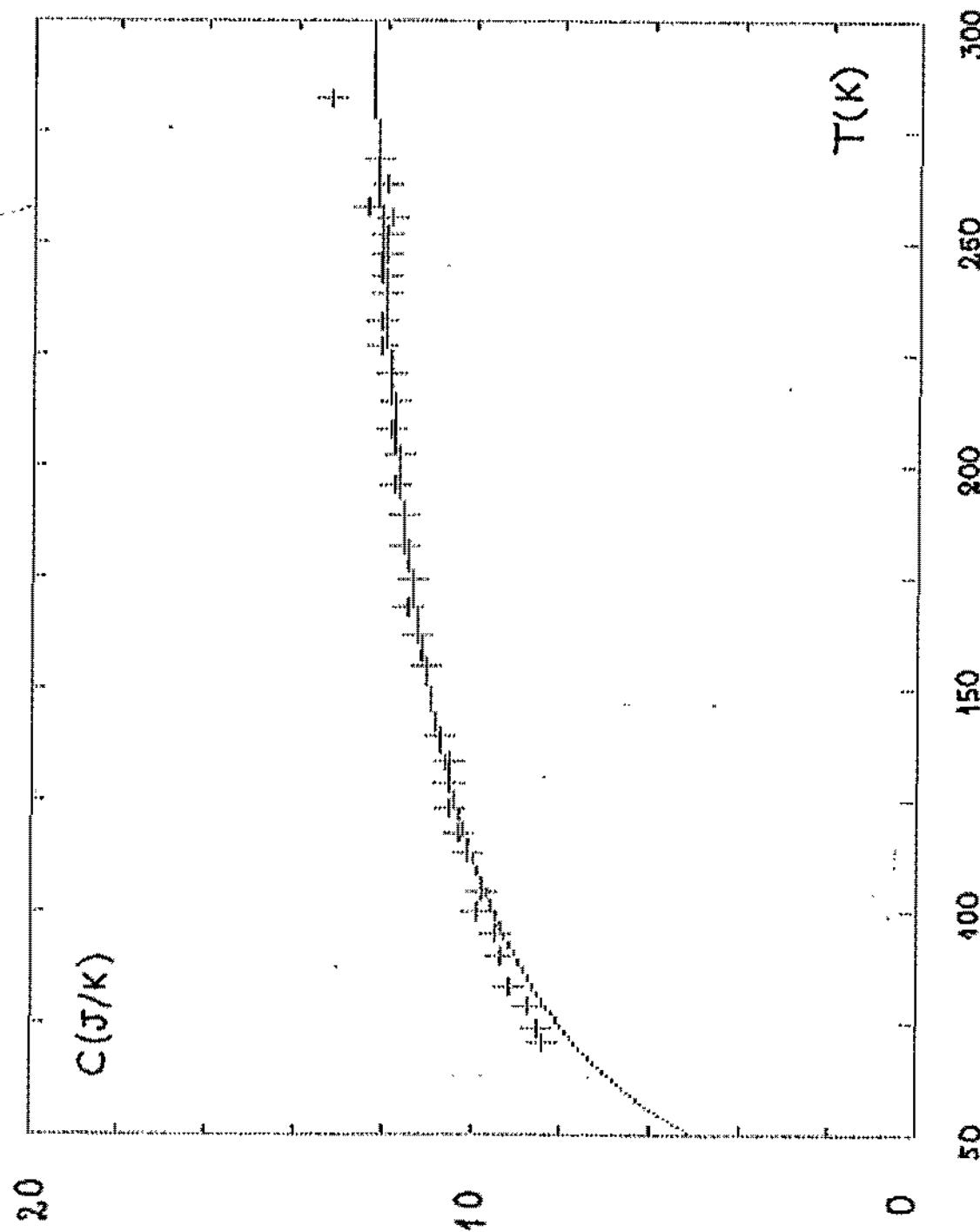


Figura 43 Gráfico da capacidade térmica de porta amostras do calorímetro, podemos ver os dados experimentais e a curva ajustada.

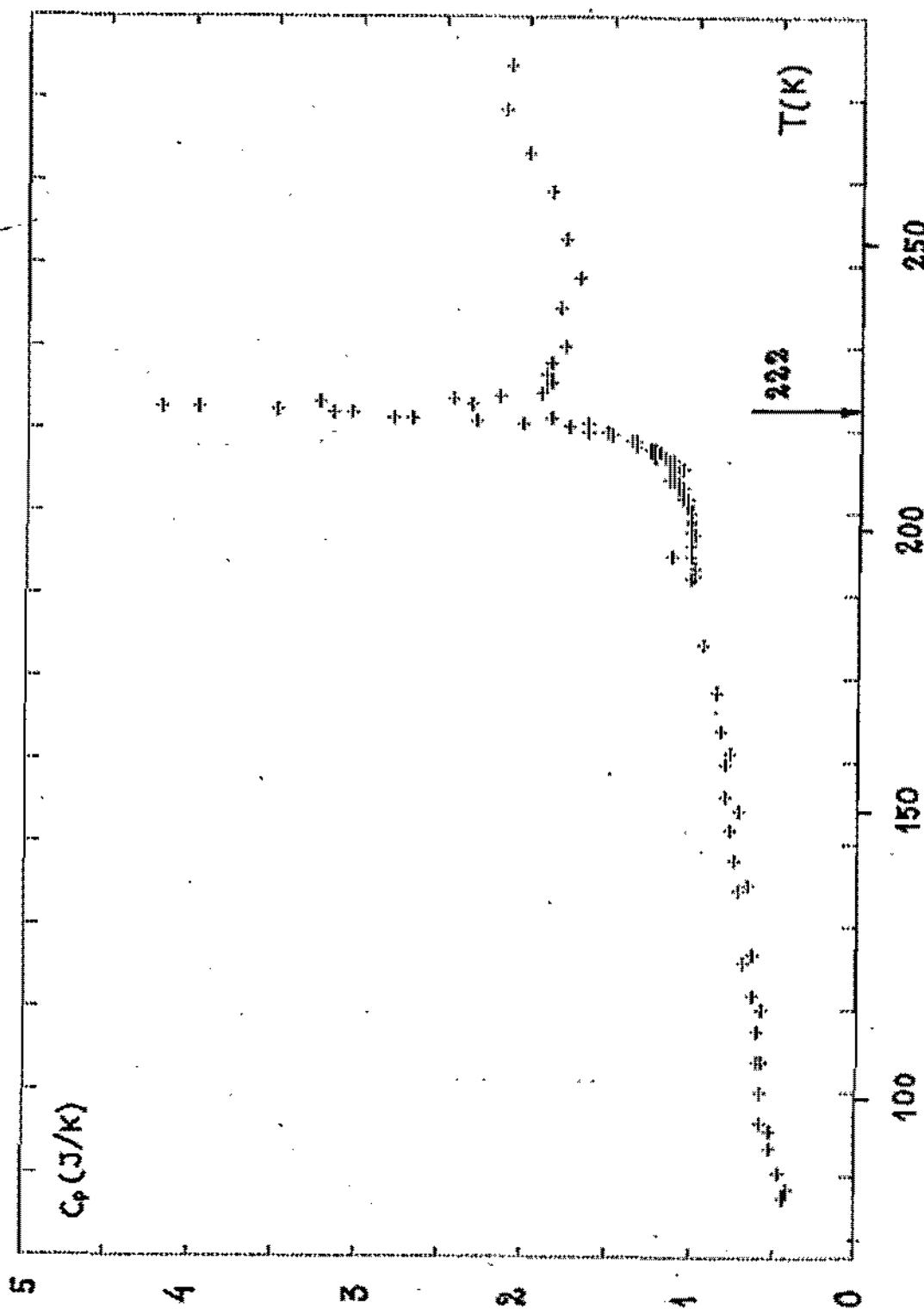


Figura.44 Gráfico de calor específico a pressão constante do cristal de Cloreto de Níquel Dihidratado na faixa de temperaturas de 77 a 300 K.

dificultam a sua avaliação.

É possível avaliar o erro que afeta as nossas medidas a partir das seguintes considerações. O erro na determinação do Calor Específico é devido basicamente ao erro de medida de energia, do processo de obtenção do acréscimo de temperatura e da medida da massa da amostra. Os cálculos indicam que a porcentagem de erro nas medidas que efetuamos se situam na seguinte ordem:

$$\text{erro na tensão} = 10^{-2} \%$$

$$\text{erro na resistência} = 10^{-2} \%$$

$$\text{erro no tempo} = 10^{-5} \%$$

O acréscimo de temperatura é a maior fonte de erro e depende da curva obtida no registrador. Embora a curva de calibração do termômetro de platina fosse excelente, as curvas no registrador fornecem um erro considerável, devido a imprecisão na localização das retas de extração que dão as temperaturas iniciais e finais. Estimamos o erro em torno de 1 %, devido a este fator. A massa da amostra pode ser conhecida com uma precisão de 10^{-5} % numa balança com precisão de 10^{-6} g. Esse erro deve ser um pouco maior devido a manipulação da amostra, porém este efeito no contexto geral é desprezível.

Desta forma podemos dizer que os nossos resultados de calor específico estão afetados com um erro de cerca de 1 %.

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Condutividade Elétrica é uma das propriedades intrínsecas de um determinado material. A partir da sua grandeza e o seu comportamento com a temperatura, podemos verificar se o cristal se comporta como um metal, um isolante, um semicondutor ou um semimetal.

Os cristais unidimensionais se agrupam em cadeias lineares extensas ou em empilhamentos de moléculas planas, principalmente de compostos orgânicos. As cadeias lineares unidimensionais podem apresentar cadeias de ponte simples, dupla ou tripla que são respectivamente os compostos do tipo não esterequiométrico, MX_6 ou $MX_2 \cdot 2Y$ e AMX_3 , respectivamente, segundo Day(1976). O nosso cristal se encaixa no grupo $MX_2 \cdot 2Y$.

A condutividade elétrica é uma propriedade da matéria que cobre um grande intervalo de valores. A unidade de medida é mho/cm, que é a recíproca da resistência elétrica ohm/cm. Os melhores isolantes, tais como o Teflon e o Poliestireno, têm condutividades da ordem de 10^{-18} mho/cm, e os melhores condutores

À temperatura ambiente, tais como o cobre e a prata, tem cerca de 10^6 mho/cm. Muitos dos materiais de cadeias lineares têm condutividades que estão no intervalo de 100 a 10.000 mho/cm.

1. MECANISMOS DE CONDUÇÃO

A condutividade de um sólido é determinada pela sua estrutura eletrônica. A distribuição dos elétrons na vizinhança de um átomo é descrita por um conjunto de orbitais, onde cada um tem a forma e tamanho característico. Nos orbitais de sólidos altamente condutores os átomos adjacentes ou moléculas, se superpõem. Neste caso os elétrons que pertencem a esses orbitais podem se mover livremente através da rede, são os chamados elétrons livres. Os condutores de cadeias lineares são materiais nos quais existe um "overlapp" de orbitais sómente ao longo de um eixo. Por exemplo, no cristal de tetracianocluroplatínato (TCP) segundo Epstein e Miller (1979), os orbitais em questão são orbitais do átomo de platina, designados por dz que se estendem bem acima e bem abaixo dos planos do TCP. Num cristal de TCP os íons da platina estão separados por uma distância da ordem de 3.36 Å, distância esta que permite os orbitais dz da platina se sobrepor. Para efeito de comparação, a distância interatômica da platina metálica, que é um excelente condutor, é da ordem de 2.79 Å. A condutividade de um cristal de (KCP) cuja fórmula é $K_{1.75} Pt(CN)_4 \cdot 1.5 H_2O$ é da ordem de 300 mho/cm.

Uma consequência da estrutura linear na condutividade é a extrema sensibilidade aos defeitos e à desordem. Num sólido tridimensional um defeito puntual pode reduzir a condutividade por espalhamento de elétrons, mas ele não bloqueia completamente a condução porque os elétrons podem contorná-lo. Num material de cadeia linear, por outro lado, um defeito puntual na mesma interrompe completamente a sua condução. Se muitas cadeias forem interrompidas então a condução do cristal é seriamente afetada. Devido a este fato os cristais devem ser crescidos quase puros e cristalográficamente perfeitos (sem deslocações). No cristal de TCP foram feitas medidas de condutividade em duas amostras, uma crescida de modo quase perfeito e a outra por meios mais convencionais. O resultado foi de que a relação entre ambas daria de ordem de 100.000 vezes.

O estado de ocupação das bandas de energia e a grandeza das lacunas entre elas determinam a maioria das propriedades elétricas de um sólido. Podemos classificar um sólido como metal, isolante, semicondutor ou semimetal, de acordo com a sua configuração de suas bandas de energia.

A condutividade de um metal é limitada pelo espalhamento dos elétrons em movimento. Em altas temperaturas, a principal causa do espalhamento é a interação dos elétrons de condução com as vibrações dos átomos da rede cristalina. Quando a temperatura diminui a sua condutividade aumenta. Um outro fator limitante de condutividade num metal é o espalhamento dos elétrons pelas imperfeições da rede e impurezas que aparecem no cristal.

A condução nos semicondutores, por sua vez, é possível quando um elétron é excitado por um quantum de energia irradiada que o faz se mover da banda cheia para um dos níveis vazios da banda vazia. Tal mudança na energia de um elétron cria efetivamente dois transportadores de carga, ou seja, o elétron da banda de condução e o seu buraco deixado na banda de valência. A energia mínima necessária para criar estes transportadores de carga é igual à largura do "gap" entre as bandas. Transportadores de carga podem também serem criados através de defeitos ou impurezas difundidas no cristal.

Dois fatores determinam a condutividade de um semicondutor:

- (1) A concentração dos transportadores de carga.
- (2) A sua mobilidade, que é o tempo médio que o transportador pode se mover antes de ser espalhado.

Assim sendo, devido à excitação térmica dos elétrons, através do "gap" da banda, a concentração dos transportadores de carga aumenta com a temperatura, mas também este efeito aumenta o espalhamento dos elétrons pela rede, reduzindo a sua mobilidade. Na maioria dos semicondutores o aumento da temperatura, dentro da faixa prática de uso, a concentração dos transportadores de carga tem influência dominante. Como resultado a condutividade diminui com a diminuição da temperatura, em contraste com o que acontece com os metais.

Nos cristais unidimensionais, podem aparecer materiais que se comportam segundo estas características, como por

exemplo: $(BN)_x$ se comporta como um semimetal, o K(TCP) como um metal e $(TTF)(TCNQ)$ como um semicondutor.

Uma das propriedades que fornece maior número de informações sobre materiais de cadeias lineares é a variação de sua condutividade com a temperatura. Podemos classificá-los em três grandes categorias:

Classe I - tem uma condutividade à temperatura ambiente entre 10 mho/cm a 100 mho/cm ; quando a temperatura é reduzida, a sua condutividade decresce rapidamente.

Classe II - tem uma condutividade à temperatura ambiente entre 10 mho/cm a 100 mho/cm ; quando a temperatura é reduzida a sua condutividade cai lentamente até um certo ponto para depois cair rapidamente.

Classe III - tem uma condutividade à temperatura ambiente maior do que 100 mho/cm ; quando a temperatura é reduzida a condutividade cresce ligeiramente até um ponto máximo para depois cair rapidamente.

O modelo fenomenológico que descreve o comportamento das três classes de condutores de cadeias lineares, para temperaturas superiores a 70 K é o seguinte: a condutividade é definida pelo produto de três grandezas:

$$\sigma = n \cdot e \cdot u$$

onda e é a carga do elétron; n é a concentração dos portadores de carga e μ é a mobilidade dos portadores de carga.

A concentração dos portadores de carga é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, na aproximação para altas temperaturas, que é dada por:

$$n = \exp(-E_g/2 \cdot k \cdot T)$$

onde E_g é a separação entre as bandas de energia e T a temperatura em graus absolutos.

A mobilidade dos portadores de carga é igual a:

$$\mu = T^{-\frac{1}{2}}$$

onde α é um coeficiente que depende da dispersão que os elétrons sofrem com as vibrações da rede.

Assim, para se obter as curvas características da classe de condutores lineares, basta conhecer os valores do parâmetro α e do "gap" de energia E_g . Um comportamento deste tipo pode ser observado na figura 45.

2. MODELO DE MOTT-HUSBARD.

Este modelo explica a transição condutor-semicondutor que aparece nos cristais quasi-unidimensionais da Classe III. A sua hipótese se concentra na separação das bandas de energia

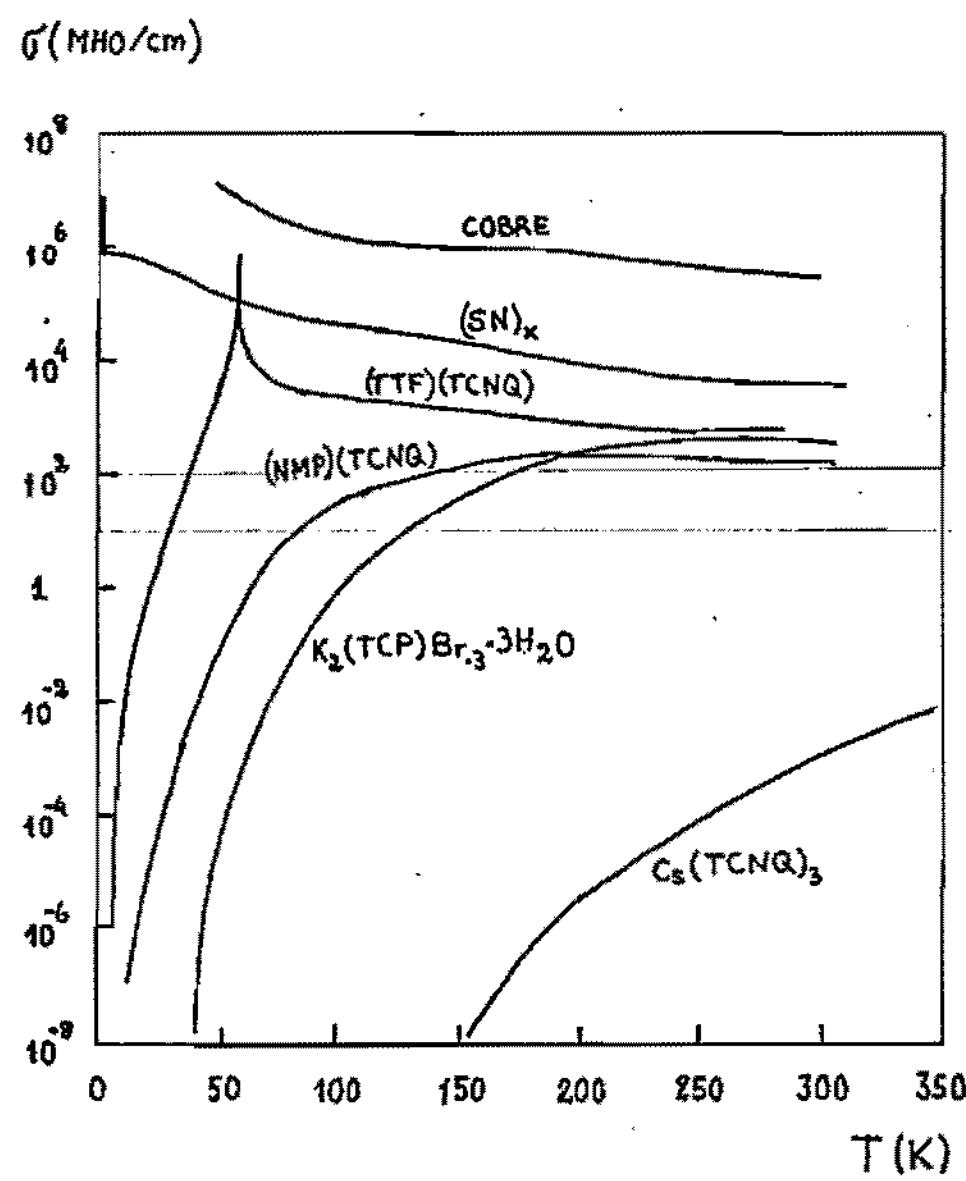
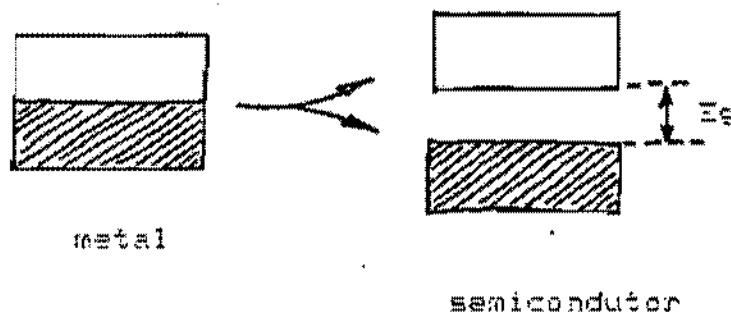


Figura-45 Gráfico das curvas de condutividade para as diversas classes de condutores unidimensionais.

nos sólidos, de características metálicas, por um efeito eletrostático.

Embora cada orbital possa conter apenas dois elétrons com mesma energia, Mott achou que pode surgir uma repulsão eletrostática entre eles. Se a energia desta repulsão for maior do que a largura da banda de energia, na qual os elétrons se movem, então, a banda pode se separar em duas partes.



A metade inferior deveria ser preenchida quando todo o orbital tivesse adquirido um elétron simples, em seguida, outros elétrons adicionados ao sólido deveriam preencher os orbitais que já estão ocupados por um dos elétrons. A adição deste segundo elétron exigiria uma energia um pouco maior do que a normal, para que pudesse vencer a repulsão. Em outras palavras, produziria uma certa separação entre as duas bandas de energia.

Assim sendo, quando a banda metálica se desdobra em duas bandas, a metade inferior que está totalmente cheia, se comporta como banda de valência e a metade superior, que está totalmente vazia, será a banda de condução e o material se comporta como um semicondutor.

Este modelo não explica adequadamente todos os metais da Classe III e parcialmente os da Classe II, sendo necessário um outro modelo para explicá-los adequadamente.

3. TRANSIÇÃO DE PEIERLS

No ano de 1953, Peierls propôs um novo tipo de transição de fase eletrônica. Ele ressaltou que todo condutor unidimensional poderia sofrer uma alteração do espaçamento periódico da rede cristalina. Uma hipótese básica do modelo de bandas dos materiais unidimensionais, consiste na afirmação de que o espaço entre as unidades de uma cadeia linear é uniforme. Entretanto, dentro de certas condições, pode-se reduzir a energia dos elétrons se for criado um intervalo proibido no nível ocupado mais alto de uma banda de energias parcialmente cheia. (Figura 46). O resultado desse processo é a conversão de um metal em um semicondutor, isto é, um material que só possui bandas cheias e bandas vazias. Esta banda proibida pode ser produzida através de uma distorção periódica da rede cristalina.

No caso mais simples, no qual uma banda está inicialmente parcialmente cheia, as unidades da cadeia se agrupam formando pares, criando assim espaços entre as unidades alternadamente estreitas e largas. A distorção resultante produz esta separação entre o nível ocupado de energia mais alta e o nível vazio de energia mais baixa; com isto o metal se converte num semicondutor.

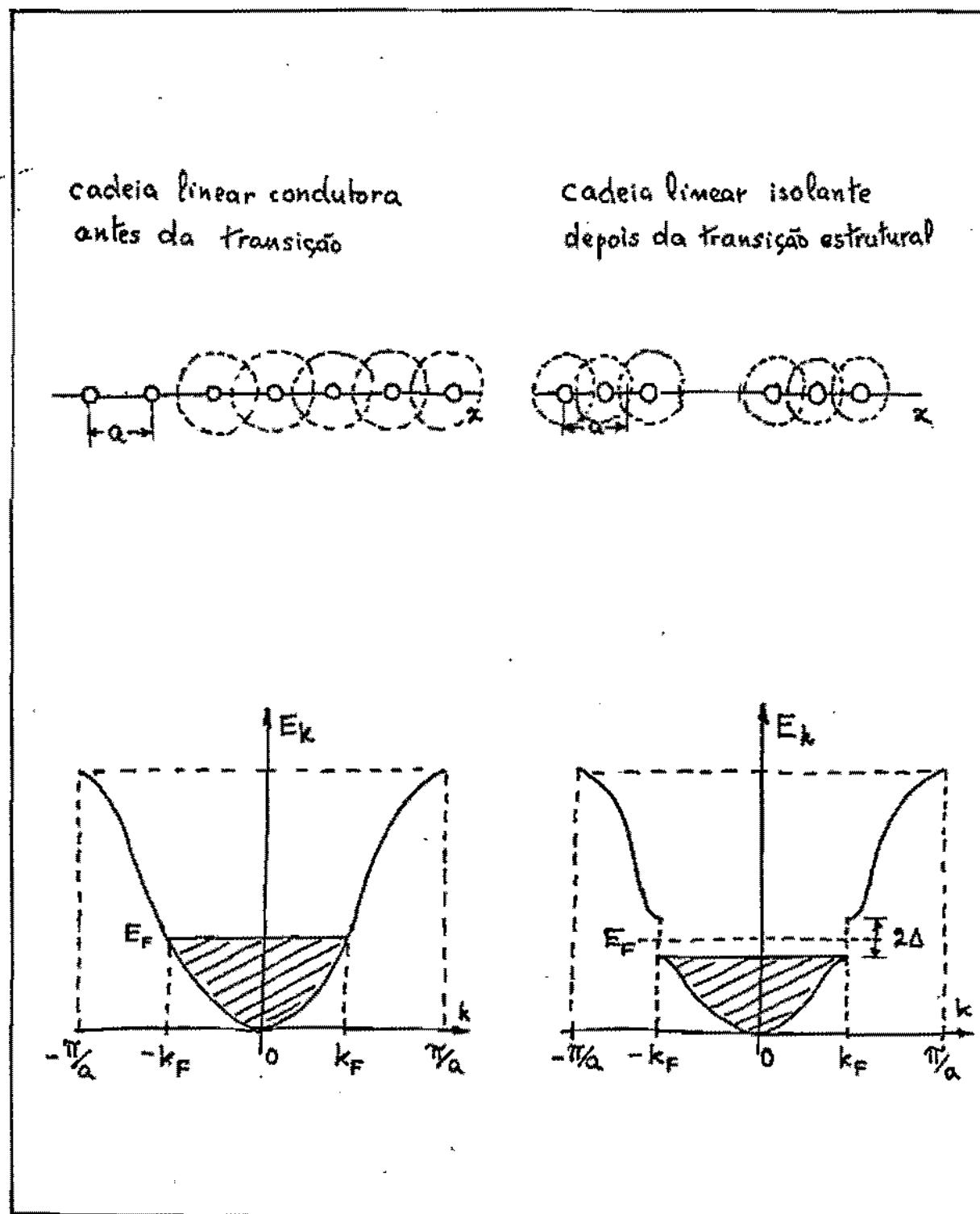


Figura.46 Ilustração da formação da instabilidade de Peierls.

Diversos materiais da Classe II apresentam uma desordem cristalográfica significativa; alguns modelos fazem uso deste fato para explicar a variação da condutividade com a temperatura.

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

O método de sua obtenção pode ser direto, através de uma Ponte de Wheatstone, ou indireto através de uma curva característica. Quando a medida é realizada através da Ponte de Wheatstone, este pode ser alimentado por uma fonte de corrente contínua ou alternada. A escolha da ponte adequada depende da natureza do material a ser medido. A medida indireta da resistência, através da curva característica, só é possível se o material for Ohmico, ou seja, o gráfico da corrente x tensão resultar numa reta que passe pela origem. Nos materiais com características de semicondutor as curvas não são Ohmicas.

Os cristais quasi-unidimensionais, podem apresentar características não Ohmicas, e devido a grande quantidade de impurezas e deslocações, podem apresentar conjuntamente efeitos de dielétricos através de polarizações induzidas, dificultando assim as medidas através de sistemas com alimentação de corrente contínua. Nesse caso o mais indicado é usar sistemas de medida com corrente alternada. Para o nosso cristal utilizamos sistemas de corrente alternada.

Para se fazer as medidas de condutividade do cristal construímos um porta amostras de tal forma que fosse possível utilizar qualquer um dos dois métodos. Para isso utilizamos o método dos quatro fios, que obedece ao seguinte esquematicamente: par de fios é ligado nas extremidades do cristal de modo que, por dois fios independentes podemos passar uma corrente e por outros dois podemos medir a tensão aplicada sobre o cristal. O desenho esquemático do porta amostras, bem como o método utilizado para a medida, pode ser observado na figura 47.

O porta amostras foi construído na forma de um cilindro de latão, cuja vedação se dava através de um "O-ring" de iodo; na extremidade superior foi feito um furo circular através do qual introduzimos um fio de cobre que foi selado e isolado com Araldite. Foi feita também um pequeno furo na extremidade superior onde encaixamos e colamos o cristal com tinta de prata. O contato com a outra extremidade do cristal foi feito com um fino fio de ouro que foi enrolado e também colado com tinta de prata, o qual foi soldado a um fio de cobre mais grosso. Um par de fios de medida foi soldado no terminal de cobre e um outro na parede do cilindro. Para a medida da temperatura da amostra soldamos um termopar de cobre constantân na parede do cilindro. Os fios de medida utilizados são de manganezina, isolados com espaquetes de lâ de vidro. Todo o conjunto foi suspenso através de um tubo de aço inox.

Para aquecer ou resfriar a amostra utilizamos o mesmo método de crescente térmico de temperatura de um Dewar parcialmente preenchido com nitrogênio líquido.

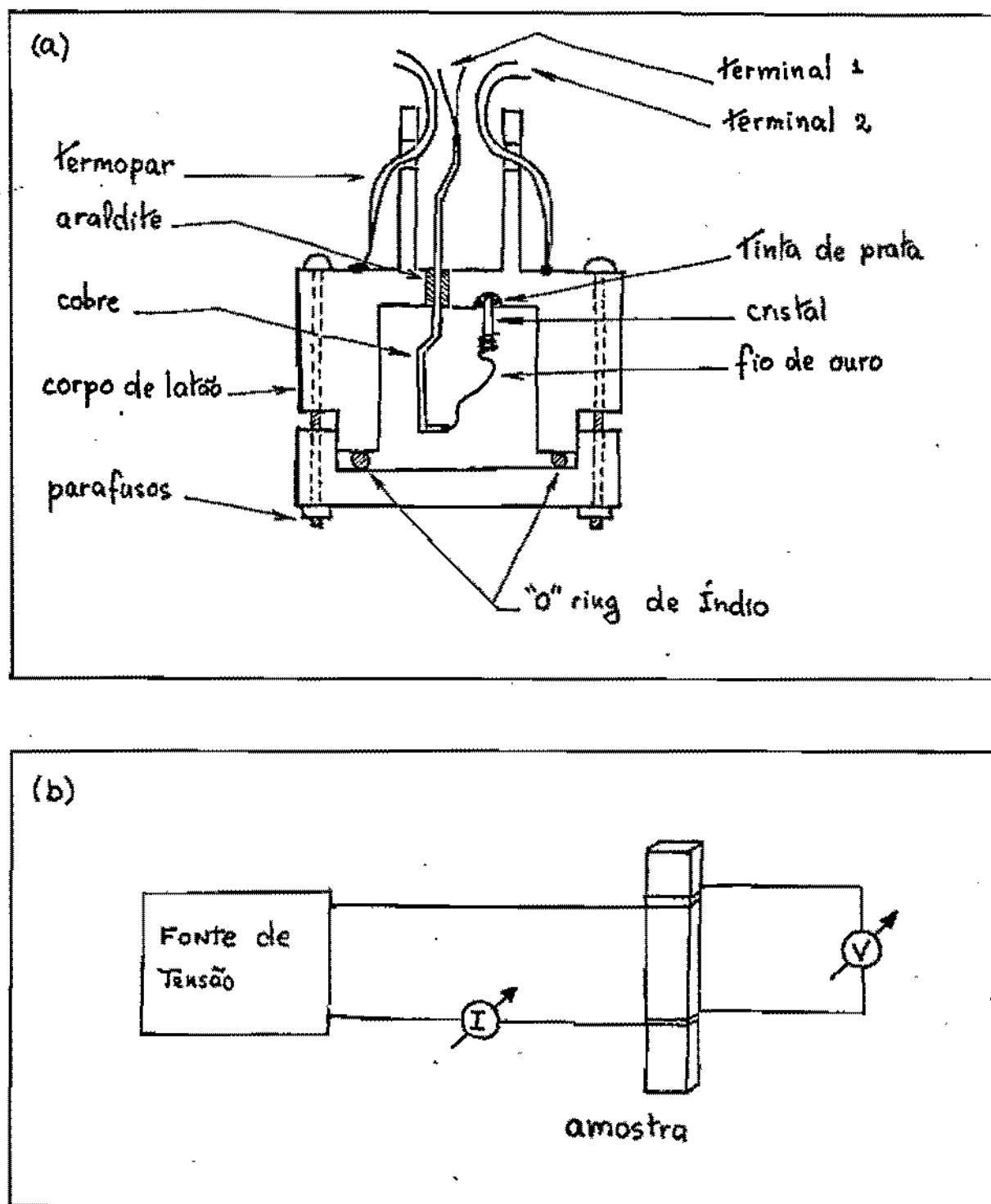


Figura.47 (a) Desenho esquemático do porta amostras. (b) Esquema do método utilizado para a obtenção dos dados de condutividade elétrica.

No desenho esquemático da figura 48, podemos ver o sistema todo, bem como os equipamentos necessários para se obter a medida da resistência do cristal através de uma ponte de impedâncias, e o sistema necessário para se obter a curva característica.

5. RESULTADOS OBTIDOS

Efetuamos medidas de resistência elétrica AC em várias frequências por meio de uma ponte de Wheatstone AC, da Philips modelo (GM 4144), bem como as suas curvas características $V_x I$, da seguinte maneira.

Para a frequência de 60 Hz realizamos uma série de medidas aquecendo e resfriando o cristal. A curva obtida pode ser observada no gráfico da figura 49. A resistência à temperatura ambiente foi por volta de $10\text{k}\Omega\text{m}$, aumentando continuamente até 220 K, quando se deu uma inflexão, estacionando por volta de $500\text{k}\Omega\text{m}$ na temperatura de 200 K, mostrando claramente a influência da transição de fase estrutural na condutividade elétrica.

Para as frequências de 20 Hz a 500 kHz, observamos que a resistência manteve-se praticamente constante, com ligeiras flutuações, até 1 kHz e a partir daí surgiram flutuações diminuindo-se a condutividade no nosso arranjo experimental. Os dados foram obtidos também à temperatura de 19.0 °C. A curva ob-

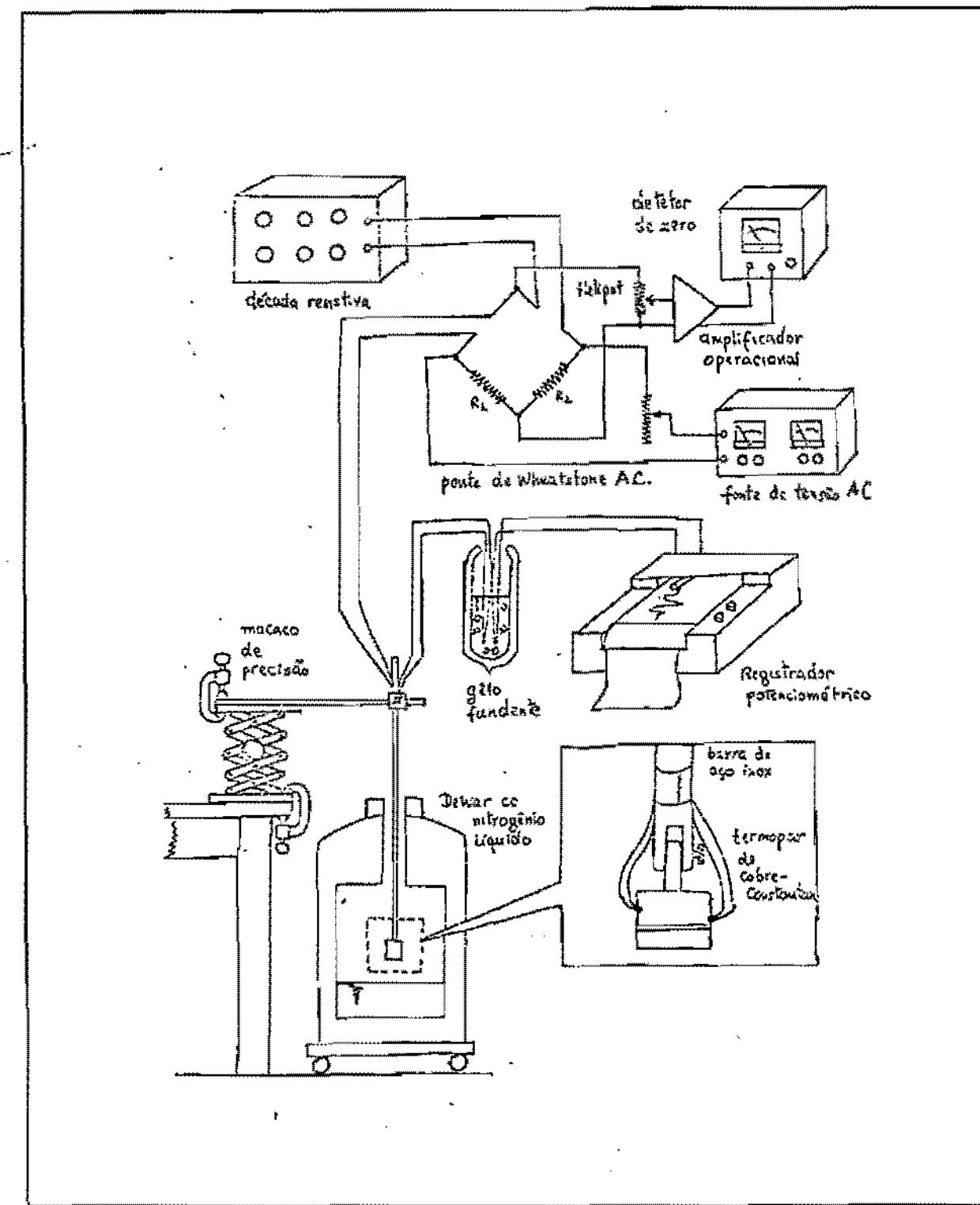


Figura 42 Desenho esquemático dos equipamentos necessários para a obtenção dos dados.

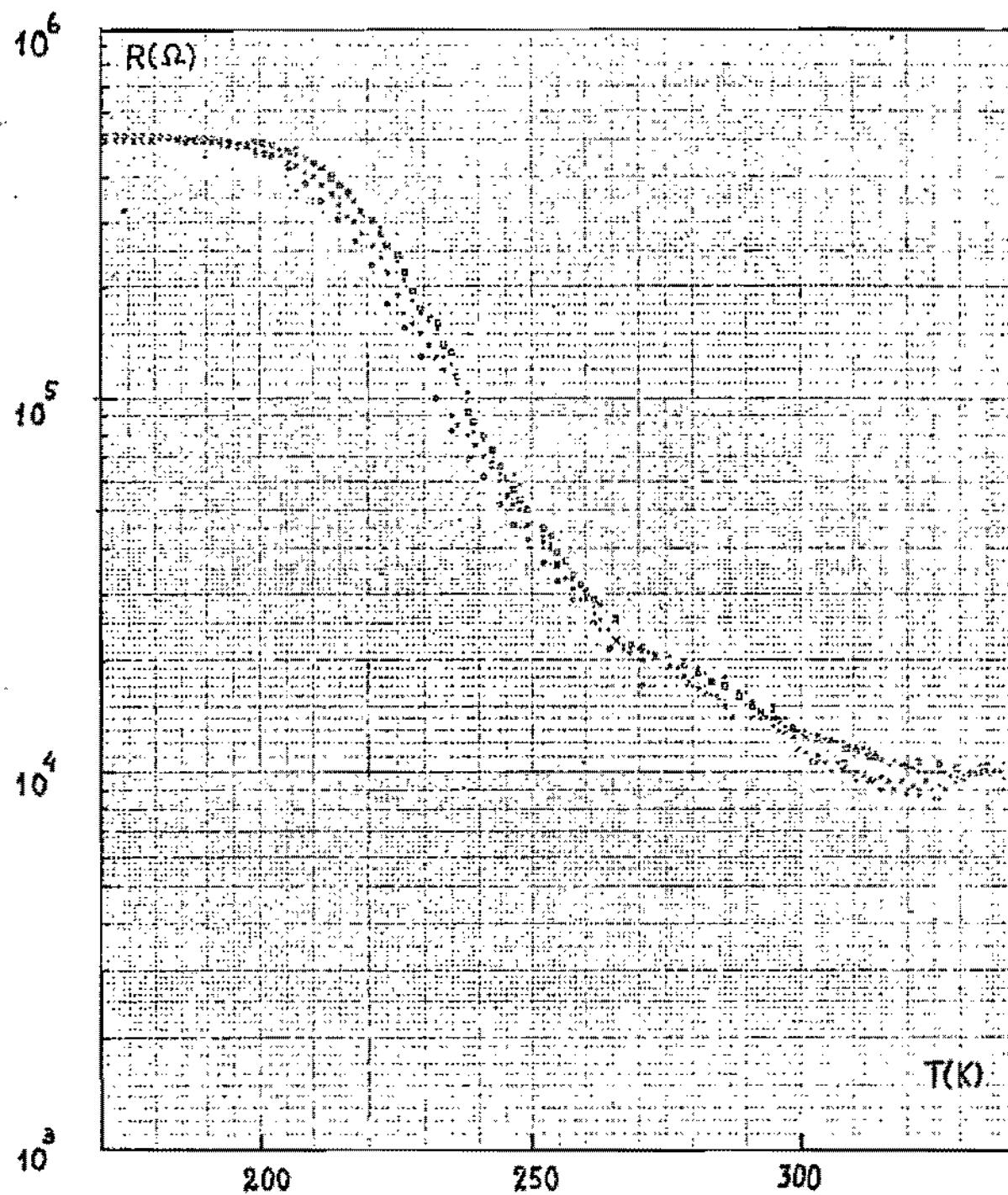


Figura.49 Gráfico da resistência em função da temperatura para o cristal de Cloreto de Níquel Dihidratado.

tida experimentalmente através desse método pode ser observada na figura 50.

Levantamos as curvas características do cristal a temperatura ambiente, 17.6 °C, nas frequências de 100 Hz, 1 KHz e 10 KHz; onde pudemos ver que a inclinação das curvas características se alterou com as frequências utilizadas, mostrando a influência sobre a condutividade. As curvas obtidas podem ser observadas no gráfico da figura 51. A resistividade mostrou um comportamento quase Ohmico até um limiar de tensão por volta de 3.00 V.

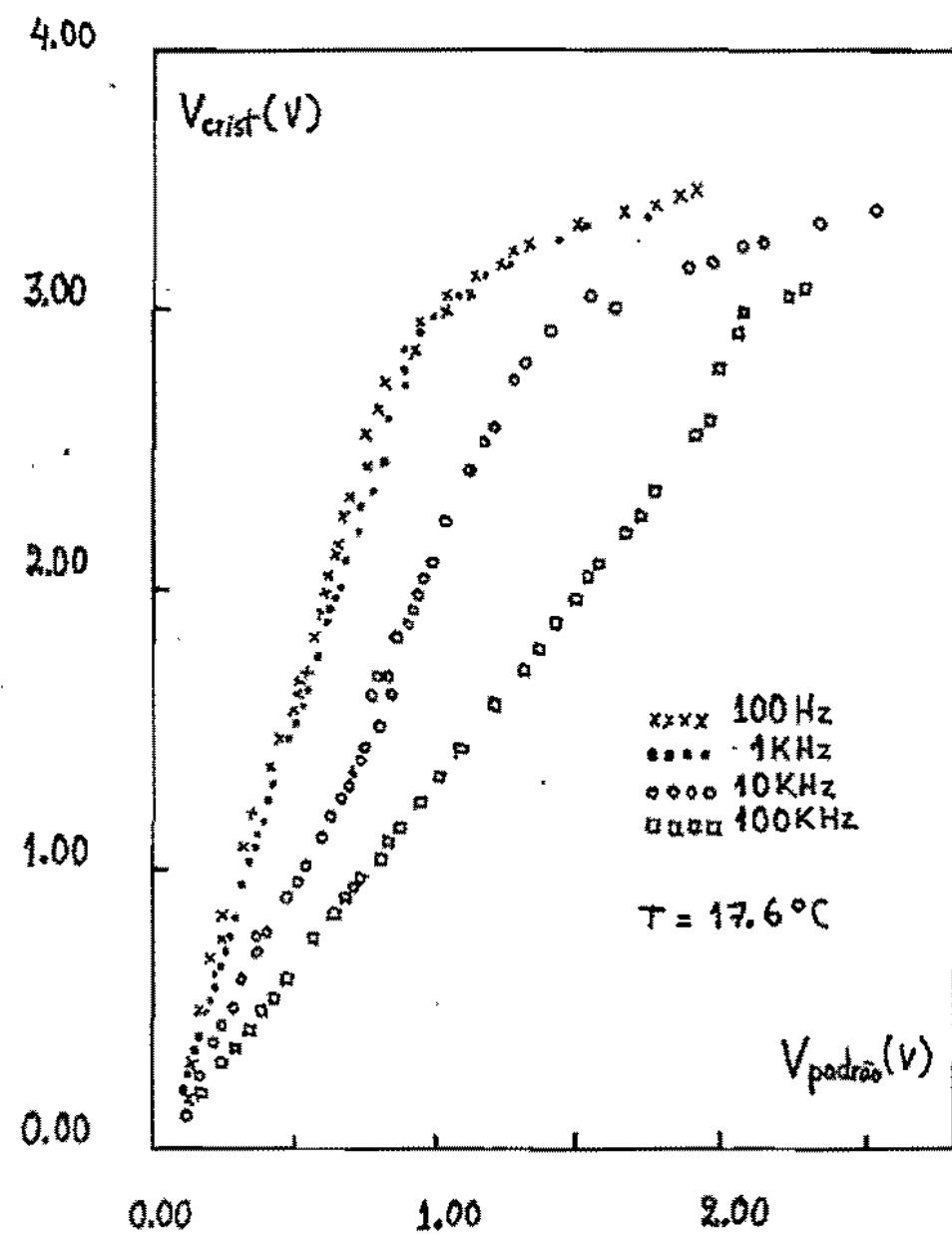


Figura.50 Curvas características da condutividade do cristal de Clorêto de Níquel Dihidratado a temperatura ambiente, para várias frequências.

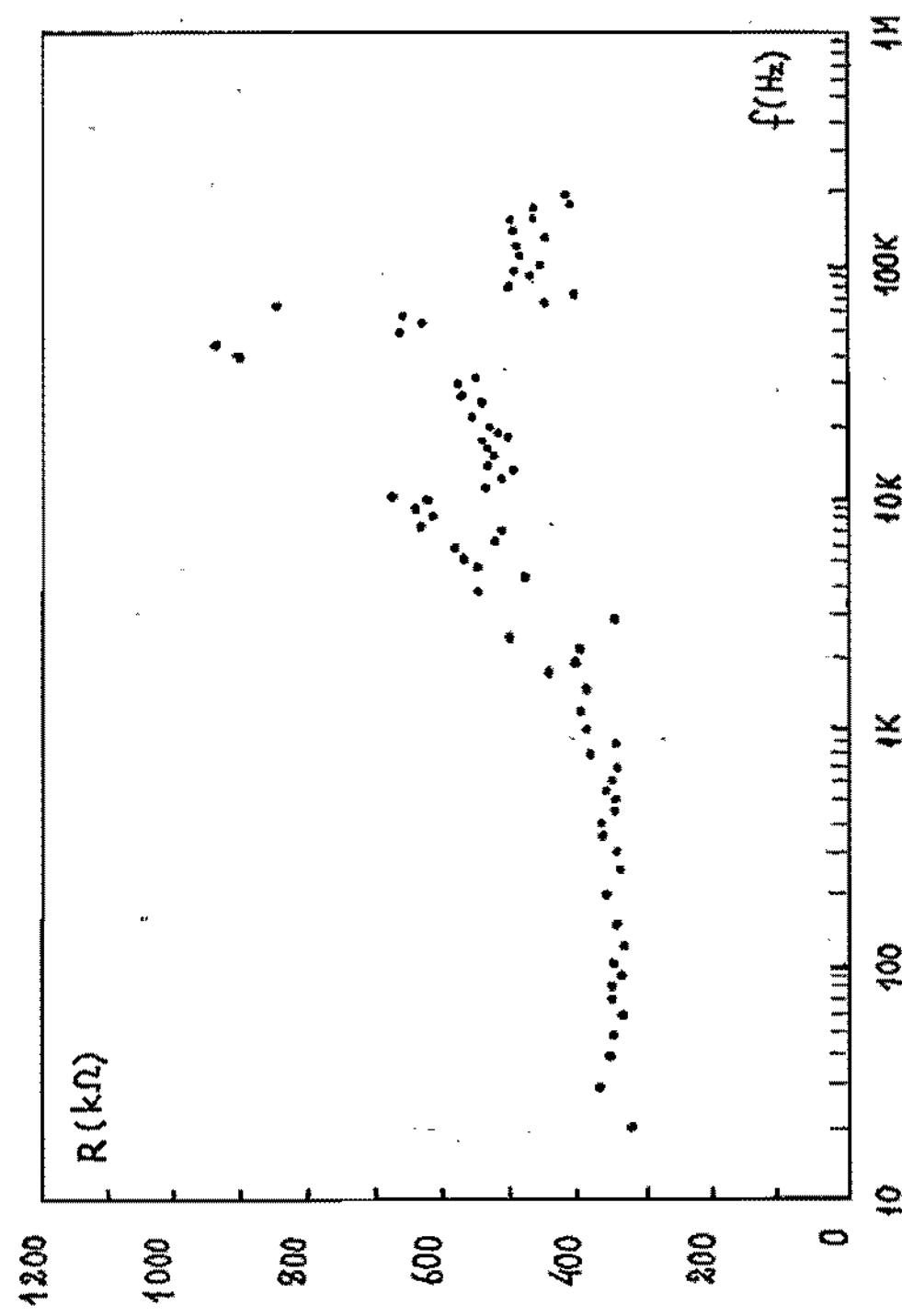


Figura.51 Gráfico da variação da resistência em função da frequência para o cristal de Clorêto de Níquel Dihidratado a temperatura ambiente.

CONCLUSÕES

Desenvolvemos um sistema para medida da Expansão Térmica Diferencial, cuja principal vantagem é a possibilidade de se usar amostras policristalinas, o que é bastante conveniente em certos casos como o nosso. O método, embora bastante trabalhoso, apresentou resultados muito bons, pois a dilatação do cristal apresentou plena concordância com a variação volumétrica calculada através dos parâmetros de rede.

Foi desenvolvido também um sistema para a Análise Térmica Diferencial, com a utilização de um fluxo de calor conhecido entre duas temperaturas bem definidas, através da lei de resfriamento de Newton. Este processo nos permite fixar uma linha base conhecida entre duas temperaturas, onde as transições de fase aparecem através dos desvios dessa linha base. Os métodos tradicionais utilizam um fluxo de calor constante para que resulte uma linha base linear. A vantagem do nosso método é o fornecimento rápido das temperaturas de transição de fase

e a simplicidade do equipamento. Pretendemos futuramente acoplar através de uma interface um microcomputador para o sistema de aquisição de dados. Essa expansão nos permitirá uma análise mais acurada dos dados experimentais.

Desenvolvemos um calorímetro adiabático para medidas de calor específico de 55 a 300 K, dotado de uma chave mecânica. Utilizamos uma dupla blindagem que bloqueia a entrada de calor por irradiação, já que o calorímetro opera na faixa de temperaturas onde a quantidade de calor irradiado é bastante significativa. A solução encontrada foi a utilização de uma blindagem iestérmica controlada, cuja temperatura acompanha a temperatura do porta-amostras. O seu resfriamento inicial se dá pelo fechamento da mesma chave mecânica. Como o tempo de obtenção dos dados é bastante demorado, pretendemos futuramente desenvolver um sistema servomecânico programado através de um microcomputador para a aquisição dos dados. Assim embora a obtenção dos dados continue demorada, o sistema poderá melhorar muito na precisão dos resultados.

Desenvolvemos também um sistema para medida da condutividade elétrica do cristal. O grande problema que se apresentava foi o fato do cristal ser altamente higroscópico; assim sendo, desenvolvemos uma caixa porta-amostras, hermeticamente lacrada, através da qual pudemos efetuar as medidas sem que o cristal se deteriorasse.

Com as medidas da RPE do cristal de Clorato de Níquel Dihidratado, determinamos uma transição de fase estrutural nas temperaturas de 200 e 230 K durante os processos de esfriamento

e aquecimento respectivamente da amostra, apresentando uma histerese térmica de 20 graus. A linha espectral indicou uma forte interação de exchange entre os íons Ni(II). Baseados nesses resultados propomos a existência de sobreposição das funções de onda dos íons níquel e cloro formando uma cadeia linear extensa justificando a sua condutividade elétrica unidimensional.

As medidas de Expansão Térmica Diferencial, apresentaram uma variação volumétrica brusca nas temperaturas de 200 K durante o resfriamento da amostra e de 220 K durante o aquecimento, com uma histerese de 20 graus. Confirmando assim os resultados obtidos com a técnica de RPE. Determinamos a variação volumétrica do cristal durante a transição, resultando ser de:

$$V = 0.006(6) \text{ cm}^3$$

Este resultado concorda com o cálculo teórico da variação volumétrica, calculado a partir dos parâmetros da rede obtidos a partir da técnica de Raios-X. Que resultou ser de:

$$V = 0.00617(7) \text{ cm}^3$$

As medidas de Análise Térmica Diferencial também confirmaram as temperaturas de transição de fase, bem como a histerese obtidas anteriormente.

Com as medidas de Calor Específico determinamos com precisão a temperatura de transição,

$$T_c = (222 \pm 1) \text{ K}$$

e a entropia de transição,

$$\Delta S = (0.050 \pm 0.003) \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$$

observamos que a transição de fase é de primeira ordem, e portanto deve ser atribuída a uma mudança estrutural.

Através das medidas de condutividade elétrica, observamos a transição de fase nas mesmas temperaturas. Verificamos também que o cristal se comporta como um condutor unidimensional.

APÊNDICES

Todos os cálculos numéricos, ajustes estatísticos de curvas experimentais, impressão de gráficos, bem como a impressão da própria tese, foram efetuados num microcomputador CP-500 da PROLÓGICA, dotado de duas unidades de disco 5 1/4", uma impressora P-500 também da PROLÓGICA e um dispositivo de alta resolução gráfica PEI-GRAF. O computador dispõe de 16 Kbytes de memória ROM, 48 Kbytes de memória RAM, 12 Kbytes de resolução gráfica e 252 Kbytes de memória disponível nas unidades de disco. Os programas foram desenvolvidos usando a linguagem BASIC nível II, usando o sistema operacional DDS-500. Todos os programas necessários para a presente tese foram desenvolvidos por nós, menos o programa editor de texto.

1. AJUSTE DE CURVAS EXPERIMENTAIS PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

O método dos mínimos quadrados é um dos métodos mais utilizados para o ajuste empírico de curvas experimentais (Kopchenova e Marchen, 1975).

Vamos supor que devamos utilizar os resultados experimentais fornecidos por pares de dados (X_i, Y_i) para estabelecer uma dependência funcional da grandeza Y em relação à grandeza X , através de função:

$$Y = f(X, A, B, C, \dots)$$

onde A, B, C, \dots são os parâmetros a serem determinados para o estabelecimento completo da relação funcional.

O melhor ajuste dessa função sera' determinado através da minimização do erro residual dado pela diferença:

$$Y_i - f(X_i, A, B, C, \dots)$$

A soma dos quadrados dessas diferenças, sera' por sua vez uma função dos parâmetros a serem determinados, ou seja:

$$S(A, B, C, \dots) = \sum_{i=1}^N (Y_i - f(X_i, A, B, C, \dots))^2$$

O problema é então encontrar o mínimo da função de muitas variáveis $S(A, B, C, \dots)$. A condição de mínimo impõe que:

$$\frac{\partial S}{\partial A} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial B} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial C} = 0, \dots$$

que forma um sistema de equações igual ao número de parâmetros, ou seja:

$$\sum_{i=1}^N \hat{e}_i (Y_i - f(X_i, \alpha, \beta, \gamma, \dots)) \frac{\partial f(X_i, \alpha, \beta, \gamma, \dots)}{\partial \alpha} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \hat{e}_i (Y_i - f(X_i, \alpha, \beta, \gamma, \dots)) \frac{\partial f(X_i, \alpha, \beta, \gamma, \dots)}{\partial \beta} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \hat{e}_i (Y_i - f(X_i, \alpha, \beta, \gamma, \dots)) \frac{\partial f(X_i, \alpha, \beta, \gamma, \dots)}{\partial \gamma} = 0$$

No nosso trabalho idealizamos um programa para ajustar as seguintes funções:

$$\text{Linear} \implies Y = M \cdot X + B$$

$$\text{Inversa} \implies Y = 1/(M \cdot X + B)$$

$$\text{Geométrica} \implies Y = B \cdot X^B$$

$$\text{Exponencial} \implies Y = B \cdot e^{B \cdot X}$$

$$\text{Polinomial} \implies Y = P_0 + P_1 \cdot X + P_2 \cdot X^2 + \dots + P_n \cdot X^n$$

As quatro primeiras funções, utilizam o método da regressão linear, pois:

$$Y = 1/(M \cdot X + B) \implies 1/Y = M \cdot X + B$$

$$Y = B \cdot X^B \implies \ln Y = \ln B + B \cdot \ln X$$

$$Y = B \cdot e^{B \cdot X} \implies \ln Y = \ln B + B \cdot X$$

e a última delas usa regressão polinomial.

Para desenvolver o algoritmo de ajuste dessas funções basta conhecer o algoritmo da regressão polinomial, pois a função linear sera' um polinômio de grau 1.

Seja a função polinomial de ordem n:

$$Y = R_0 + R_1 \cdot X + R_2 \cdot X^2 + \dots + R_n \cdot X^n$$

ou então,

$$Y = \sum_{i=0}^n R_i \cdot X^i$$

assim a função residual sera' dada por:

$$S(R_0, R_1, R_2, \dots, R_n) = \sum_{j=1}^N (Y_j - \sum_{i=0}^n R_i \cdot X_j^i)^2$$

e a condição de mínimo sera' dada por:

$$\frac{\partial S}{\partial R_k} = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots, n$$

que resulta em:

$$\frac{\partial S}{\partial R_k} = 2 \cdot \sum_{j=1}^N (Y_j - \sum_{i=0}^n R_i \cdot X_j^i) \cdot (-X_j^k) = 0$$

para $k = 0, 1, 2, \dots, n$

resulta então um sistema de $(n + 1)$ equações lineares a $(n + 1)$ incógnitas:

$$\sum_{i=0}^n \left(\sum_{j=1}^N X_j^{k+i} \right) \cdot R_i = \sum_{j=1}^N Y_j \cdot X_j^k$$

para $k = 0, 1, 2, \dots, n$

As incógnitas R_i são justamente os seus parâmetros. A solução desse sistema nos fornece os parâmetros do polinômio.

Poderemos resolver esse sistema de equações lineares pelo método da eliminação. Esse método é aplicado a regressão polinomial, porém não é necessário para a regressão linear que será resolvida independentemente. Separamos esses dois cálculos para aumentar a rapidez da solução dos quatro ajustes lineares. Então fazendo n=1 obtemos o seguinte sistema:

$$N \cdot R_0 + (\sum_{j=1}^N X_j) \cdot R_1 = \sum_{j=1}^N Y_j$$

$$(\sum_{j=1}^N X_j^2) \cdot R_0 + (\sum_{j=1}^N X_j)^2 \cdot R_1 = \sum_{j=1}^N Y_j \cdot X_j$$

O programa prevê, introdução dos dados pelo teclado, correção dos mesmos, lista no vídeo, faz a regressão de sua escolha, apresenta o gráfico dos dados experimentais bem como a curva ajustada, lista os dados na impressora, também pode imprimir o gráfico em alta resolução pela impressora.

O programa em BASIC se encontra listado abaixo:

```

100 'PROGRAMA DE REGRESSAO LINEAR
101 CLS
102 DIM X(100),Y(100),R(10),C(100),E(100)
103 DIM V(10),P(10),K(10),Q(10),L(10)
104 DEFINT A,B,C,D,E,F,G,H,I,J,K,L,M,N,O,P,Q,R,S,T,U,V,W,X,Y,Z
105 DEFINT I1,I2,I3,I4,I5,I6,I7,I8,I9,I10,I11,I12,I13,I14,I15,I16,I17,I18,I19,I20,I21,I22,I23,I24,I25,I26,I27,I28,I29,I30,I31,I32,I33,I34,I35,I36,I37,I38,I39,I40,I41,I42,I43,I44,I45,I46,I47,I48,I49,I50,I51,I52,I53,I54,I55,I56,I57,I58,I59,I60,I61,I62,I63,I64,I65,I66,I67,I68,I69,I70,I71,I72,I73,I74,I75,I76,I77,I78,I79,I80,I81,I82,I83,I84,I85,I86,I87,I88,I89,I90,I91,I92,I93,I94,I95,I96,I97,I98,I99,I100,I101,I102,I103,I104,I105,I106,I107,I108,I109,I110,I111,I112,I113,I114,I115,I116,I117,I118,I119,I120,I121,I122,I123,I124,I125,I126,I127,I128,I129,I130,I131,I132,I133,I134,I135,I136,I137,I138,I139,I140,I141,I142,I143,I144,I145,I146,I147,I148,I149,I150,I151,I152,I153,I154,I155,I156,I157,I158,I159,I160,I161,I162,I163,I164,I165,I166,I167,I168,I169,I170,I171,I172,I173,I174,I175,I176,I177,I178,I179,I180,I181,I182,I183,I184,I185,I186,I187,I188,I189,I190,I191,I192,I193,I194,I195,I196,I197,I198,I199,I200,I201,I202,I203,I204,I205,I206,I207,I208,I209,I210,I211,I212,I213,I214,I215,I216,I217,I218,I219,I220,I221,I222,I223,I224,I225,I226,I227,I228,I229,I230,I231,I232,I233,I234,I235,I236,I237,I238,I239,I240,I241,I242,I243,I244,I245,I246,I247,I248,I249,I250,I251,I252,I253,I254,I255,I256,I257,I258,I259,I260,I261,I262,I263,I264,I265,I266,I267,I268,I269,I270,I271,I272,I273,I274,I275,I276,I277,I278,I279,I280,I281,I282,I283,I284,I285,I286,I287,I288,I289,I290,I291,I292,I293,I294,I295,I296,I297,I298,I299,I299,I300,I301,I302,I303,I304,I305,I306,I307,I308,I309,I310,I311,I312,I313,I314,I315,I316,I317,I318,I319,I320,I321,I322,I323,I324,I325,I326,I327,I328,I329,I330,I331,I332,I333,I334,I335,I336,I337,I338,I339,I340,I341,I342,I343,I344,I345,I346,I347,I348,I349,I350,I351,I352,I353,I354,I355,I356,I357,I358,I359,I360,I361,I362,I363,I364,I365,I366,I367,I368,I369,I370,I371,I372,I373,I374,I375,I376,I377,I378,I379,I380,I381,I382,I383,I384,I385,I386,I387,I388,I389,I390,I391,I392,I393,I394,I395,I396,I397,I398,I399,I399,I400,I401,I402,I403,I404,I405,I406,I407,I408,I409,I410,I411,I412,I413,I414,I415,I416,I417,I418,I419,I420,I421,I422,I423,I424,I425,I426,I427,I428,I429,I429,I430,I431,I432,I433,I434,I435,I436,I437,I438,I439,I440,I441,I442,I443,I444,I445,I446,I447,I448,I449,I449,I450,I451,I452,I453,I454,I455,I456,I457,I458,I459,I459,I460,I461,I462,I463,I464,I465,I466,I467,I468,I469,I469,I470,I471,I472,I473,I474,I475,I476,I477,I478,I479,I479,I480,I481,I482,I483,I484,I485,I486,I487,I488,I489,I489,I490,I491,I492,I493,I494,I495,I496,I497,I498,I499,I499,I500,I501,I502,I503,I504,I505,I506,I507,I508,I509,I509,I510,I511,I512,I513,I514,I515,I516,I517,I518,I519,I519,I520,I521,I522,I523,I524,I525,I526,I527,I528,I529,I529,I530,I531,I532,I533,I534,I535,I536,I537,I538,I539,I539,I540,I541,I542,I543,I544,I545,I546,I547,I548,I549,I549,I550,I551,I552,I553,I554,I555,I556,I557,I558,I558,I559,I559,I560,I561,I562,I563,I564,I565,I566,I567,I568,I568,I569,I569,I570,I571,I572,I573,I574,I575,I576,I577,I578,I578,I579,I579,I580,I581,I582,I583,I584,I585,I586,I587,I588,I588,I589,I589,I590,I591,I592,I593,I594,I595,I596,I597,I598,I598,I599,I599,I600,I601,I602,I603,I604,I605,I606,I607,I608,I608,I609,I609,I610,I611,I612,I613,I614,I615,I616,I617,I618,I618,I619,I619,I620,I621,I622,I623,I624,I625,I626,I627,I628,I628,I629,I629,I630,I631,I632,I633,I634,I635,I636,I637,I638,I638,I639,I639,I640,I641,I642,I643,I644,I645,I646,I647,I648,I648,I649,I649,I650,I651,I652,I653,I654,I655,I656,I657,I658,I658,I659,I659,I660,I661,I662,I663,I664,I665,I666,I667,I668,I668,I669,I669,I670,I671,I672,I673,I674,I675,I676,I677,I678,I678,I679,I679,I680,I681,I682,I683,I684,I685,I686,I687,I688,I688,I689,I689,I690,I691,I692,I693,I694,I695,I696,I697,I698,I698,I699,I699,I700,I701,I702,I703,I704,I705,I706,I707,I708,I708,I709,I709,I710,I711,I712,I713,I714,I715,I716,I717,I718,I718,I719,I719,I720,I721,I722,I723,I724,I725,I726,I727,I728,I728,I729,I729,I730,I731,I732,I733,I734,I735,I736,I737,I738,I738,I739,I739,I740,I741,I742,I743,I744,I745,I746,I747,I748,I748,I749,I749,I750,I751,I752,I753,I754,I755,I756,I757,I758,I758,I759,I759,I760,I761,I762,I763,I764,I765,I766,I767,I768,I768,I769,I769,I770,I771,I772,I773,I774,I775,I776,I777,I778,I778,I779,I779,I780,I781,I782,I783,I784,I785,I786,I787,I788,I788,I789,I789,I790,I791,I792,I793,I794,I795,I796,I797,I798,I798,I799,I799,I800,I801,I802,I803,I804,I805,I806,I807,I808,I808,I809,I809,I810,I811,I812,I813,I814,I815,I816,I817,I818,I818,I819,I819,I820,I821,I822,I823,I824,I825,I826,I827,I828,I828,I829,I829,I830,I831,I832,I833,I834,I835,I836,I837,I838,I838,I839,I839,I840,I841,I842,I843,I844,I845,I846,I847,I848,I848,I849,I849,I850,I851,I852,I853,I854,I855,I856,I857,I858,I858,I859,I859,I860,I861,I862,I863,I864,I865,I866,I867,I868,I868,I869,I869,I870,I871,I872,I873,I874,I875,I876,I877,I878,I878,I879,I879,I880,I881,I882,I883,I884,I885,I886,I887,I888,I888,I889,I889,I890,I891,I892,I893,I894,I895,I896,I897,I898,I898,I899,I899,I900,I901,I902,I903,I904,I905,I906,I907,I908,I908,I909,I909,I910,I911,I912,I913,I914,I915,I916,I917,I918,I918,I919,I919,I920,I921,I922,I923,I924,I925,I926,I927,I928,I928,I929,I929,I930,I931,I932,I933,I934,I935,I936,I937,I938,I938,I939,I939,I940,I941,I942,I943,I944,I945,I946,I947,I948,I948,I949,I949,I950,I951,I952,I953,I954,I955,I956,I957,I958,I958,I959,I959,I960,I961,I962,I963,I964,I965,I966,I967,I968,I968,I969,I969,I970,I971,I972,I973,I974,I975,I976,I977,I978,I978,I979,I979,I980,I981,I982,I983,I984,I985,I986,I987,I988,I988,I989,I989,I990,I991,I992,I993,I994,I995,I996,I997,I998,I998,I999,I999,I1000,I1001,I1002,I1003,I1004,I1005,I1006,I1007,I1008,I1008,I1009,I1009,I1010,I1011,I1012,I1013,I1014,I1015,I1016,I1017,I1018,I1018,I1019,I1019,I1020,I1021,I1022,I1023,I1024,I1025,I1026,I1027,I1028,I1028,I1029,I1029,I1030,I1031,I1032,I1033,I1034,I1035,I1036,I1037,I1038,I1038,I1039,I1039,I1040,I1041,I1042,I1043,I1044,I1045,I1046,I1047,I1048,I1048,I1049,I1049,I1050,I1051,I1052,I1053,I1054,I1055,I1056,I1057,I1058,I1058,I1059,I1059,I1060,I1061,I1062,I1063,I1064,I1065,I1066,I1067,I1068,I1068,I1069,I1069,I1070,I1071,I1072,I1073,I1074,I1075,I1076,I1077,I1078,I1078,I1079,I1079,I1080,I1081,I1082,I1083,I1084,I1085,I1086,I1087,I1088,I1088,I1089,I1089,I1090,I1091,I1092,I1093,I1094,I1095,I1096,I1097,I1098,I1098,I1099,I1099,I1100,I1101,I1102,I1103,I1104,I1105,I1106,I1107,I1108,I1108,I1109,I1109,I1110,I1111,I1112,I1113,I1114,I1115,I1116,I1117,I1118,I1118,I1119,I1119,I1120,I1121,I1122,I1123,I1124,I1125,I1126,I1127,I1128,I1128,I1129,I1129,I1130,I1131,I1132,I1133,I1134,I1135,I1136,I1137,I1138,I1138,I1139,I1139,I1140,I1141,I1142,I1143,I1144,I1145,I1146,I1147,I1148,I1148,I1149,I1149,I1150,I1151,I1152,I1153,I1154,I1155,I1156,I1157,I1158,I1158,I1159,I1159,I1160,I1161,I1162,I1163,I1164,I1165,I1166,I1167,I1168,I1168,I1169,I1169,I1170,I1171,I1172,I1173,I1174,I1175,I1176,I1177,I1178,I1178,I1179,I1179,I1180,I1181,I1182,I1183,I1184,I1185,I1186,I1187,I1188,I1188,I1189,I1189,I1190,I1191,I1192,I1193,I1194,I1195,I1196,I1197,I1198,I1198,I1199,I1199,I1200,I1201,I1202,I1203,I1204,I1205,I1206,I1207,I1208,I1208,I1209,I1209,I1210,I1211,I1212,I1213,I1214,I1215,I1216,I1217,I1218,I1218,I1219,I1219,I1220,I1221,I1222,I1223,I1224,I1225,I1226,I1227,I1228,I1228,I1229,I1229,I1230,I1231,I1232,I1233,I1234,I1235,I1236,I1237,I1238,I1238,I1239,I1239,I1240,I1241,I1242,I1243,I1244,I1245,I1246,I1247,I1248,I1248,I1249,I1249,I1250,I1251,I1252,I1253,I1254,I1255,I1256,I1257,I1258,I1258,I1259,I1259,I1260,I1261,I1262,I1263,I1264,I1265,I1266,I1267,I1268,I1268,I1269,I1269,I1270,I1271,I1272,I1273,I1274,I1275,I1276,I1277,I1278,I1278,I1279,I1279,I1280,I1281,I1282,I1283,I1284,I1285,I1286,I1287,I1288,I1288,I1289,I1289,I1290,I1291,I1292,I1293,I1294,I1295,I1296,I1297,I1298,I1298,I1299,I1299,I1300,I1301,I1302,I1303,I1304,I1305,I1306,I1307,I1308,I1308,I1309,I1309,I1310,I1311,I1312,I1313,I1314,I1315,I1316,I1317,I1318,I1318,I1319,I1319,I1320,I1321,I1322,I1323,I1324,I1325,I1326,I1327,I1328,I1328,I1329,I1329,I1330,I1331,I1332,I1333,I1334,I1335,I1336,I1337,I1338,I1338,I1339,I1339,I1340,I1341,I1342,I1343,I1344,I1345,I1346,I1347,I1348,I1348,I1349,I1349,I1350,I1351,I1352,I1353,I1354,I1355,I1356,I1357,I1358,I1358,I1359,I1359,I1360,I1361,I1362,I1363,I1364,I1365,I1366,I1367,I1368,I1368,I1369,I1369,I1370,I1371,I1372,I1373,I1374,I1375,I1376,I1377,I1378,I1378,I1379,I1379,I1380,I1381,I1382,I1383,I1384,I1385,I1386,I1387,I1388,I1388,I1389,I1389,I1390,I1391,I1392,I1393,I1394,I1395,I1396,I1397,I1398,I1398,I1399,I1399,I1400,I1401,I1402,I1403,I1404,I1405,I1406,I1407,I1408,I1408,I1409,I1409,I1410,I1411,I1412,I1413,I1414,I1415,I1416,I1417,I1418,I1418,I1419,I1419,I1420,I1421,I1422,I1423,I1424,I1425,I1426,I1427,I1428,I1428,I1429,I1429,I1430,I1431,I1432,I1433,I1434,I1435,I1436,I1437,I1438,I1438,I1439,I1439,I1440,I1441,I1442,I1443,I1444,I1445,I1446,I1447,I1448,I1448,I1449,I1449,I1450,I1451,I1452,I1453,I1454,I1455,I1456,I1457,I1458,I1458,I1459,I1459,I1460,I1461,I1462,I1463,I1464,I1465,I1466,I1467,I1468,I1468,I1469,I1469,I1470,I1471,I1472,I1473,I1474,I1475,I1476,I1477,I1478,I1478,I1479,I1479,I1480,I1481,I1482,I1483,I1484,I1485,I1486,I1487,I1488,I1488,I1489,I1489,I1490,I1491,I1492,I1493,I1494,I1495,I1496,I1497,I1498,I1498,I1499,I1499,I1500,I1501,I1502,I1503,I1504,I1505,I1506,I1507,I1508,I1508,I1509,I1509,I1510,I1511,I1512,I1513,I1514,I1515,I1516,I1517,I1518,I1518,I1519,I1519,I1520,I1521,I1522,I1523,I1524,I1525,I1526,I1527,I1528,I1528,I1529,I1529,I1530,I1531,I1532,I1533,I1534,I1535,I1536,I1537,I1538,I1538,I1539,I1539,I1540,I1541,I1542,I1543,I1544,I1545,I1546,I1547,I1548,I1548,I1549,I1549,I1550,I1551,I1552,I1553,I1554,I1555,I1556,I1557,I1558,I1558,I1559,I1559,I1560,I1561,I1562,I1563,I1564,I1565,I1566,I1567,I1568,I1568,I1569,I1569,I1570,I1571,I1572,I1573,I1574,I1575,I1576,I1577,I1578,I1578,I1579,I1579,I1580,I1581,I1582,I1583,I1584,I1585,I1586,I1587,I1588,I1588,I1589,I1589,I1590,I1591,I1592,I1593,I1594,I1595,I1596,I1597,I1598,I1598,I1599,I1599,I1600,I1601,I1602,I1603,I1604,I1605,I1606,I1607,I1608,I1608,I1609,I1609,I1610,I1611,I1612,I1613,I1614,I1615,I1616,I1617,I1618,I1618,I1619,I1619,I1620,I1621,I1622,I1623,I1624,I1625,I1626,I1627,I1628,I1628,I1629,I1629,I1630,I1631,I1632,I1633,I1634,I1635,I1636,I1637,I1638,I1638,I1639,I1639,I1640,I1641,I1642,I1643,I1644,I1645,I1646,I1647,I1648,I1648,I1649,I1649,I1650,I1651,I1652,I1653,I1654,I1655,I1656,I1657,I1658,I1658,I1659,I1659,I1660,I1661,I1662,I1663,I1664,I1665,I1666,I1667,I1668,I1668,I1669,I1669,I1670,I1671,I1672,I1673,I1674,I1675,I1676,I1677,I1678,I1678,I1679,I1679,I1680,I1681,I1682,I1683,I1684,I1685,I1686,I1687,I1688,I1688,I1689,I1689,I1690,I1691,I1692,I1693,I1694,I1695,I1696,I1697,I1698,I1698,I1699,I1699,I1700,I1701,I1702,I1703,I1704,I1705,I1706,I1707,I1708,I1708,I1709,I1709,I1710,I1711,I1712,I1713,I1714,I1715,I1716,I1717,I1718,I1718,I1719,I1719,I1720,I1721,I1722,I1723,I1724,I1725,I1726,I1727,I1728,I1728,I1729,I1729,I1730,I1731,I1732,I1733,I1734,I1735,I1736,I1737,I1738,I1738,I1739,I1739,I1740,I1741,I1742,I1743,I1744,I1745,I1746,I1747,I1748,I1748,I1749,I1749,I1750,I1751,I1752,I1753,I1754,I1755,I1756,I1757,I1758,I1758,I1759,I1759,I1760,I1761,I1762,I1763,I1764,I1765,I1766,I1767,I1768,I1768,I1769,I1769,I1770,I1771,I1772,I1773,I1774,I1775,I1776,I1777,I1778,I1778,I1779,I1779,I1780,I1781,I1782,I1783,I1784,I1785,I1786,I1787,I1788,I1788,I1789,I1789,I1790,I1791,I1792,I1793,I1794,I1795,I1796,I1797,I1798,I1798,I1799,I1799,I1800,I1801,I1802,I1803,I1804,I1805,I1806,I1807,I1808,I1808,I1809,I1809,I1810,I1811,I1812,I1813,I1814,I1815,I1816,I1817,I1818,I1818,I1819,I1819,I1820,I1821,I1822,I1823,I1824,I1825,I1826,I1827,I1828,I1828,I1829,I1829,I1830,I1831,I1832,I1833,I1834,I1835,I1836,I1837,I1838,I1838,I1839,I1839,I1840,I1841,I1842,I1843,I1844,I1845,I1846,I1847,I1848,I1848,I1849,I1849,I1850,I1851,I1852,I1853,I1854,I1855,I1856,I1857,I1858,I1858,I1859,I1859,I1860,I1861,I1862,I1863,I1864,I1865,I1866,I1867,I1868,I1868,I1869,I1869,I1870,I1871,I1872,I1873,I1874,I1875,I1876,I1877,I1878,I1878,I1879,I1879,I1880,I1881,I1882,I1883,I1884,I1885,I1886,I1887,I1888,I1888,I1889,I1889,I1890,I1891,I1892,I1893,I1894,I1895,I1896,I1897,I1898,I1898,I1899,I1899,I1900,I1901,I1902,I1903,I1904,I1905,I1906,I1907,I1908,I1908,I1909,I1909,I1910,I1911,I1912,I1913,I1914,I1915,I1916,I1917,I1918,I1918,I1919,I1919,I1920,I1921,I1922,I1923,I1924,I1925,I1926,I1927,I1928,I1928,I1929,I1929,I1930,I1931,I1932,I1933,I1934,I1935,I1936,I1937,I1938,I1938,I1939,I1939,I1940,I1941,I1942,I1943,I1944,I1945,I1946,I1947,I1948,I1948,I1949,I1949,I1950,I1951,I1952,I1953,I1954,I1955,I1956,I1957,I1958,I1958,I1959,I1959,I1960,I1961,I1962,I1963,I1964,I1965,I1966,I1967,I1968,I1968,I1969,I1969,I1970,I1971,I1972,I1973,I1974,I1975,I1976,I1977,I1978,I1978,I1979,I1979,I1980,I1981,I1982,I1983,I1984,I1985,I1986,I1987,I1988,I1988,I1989,I1989,I1990,I1991,I1992,I1993,I1994,I1995,I1996,I1997,I1998,I1998,I1999,I1999,I2000,I2001,I2002,I2003,I2004,I2005,I2006,I2007,I2008,I2008,I2009,I2009,I2010,I2011,I2012,I2013,I2014,I2015,I2016,I2017,I2018,I2018,I2019,I2019,I2020,I2021,I2022,I2023,I2024,I2025,I2026,I2027,I2028,I2028,I2029,I2029,I2030,I2031,I2032,I2033,I2034,I2035,I2036,I2037,I2038,I2038,I2039,I2039,I2040,I2041,I2042,I2043,I2044,I2045,I2046,I2047,I2048,I2048,I2049,I2049,I2050,I2051,I2052,I2053,I2054,I2055,I2056,I2057,I2058,I2058,I2059,I2059,I2060,I2061,I2062,I2063,I2064,I2065,I2066,I2067,I2068,I2068,I2069,I2069,I2070,I2071,I2072,I2073,I2074,I2075,I2076,I2077,I2078,I2078,I207
```



```

157 SUBROUTINE POINT1(PX,PY,PZ,X1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2)
158 P1(1)=X1;P1(2)=Y1;P1(3)=Z1;P2(1)=X2;P2(2)=Y2;P2(3)=Z2
159 FOR I=1 TO N
160 X=X(I);Y=Y(I)
161 FOR J=2 TO N-1 X0=X(I)+X(J)-1;Y0=Y(I)+Y(J)-1:NEXT J
162 FOR K=1 TO N-1 X1=X0+X(K)-2;Y1=Y0+Y(K)-2:NEXT K
163 T0(X)=T0(X)+Y(K)*X(K-1)NEXT K
164 FOR J=1 TO N-1 Y0=Y(I)+Y(J)-1:NEXT I
165 FOR K=1 TO N-1 X0=X(I)+X(K)-1;Y0=Y(I)+Y(K)-1:NEXT K
166 NEXT J
167 FOR J=1 TO N-1
168 FOR K=J TO N-1
169 IF Y(K,J)<0 THEN 162 ELSE 170
170 NEXT K
171 PRINT#1,"NO. OF POINTS = ",N
172 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
173 Z=1/(I,I,I)
174 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
175 IF N>0 THEN 179 ELSE 177
176 Z=-YK,J)
177 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
178 NEXT K
179 NEXT J
180 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
181 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
182 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
183 Z=1/(I,I,I)
184 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
185 IF N>0 THEN 189 ELSE 187
186 Z=-YK,J)
187 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
188 NEXT K
189 NEXT J
190 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
191 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
192 FOR I=1 TO N-1 X0=X(I)+X(I+1);Y0=Y(I)+Y(I+1);NEXT I
193 T0(X)=T0(X)+Y(I)*X(I-1)+Y(I+1)*X(I+1)NEXT I
194 T0(X)=T0(X)+Y(I)*X(I-1)+Y(I+1)*X(I+1)NEXT I
195 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
196 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
197 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
198 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
199 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
200 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
201 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
202 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
203 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
204 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
205 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
206 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
207 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
208 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
209 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
210 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
211 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
212 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
213 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
214 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
215 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
216 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "
217 PRINT#1,"THE COEFFICIENTS ARE : "

```



```

247 2=K-2+1/NEXT L24
270 IF I>J THEN L24/N
271 K=K-K12/N
272 K=K-JINT K10 THEN K=0
273 READ/M:PRINT#1001,M2000 DE DISCO =";N
274 PRINT"          2"
275 PRINT"COEFICIENTE DE DETERMINACAO R =";R2
276 PRINT"COEFICIENTE DE CORRELACAO R =";SCR(120)
277 PRINT"DESVIO PADRAO =";DESP((N-2))
278 RETURN
279 'ARMazenamento de dados em disco
280 PRINT#1001,"INDICE O ARQUIVO DOS DADOS";ADS
281 OPEN#1001,ADS
282 PRINT#1001,N
283 FOR I=1 TO NNEXTZ,X(I),Y(I)NEXT I
284 CLOSE#1001
285 'ENTRADA DOS DADOS ARMAZENADOS EM DISCO
286 PRINT#1001,"INDICE O ARQUIVO DOS DADOS";ADS
287 READ#1001,I,ADS
288 READ#1001,X(I),Y(I)
289 FOR I=1 TO NNEXTZ,X(I),Y(I)NEXT I
290 CLOSE#1001
291 CLS!PRINT#1001,"OS DADOS PREVIAMENTE ARMazenados EM DISCO S/AVOIDA"
292 IF Z24<>"S" THEN STOP ELSE L274
293 SCRL 300:IF Z24<>"S" THEN RETURN
294 CLS!PRINT#1001,"COM OS PESOS PAR DE DISCOS (ENTRE COM 9999,9999) PARA TERMINAR :"
295 N=1
296 INPUT"      X,Y ";X,Y
297 IF (X\100=9999) AND (Y\100=9999) THEN 399 ELSE 298
298 N=N+1:GOTO 295
299 N=N-1
300 CLS!PRINT#1001,"X,Y"
301 FOR W=1 TO NNEXT V,WNEXT W,VNEXT W
302 PRINT#1001,V,W
303 PRINT#1001,"ALGORITMO ALGORITMO PAR DE DISCOS (S/N)";CS
304 IF CS="S" THEN 304 ELSE 307
304 SCRL 314
305 CS="N":PRINT#1001,V,W
306 IF CS="N" THEN 304 ELSE 307
307 INPUT"ALGORITMO ALGORITMO PAR DE DISCOS (S/N)";CS
308 IF CS="N" THEN 312 ELSE 309
309 INPUT"ALGORITMO ALGORITMO PAR DE DISCOS (S/N)";CS
310 IF CS="N" THEN 311 ELSE RETURN
311 N=N+1:GOTO 295
312 Q=Q+1:N=Q-1:Q=Q-1:Q=Q-1:Z=0
313 QD=Q\1000:RETURN
314 CLS!PRINT#1001,"X,Y"
315 FOR W=1 TO NNEXT V,W,VNEXT W,VNEXT W
316 PRINT#1001,V,W
317 INPUT"NOVOS X,Y ";X,Y
318 CLS!PRINT#1001,X,Y
319 FOR W=1 TO NNEXT V,W,VNEXT W,VNEXT W

```

```

320 PRINT("INPUT PARA GRADE:");L$;"X"
321 FOR L=1 TO N: X(L)=X(L-1)+Y(L);NEXT L
322 N=N-1:GOTO 360
323 XI=X1 'GRAFICO DA REGRESSAO LINEAR
324 X=460-((X2-X1)*400/XD):Y=143-((R-3)*X1-Y1)*140/YD
325 IF Y<3 THEN 326 ELSE 328
326 IF X<460 THEN 327 ELSE 328
327 Z=PLT(X,Y,1):XI=X1+XD/400:GOTO 324
328 RETURN
329 'GRAFICO DA REGRESSAO GEOMETRICA
330 XI=X1
331 X=460-((X2-X1)*400/XD):Y=143-((EXP(R)*X1)-Y1)*140/YD
332 IF Y<3 THEN 334 ELSE 337
333 IF X<460 THEN 334 ELSE 337
334 Z=PLT(X,Y,1):XI=X1+XD/400:GOTO 332
337 RETURN
340 'GRAFICO DA REGRESSAO EXPONENCIAL
341 XI=X1
342 X=460-((X2-X1)*400/XD):Y=143-((EXP(R)*EXP(E*XI))-Y1)*140/YD
343 IF Y<3 THEN 344 ELSE 345
344 IF X<460 THEN 345 ELSE 346
345 Z=PLT(X,Y,1):XI=X1+XD/400:GOTO 342
346 RETURN
350 'GRAFICO DA REGRESSAO INVERSA
351 XI=X1
352 X=460-((X2-X1)*400/XD):Y=143-((R-3)/X1-Y1)*140/YD
353 IF Y<3 THEN 354 ELSE 356
354 IF X<460 THEN 355 ELSE 356
355 Z=PLT(X,Y,1):XI=X1+XD/400:GOTO 352
356 RETURN
360 'GRAFICO DA REGRESSAO POLINOMIAL
361 XI=X1
362 X=460-((X2-X1)*400/XD)
363 P=0,(1,0+2)
364 FOR I=1 TO DIP(P)-1:XI=XI+XD:NEXT I
365 Y=143-((R-Y1)*140/YD):IF Y<3 THEN 367 ELSE 366
366 IF X<460 THEN 367 ELSE 368
367 IF X>460 THEN 368 ELSE 369
368 Z=PLT(X,Y,1):XI=X1+XD/400:GOTO 362
369 RETURN
400 'RETINA PARA SEPAR FUNCOES DOS GRAFICOS NA IMPRESSORA
401 CLS:Z=401.5
402 INPUT"INFORMAR O GRAFICO (2/3) ";MEZ$ 
403 IF MEZ$="2" THEN 406 ELSE 404
404 SENO=0.1
405 COT=1.0,1.5708,3.1416,4.7124
406 SENERO=1.5708
407 DEPIERO=3.1416
408 RETURN
410 'RETINA PARA IMPRESSAO
411 FOR X=-5400,0,1800,-5400,1:X=CBR(X)
412 CLS:S=10.0
413 RETURN

```

```

410 'ROTULO 2 ESCALAS DE SERVICO
421 DLS
422 INPUT"EXPERIMENTO 1 ROTULO (5/10) ";TIT26
423 IF TIT26="5" THEN 425 ELSE 440
425 PRINT"ROTULO DO SERVICO ";TIT26
426 PRINT"ROTULO DO EIXO-X ":";INPUT SXS
427 PRINT"ROTULO DO EIXO-Y ":";INPUT SY3
428 PRINT"ROTURA DE EXPANSAO DOS TITULOS"
429 LPRINT CAR$((7))&CHR$(14)&LPRINT CAR$((7))&CHR$(15)
430 LPRINT" *EXPRESSAO* "
431 LPRINT" Eixo(X)-->"&SXS
432 LPRINT" Escala:"&LPRINT USING "#,##0.00";X1,X2
433 LPRINT" "
434 LPRINT" Eixo(Y)-->"&SY3
435 LPRINT" Escala:"&LPRINT USING "#,##0.00";Y1,Y2
436 LPRINT" *EXPRESSAO* "
437 LPRINT" *EXPRESSAO* "
438 LPRINT" *** AJUSTE ESCALARIO *** *EXPRESSAO* "
439 LPRINT" "
440 RETURN

```

2. AJUSTE DA FUNÇÃO DO DECREMENTO TÉRMICO

As curvas de resfriamento ou aquecimento rápido, foram obtidas nas experiências de "Expansão Térmica Diferencial e Análise Térmica Diferencial. A lei física seguida por esses fenômenos é a lei de decaimento térmico de Newton:

$$\frac{dT}{dt} = - k \cdot (T - T_a) \quad (1)$$

onde T é a temperatura do sistema, T_a é a temperatura do meio ambiente, t é o tempo e k , é uma constante de proporcionalidade que depende da natureza do material.

A solução da equação diferencial (1), levando em conta que a temperatura inicial do sistema é T_0 , resulta em

$$T = T_0 + (T_a - T_0) \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (2)$$

que pode ser reescrita na forma de uma função

$$T(t) = R \cdot (1 - e^{-B \cdot t}) \quad (3)$$

onde A e B são parâmetros a serem ajustados.

A expressão (3) não pode ser ajustada com o uso direto da regressão linear; por isso devemos escrevê-la da seguinte maneira:

$$R - T(t) = R \cdot \exp(-B \cdot t)$$

ou ainda,

$$\ln |R - T(t)| = \ln R + B \cdot t \quad (4)$$

aqui começa, propriamente, o método do ajuste. Faremos uma regressão linear da expressão (4), através de um cálculo iterativo, partindo de um valor estimado para o parâmetro R. Seja R_0 o valor estimado, mesmo que grosseiramente, e temos:

$$\ln |R_0 - T(t)| = \ln R + B \cdot t$$

Executada a regressão, encontramos um valor R_1 para o parâmetro R; o erro sera' representado por Δ , tal que:

$$\Delta = |R_1 - R_0|$$

Isto significa que o valor mais próximo deve estar entre os valores R_1 e R_0 . Escolhemos, então, um novo valor R_0' , dado por:

$$R_0' = R_0 + \Delta/2$$

Executamos, novamente, a regressão linear, usando o valor esti-

mado Δ_0' e encontramos um valor Δ_1' , e dai o erro Δ' . Repetimos o processo ate' que Δ seja menor do que um valor tolerável mínimo Δ_{\min} , estimado por nós.

Para executar o programa, introduzimos os pares de dados (T,t) bem como a estimativa de Δ_0 e o valor de erro tolerável Δ_{\min} , os parâmetros ajustados A e B são fornecidos no fim do programa, bem como o coeficiente de correlação e o desvio padrão.

Os dados experimentais (T,t) podem também serem introduzidos diretamente do disco, bem como pode ser apresentada a curva ajustada com os dados experimentais no vídeo e ser graficada na impressora.

O programa em BASIC, pode ser observado na listagem abaixo:

```

100 'AJUSTE DA FUNÇÃO DO DECREMENTO TÉRMICO ( AJPDT/BAS )
101 CLEAR:DEFLBL A-Z:DEFNSG I,X,Y,T
102 DIM X(401),Y(401),X0(401),Y0(401),XF(401),YF(401)
110 PRINT"AJUSTE DA FUNÇÃO T(t)=A.(1-exp(-B.t))":PRINT:PRINT
111 CLS
112 PRINT:INPUT"INTRODUIR OS DADOS PREVIAMENTE ARMAZENADOS EN DISCO (S/N)":A$
113 IF A$="S" THEN 114 ELSE 120
114 GOSUB 700:GOTO 180
120 PRINT"ENTRE COM OS VALORES DE X,Y"
130 N=1
140 INPUT"      PAR X,Y ";X(N),Y(N)
150 IF (X(N)=9999)AND(Y(N)=9999) THEN 170 ELSE 160
160 N=N+1:GOTO 140
170 N=N-1
180 CLS:PRINT"PAR","X","Y"
190 FOR I=1 TO N:PRINT I,X(I),Y(I):NEXT I
200 PRINT:INPUT"OS DADOS ESTAO CERTOS (S/N)":B$
210 IF B$="S" THEN 240 ELSE 230
220 PRINT:INPUT"ARMACENAR OS DADOS EM DISCO (S/N)":A$
221 IF A$="S" THEN 222 ELSE 250
222 GOSUB 720:GOTO 250
230 PRINT:INPUT"CORRIGIR O PAR DE DADOS I=";I
231 PRINT"NOVOS VALORES DO PAR ";I
232 INPUT"      PAR X,Y ";X(I),Y(I)
233 GOTO 180

```

```

240 PRINT:INPUT"ADICIONAR PARES DE DADOS (S/N)":R$
241 IF R$="S" THEN 242 ELSE 220
242 N=N+1:PRINT"NOVOS PARES DE DADOS A PARTIR DE ";N
243 INPUT"          PAR X,Y ";X(N),Y(N)
244 IF (X(N)=9999)AND(Y(N)=9999) THEN 246 ELSE 245
245 N=N+1:GOTO 243
246 N=N-1:GOTO 180
250 CLS:PRINT"*** AJUSTE DA FUNCAO DECREMENTO ***":PRINT
250 INPUT"VALOR ESTIMADO DE R0 =";R0
255 INPUT"ERRO MINIMO =";E0
270 PRINT"CALCULANDO ---"
275 R=R0
278 J=0:K=0:L=0:N=0:R2=0
279 PRINT@768,"ERRO=";E
280 FOR I=1 TO N
281 X=X(I):Y=L*LOG(R-Y(I))
282 J=J+X:K=K+Y:L=L+X*I^2:N=N+Y^2:R2=R2+X*Y
283 NEXT I
290 B=(N*R2-K*J)/(N*L-J^2)
291 R1=(K-B*J)/N
292 R2=EXP(R1)
295 E=ABS(R2-R)
296 IF E>E0 THEN 300 ELSE 310
300 R=R2+E/2
305 GOTO 278
310 PRINT@768,""
315 PRINT@448,""
320 J=B*(R2-J*K/N):M=M-K*I^2/N:K=K-J
321 IF K<0 THEN K=0
322 R2=J/M
324 R2=ABS(R2)
325 PRINT"COEFICIENTE DE CORRELACAO =";SQR(R2)
330 PRINT"DESVIO PADRAO =";SQR(K/(N-2))
340 PRINT:PRINT
350 PRINT"OS RESULTADOS SAO OS SEGUINTES:"
351 PRINT:PRINT"R=";R:PRINT"B=";B:PRINT:PRINT
352 '
353 PRINT:INPUT"IMPRIMIR OS RESULTADOS (S/N)":R$
354 IF R$="S" THEN 400 ELSE 435
400 LPRINT TAB(30) "RESULTADOS"
405 LPRINT"  :LPRINT"
410 LPRINT"OS COEFICIENTES SAO:"
411 LPRINT"          R =";R
412 LPRINT"          B =";B
420 LPRINT"  :LPRINT"
421 LPRINT"COEFICIENTE DE CORRELACAO =";SQR(R2)
422 LPRINT"      DESVIO PADRAO =";SQR(K/(N-2))
430 LPRINT"  :LPRINT" "LPRINT"
435 PRINT:INPUT"IMPRIMIR O GRFICO (S/N)":R$
436 IF R$="S" THEN 500 ELSE 900

```

```

440 'SUBROTINA DE MAXIMO E MINIMO
450 Y1=Y(1):Y2=Y(1):X1=X(1):X2=X(1)
460 FOR I=2 TO NN
470 IF(Y1-Y(I))<=0 THEN 473 ELSE 471
471 Y1=Y(I)
472 GOTO 475
473 IF(Y2-Y(I))>0 THEN 474 ELSE 475
474 Y2=Y(I)
475 IF(X1-X(I))<=0 THEN 478 ELSE 476
476 X1=X(I)
477 GOTO 480
478 IF(X2-X(I))>0 THEN 479 ELSE 480
479 X2=X(I)
480 NEXT I
490 XE=X2-X1:YE=Y2-Y1
491 CLS:PRINT"VALORES DE MAXIMO E MINIMO PARA A ESCALA-X"
492 PRINT:X1,X2
493 PRINT:PRINT"VALORES DE MAXIMO E MINIMO PARA A ESCALA-Y"
494 PRINT:PRINT Y1,Y2
495 PRINT:INPUT"VALORES DESEJADOS PARA ESCALA-X":X1,X2
496 PRINT:INPUT"VALORES DESEJADOS PARA ESCALA-Y":Y1,Y2
497 XE=X2-X1:YE=Y2-Y1
498 RETURN
500 'ROTINA PARA A IMPRESSAO DO GRAFICO
501 CLS:NM=N:60SUB 440
502 ND=400
503 I=1
504 X3=(X2-X1)/400
510 FOR T=X1 TO X2 STEP X3
520 YD=R*(1-EXP(B*T))
525 XD(.J=T:YD(I)=YD:I=I+1
530 NEXT T
535 FOR I=1 TO N:XF(I)=X(I):YF(I)=Y(I):NEXT I
536 FOR I=1 TO ND:XD(I)=D(I):Y(I)=YD(I):NEXT I
537 NM=ND:60SUB 440
540 60SUB 600
541 60SUB 650
545 PRINT# 896,"IMPRIMIR (S/N)";
546 INPUT R$
550 IF R$="S" THEN 560 ELSE 551
551 IF R$="N" THEN 899 ELSE 546
560 CLS:2=CLS:LPRINT CHR$(27);CHR$(18)
561 CMD" L ","P50064/CMD"
562 DEFUSR0=SHE900
570 60SUB 600:60SUB 650
575 X=USR0(0)
580 GOTO 899
600 'EIXOS E ESCALAS
601 CLS
602 Z=80N+8MODE(1)
603 Z=ABOX(50,5,450,185,1)
610 FOR I=50 TO 450 STEP 40:Z=ALINE(I,5,I,8,1)+ALINE(I,185,I,182,1):NEXT I
620 FOR I=5 TO 185 STEP 18:Z=ALINE(50,I,55,I,1)+ALINE(450,I,445,I,1):NEXT I
630 RETURN

```

```

650 'IMPRESSAO DA CURVA E DOS DADOS
660 FOR I=1 TO N
661 X=450-((X2-XF(I))+400/XE):Y=185-((YF(I)-Y1)*180/YE)
662 IF X>450 THEN 665 ELSE 663
663 Z=ALINE(X+3,Y,X-3,Y,1)+MLINE(X,Y+2,X,Y-2,1)
664 NEXT I
665 FOR I=1 TO ND
666 X=450-((X2-XD(I))+400/XE):Y=185-((YD(I)-Y1)*180/YE)
667 IF X>450 THEN 690 ELSE 688
688 Z=APLOT(X,Y,1)
689 NEXT I
690 RETURN
700 'ENTRADA DE DADOS ARMAZENADOS EM DISCO
701 PRINT:INPUT"INDIQUE O ARQUIVO DOS DADOS":RD%
702 OPEN "I",2,RD%
703 INPUT#2,N
704 FOR I=1 TO N:INPUT#2,X(I),Y(I):NEXT I
705 CLOSE:RETURN
720 'ARMAZENAMENTO DE DADOS EM DISCO
721 PRINT:INPUT"NAME DO ARQUIVO":RD%
722 OPEN "O",2,RD%
723 PRINT#2,N
724 FOR I=1 TO N:PRINT#2,X(I),Y(I):NEXT I
725 CLOSE:RETURN
899 CLS:2=CLS+10FF
900 END

```

3. INTEGRAÇÃO E DERIVAÇÃO NUMÉRICA

Para o cálculo da entropia a partir dos dados de calor específico, utilizamos um programa de integração numérica. A expressão utilizada para a entropia é a seguinte:

$$S = S_0 + \int_{T_0}^{T_f} C(T) \cdot dT/T$$

A regra de Simpson, para a integral numérica, pode ser escrita para uma função $Y = F(X)$ da seguinte maneira:

$$\int_{X_0}^{X_n} F(X) \cdot dX = \sum_{i=0}^n (Y_{i+1} + Y_i) \cdot (X_{i+1} - X_i) / 2$$

Para calcular a entropia dispomos apenas dos valores experimentais do Calor Específico $C(T)$, então o algoritmo para a integral da entropia, pela regra de Simpson deve sofrer uma pequena modificação, que pode ser escrita como:

$$\int_{T_0}^{T_f} C(T) \cdot dT / T = \int_{T_0}^{T_f} C(T) \cdot d(\ln T)$$

$$= \sum_{i=0}^n (1/2) \cdot (Y_{i+1} + Y_i) \cdot \ln(X_{i+1} / X_i)$$

Vamos utilizar a aproximação parabolica por três pontos para calcular a derivada. A vantagem desse método é que essa aproximação é melhor do que a regra de Simpson, e pode ser utilizada com êxito para um número de dados experimentais não muito numerosos.

Vamos supor que pelos três pontos, dados pelos pares de números:

$$(x_{i-1}, y_{i-1}), (x_i, y_i) \text{ e } (x_{i+1}, y_{i+1})$$

passa a parábola

$$y = \frac{2}{i} x^2 + \frac{B}{i} x + C$$

Para encontrar os valores de A, B e C, temos o seguinte sistema de equações:

$$A \cdot (x_{i-1}^2) + B \cdot (x_{i-1}) + C = y_i$$

$$A \cdot (x_i^2) + B \cdot (x_i) + C = y_i$$

$$A \cdot (x_{i+1}^2) + B \cdot (x_{i+1}) + C = y_{i+1}$$

Resolvendo esse sistema linear de equações, encontramos os seguintes valores para os parâmetros:

$$A = \frac{Y_{i-1} \cdot (x_i - x_{i+1}) + Y_i \cdot (x_{i+1} - x_{i-1}) + Y_{i+1} \cdot (x_{i-1} - x_i)}{(x_{i-1} - x_i) \cdot (x_{i+1} - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1})}$$

$$B = \frac{Y_{i-1}^2 \cdot (x_i - x_{i+1}) + Y_i^2 \cdot (x_{i+1} - x_{i-1}) + Y_{i+1}^2 \cdot (x_{i-1} - x_i)}{(x_{i-1} - x_i) \cdot (x_{i+1} - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1})}$$

$$C = \frac{Y_{i-1} \cdot x_i \cdot x_{i+1} \cdot (x_i - x_{i+1}) + Y_i \cdot x_{i+1} \cdot x_{i-1} \cdot (x_{i+1} - x_{i-1})}{(x_{i-1} - x_i) \cdot (x_{i+1} - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1})} +$$

$$+ \frac{Y_{i+1} \cdot x_i \cdot x_{i-1} \cdot (x_{i-1} - x_i)}{(x_{i-1} - x_i) \cdot (x_{i+1} - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1})}$$

Tendo os valores dos parâmetros da parábola osculadora podemos calcular a derivada numérica no ponto i ,

$$\begin{aligned} D_i &= \frac{d}{dx} \Big|_i^2 (A_i x_i^2 + B_i x_i + C_i) \\ &= 2 \cdot A_i \cdot x_i + B_i \end{aligned}$$

resulta então:

$$\begin{aligned} D_i &= 2 \frac{Y_{i-1}(x_i - x_{i-1}) + Y_i(x_{i+1} - x_i) + Y_{i+1}(x_i - x_{i+1})}{(x_{i-1} - x_i)(x_i - x_{i-1})(x_i - x_{i+1})} x_i + \\ &+ \frac{Y_{i-1}^2(x_i - x_{i+1}) + Y_i^2(x_{i-1} - x_{i+1}) + Y_{i+1}^2(x_i - x_{i-1})}{(x_{i-1} - x_i)(x_i - x_{i-1})(x_i - x_{i+1})} \end{aligned}$$

A grande vantagem desse método é que os passos entre as abscissas adjacentes não precisam ser iguais, quando os fazemos iguais, os resultados concordam com a fórmula de Stirling.

$$D_i = \frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{2 \cdot h}$$

Tanto no processo de integração quanto no processo de derivacão os valores extremos para $i=1$ e $i=n$ são desconhecidos, para encontrá-los, utilizamos o método de interpolacão polinomial de Lagrange, cuja fórmula de interpolacão usamos para um polinômio de terceira ordem:

$$P(x) = \sum_{k=0}^n \left[\sum_{\substack{i=0 \\ i=k}}^n \frac{y_i}{(x - x_i)(x - x_{i+k})} \right] y_k$$

O programa que desenvolvemos prevê, a introdução dos dados pelo teclado, bem como a correção dos mesmos, lista no video e na impressora, os dados podem ser também introduzidos ou armazenados a partir do disco, também pode imprimir o gráfico em alta resolução na impressora.

O programa em BASIC se encontra listado abaixo:

```

100 'INTEGRAL E DERIVADA NUMERICA ( ENTROPIA/BRS )
101 CLEAR:DEFDBL A-Z:DEFSNG I,X,Y,T,J,K
102 DIM X(401),Y(401),XD(401),YD(401),XF(401),YF(401)
103 DIM D(10),JN(10),T(10)
105 CLS:PRINT"INTEGRAL OU DERIVADA NUMERICA":PRINT
112 PRINT:INPUT"INTRODUIR OS DADOS PREVIAMENTE ARMAZENADOS EM DISCO (S/N)":RS
113 IF RS="S" THEN 114 ELSE 120
114 GOSUB 700:GOTO 180
120 PRINT"ENTRE COM OS VALORES DE X,Y"
130 N=1
140 INPUT"      PAR X,Y ";X(N),Y(N)
150 IF (X(N)=9999)AND(Y(N)=9999) THEN 170 ELSE 1
160 N=N+1:GOTO 140
170 N=N-1
180 CLS:PRINT"PAR", "X", "Y"
190 FOR I=1 TO N:PRINT I,X(I),Y(I):NEXT I
200 PRINT:INPUT"OS DADOS ESTAO CERTOS (S/N)":RS
210 IF RS="S" THEN 240 ELSE 230
220 PRINT:INPUT"ARMAZENAR OS DADOS EM DISCO (S/N)":RS
221 IF RS="S" THEN 222 ELSE 250
222 GOSUB 720:GOTO 250
230 PRINT:INPUT"CORIGIR O PAR DE DADOS I=";I
231 PRINT"NOVOS VALORES DO PAR ";I
232 INPUT"      PAR X,Y ";X(I),Y(I)
233 GOTO .30
240 PRINT:INPUT"RELACIONAR PARES DE DADOS (S/N)":RS
241 IF RS="S" THEN 242 ELSE 210
242 N=N+1:PRINT"NOVOS PARES DE DADOS A PARTIR DE ";N
243 INPUT"      PAR X,Y ";X(N),Y(N)
244 IF (X(N)=9999)AND(Y(N)=9999) THEN 246 ELSE 245
245 N=N+1:GOTO 243
246 N=N-1:GOTO 180

```

```

250 'ESCOLHA DA ROTINA DE DERIVADA OU INTEGRAL
251 PRINT:INPUT"DERIVADA OU INTEGRAL (D/I)":RS
252 IF RS="D" THEN 300 ELSE 253
253 IF RS="I" THEN 260 ELSE 254
254 GOTO 252
260 'ROTEIRA DO CALCULO DA INTEGRAL
261 D$="INTEGRAL"
262 CLS:PRINT"CALCULANDO A ";D$
263 PRINT:INPUT"VALOR INICIAL DA INTEGRACAO =";S2
264 XD(1)=S2
267 FOR I=1 TO N-1
268   _____
270 S1=(Y(I)+Y(I+1))*(LOG(X(I+1)/X(I)))/2
271   _____
272 S2=S2+S1
273 XD(I+1)=S2
274 NEXT I
275 IK=2:NK=5:RX=X(1)
276 GOSUB 750
277 XD(1)=PK
290 IK=N-4:NK=N-1:RX=X(N)
281 GOSUB 750
282 XD(N)=PK
299 GOTO 340
300 'ROTEIRA DO CALCULO DA DERIVADA
301 D$="DERIVADA"
302 CLS:PRINT"CALCULANDO A ";D$
305 FOR I=2 TO N-1
306 D1=X(I)-X(I+1):D2=X(I+1)-X(I-1):D3=X(I-1)-X(I)
307 D4=D1*D2*D3
308 E1=X(I)+X(I+1):E2=X(I+1)+X(I-1):E3=X(I-1)+X(I)
309 F1=Y(I-1)*D1:F2=Y(I)*D2:F3=Y(I+1)*D3
310 R1=(F1+F2+F3)/D4
311 R2=-(F1+E1+F2+E2+F3+E3)/D4
312 XD(I)=2*R1*X(I)+R2
320 NEXT I
325 IK=2:NK=5:RX=X(1)
326 GOSUB 750
327 XD(1)=PK
330 IK=N-4:NK=N-1:RX=X(N)
331 GOSUB 750
332 XD(N)=PK
340 PRINT:PRINT
350 PRINT"OS RESULTADOS SAO OS SEGUINTES:"
351 PRINT "I","X(I)",D$
352 FOR I=1 TO N:PRINT I,X(I),XD(I):NEXT I
353 PRINT:INPUT"IMPRIMIR OS RESULTADOS (S/N)":RS
354 IF RS="S" THEN 400 ELSE 435
400 LPRINT TRB130;"RESULTADOS"
405 LPRINT" *":LPRINT" "
410 LPRINT" I ","X(I)","Y(I)",D$
415 FOR I=0 TO N:LPRINT I,X(I),Y(I),XD(I):NEXT I
430 LPRINT" *":LPRINT" *":LPRINT" "

```

```

435 PRINT:INPUT"IMPRIMIR O GRAFICO (S/N)";R$
436 IF R$="S" THEN 500 ELSE 900
440 'SUBROTINA DE MAXIMO E MINIMO
450 Y1=Y(1):Y2=Y(1):X1=X(1):X2=X(1)
460 FOR I=2 TO NM
470 IF(Y1-Y(I))<=0 THEN 473 ELSE 471
471 Y1=Y(I)
472 GOTO 475
473 IF(Y2-Y(I))>0 THEN 474 ELSE 475
474 Y2=Y(I)
475 IF(X1-X(I))<=0 THEN 478 ELSE 476
476 X1=X(I)
477 GOTO 480
478 IF(X2-X(I))<0 THEN 479 ELSE 480
479 X2=X(I)
480 NEXT I
490 XE=X2-X1:YE=Y2-Y1
491 PRINT:PRINT"VALORES DE MAXIMO E MINIMO PARA A ESCALA-X";X1,X2
493 PRINT:PRINT"VALORES DE MAXIMO E MINIMO PARA A ESCALA-Y";Y1,Y2
495 PRINT:INPUT"VALORES DESEJADOS PARA ESCALA-X";X1,X2
496 PRINT:INPUT"VALORES DESEJADOS PARA ESCALA-Y";Y1,Y2
497 XE=X2-X1:YE=Y2-Y1
498 RETURN
500 'ROTANA PARA A IMPRESSAO DO GRAFICO
501 CLS:N=N:60SUB 440
530 PRINT:INPUT"FACTOR DE ESCALA =";FE
535 FOR I=1 TO N:X(F(I))-X(I)+Y(F(I))-Y(I):NEXT I
536 FOR I=1 TO N:Y(I)=FE*X(I):NEXT I
541 60SUB 440:60SUB 600:60SUB 650
545 PRINT:896,"IMPRIMIR (S/N)"; 
546 INPUT R$ 
550 IF R$="S" THEN 560 ELSE 551
551 IF R$="N" THEN 899 ELSE 546
560 CLS:Z=24CLS+1:PRINT CHR$(27);CHR$(18)
561 CMD"l","P50064/CMD"
562 DEFUSR0=&E900
570 60SUB 600:60SUB 650
575 X=USR0(0)
580 GOTO 899
590 'EIXOS E ESCALAS
591 CLS
602 Z=40N+8CLS+8MODE(1)
603 Z=130X(50,5,450,185,1)
610 FOR I=50 TO 450 STEP 40:Z=MLINE(I,5,I,8,1)+MLINE(I,185,I,182,1):NEXT I
620 FOR I=5 TO 185 STEP 18:Z=MLINE(50,I,55,I,1)+MLINE(450,I,445,I,1):NEXT I
630 RETURN
650 'IMPRESSAO DA CURVA E DOS DADOS
660 FOR I=1 TO N
681 X=450-((X2-X(F(I)))*400/XE):Y=185-((Y(F(I))-Y1)*180/YE)
682 IF X>450 THEN 685 ELSE 683
683 Z=MLINE(X+3,Y,X-3,Y,1)+MLINE(X,Y+2,X,Y-2,1)
684 NEXT I

```

```
685 FOR I=1 TO N
686 X=450-((X2-X(I))*400/XE):Y=185-((YE*XD(I)-Y1)*180/YE)
687 IF X>450 THEN 690 ELSE 688
688 Z=ALINE(X+3,Y+2,X-3,Y-2,1)+ALINE(X+3,Y-2,X-3,Y+2,1)
689 NEXT I
690 RETURN
700 'ENTRADA DE DADOS ARMAZENADOS EM DISCO
701 PRINT:INPUT"INDIQUE O ARQUIVO DOS DADOS":AD$
702 OPEN "I",2,AD$
703 INPUT#2,N
704 FOR I=1 TO N:INPUT#2,X(I),Y(I):NEXT I
705 CLOSE:RETURN
720 'ARMAZENAMENTO DE DADOS EM DISCO
721 PRINT:INPUT"NAME DO ARQUIVO":AD$
722 OPEN "D",2,AD$
723 PRINT#2,N
724 FOR I=1 TO N:PRINT#2,X(I),Y(I):NEXT I
725 CLOSE:RETURN
730 'SUBROTINA DE INTERPOLACAO DE LAGRANGE
731 FOR K=IK TO NK
732 X=X(K)
733 GOSUB 790
734 D(K)=D
735 NEXT K
736 X=RX
737 FOR K=IK TO NK
738 GOSUB 790
739 DN(K)=D
740 NEXT K
741 PK=0
742 FOR K=IK TO NK
743 PK=PK+DN(K)*XD(K)/D(K)
744 NEXT K
745 RETURN
750 FOR J=IK TO NK
751 T(J)=X-X(J)
752 IF J=K THEN T(J)=1
753 NEXT J
754 D=1
755 FOR J=IK TO NK
756 D=D*T(J)
757 NEXT J
758 RETURN
899 CLS:Z=&CLS+ADFF
900 END
```

REFERENCIAS

ALGER,R.S.,(1968), Electron Paramagnetic Resonance, London,
ILLIFFE Books

ASHCROFT,N.W.,MERMIN,N.D.(1976), Solid State Physics, Philadelphia, Holt Rinehart and Winston.

BECERRA,C.C.,SANDO,W.,FROSSATTI,G.,QUADROS,C.J.A.(1974), Crio-
tato para medidas de calor específico entre 0.3 e 4.2 K,
Rev.Bras. de Tecnologia, (5),93-103

BERNASCONI,J.,SCHNEIDER,T.,(1981),Physics in One Dimension,
Heidelberg, Springer-Verlag.

BLAZEK,A.,(1973), Thermal Analysis,London,Van Nostrand-Reinhold

BONGARTS,R.L.M.,Van LARR,B.,BOTTERMAN,A.C.and de JONGE,W.J.,
(1972),Phase Transition in NiCl₂.2H₂O, Phys.Lett.(41A),411

BORN, M., and OPPENHEIMER, R., (1927), Dynamical Theory of Crystal Lattices, Ann. Physik 4(64), 457

BRUCE, A.-D. and COWLEY, R.A., (1980), Structural Phase Transitions, Adv. in Phys. 29(1)

BUENO, W.R. (1978), Ligacao de Hidrogenio, Sao Paulo, Mc Graw-Hill do Brasil/EDUSP

CARNAHAN, B., LUTHER, H.A., WILKES, J.O. (1969), Applied Numerical Methods, New York, John Wiley

COMES, R., LAMBERT, M., LAUNOIS, H., and ZELLÉR, H.R., (1973), Phys. Rev. B 8(2), 571

COOPER, W.D., (1978), Electronic Instrumentation and Measurement Techniques, New Jersey, Prentice-Hall Inc.

DE LAUNAY, J., (1956), The Theory of Specific Heats and Lattice Vibrations, Solid State Physics (2), 219

DRY, P., (1976), Collective States in Single and Mixed Valence Metal Chain Compounds, NATO Advanced Study Series, (25B), 197

DE NEEF, T. e DE JONGBE, W.M.J. (1974), Phys. Rev. B(10), 1059

EPSTEIN, A.J., and MILLER, J.S., (1979), Solid State Comm. (29), 345

EUCKEN,A.(1909), Phys. Z., (10),17, 586

FLINT,E.,(1965), Principios de Cristalografia, Moscu, Editorial
Paz.

FLUGGE,S.(1956), Low Temperature Physics I, Handbuch der Physik
Vol XIV

GOPAL,E.S.R.,(1966), Specific Heats at Low Temperatures, New
York, Plenum Press.

GRAHAM,M.G.,HAGY,H.E.,(1972), Thermal Expansion,New York, Am.
Inst. of Phys.

HARKER,D.,(1936), Z. Krist. (93),136

JURAITIS, K. R.,(1978), Estudo da Transicao de Fase Estrutural
do NiCl .2H O, Tese de Mestrado, IFUSP

JURAITIS,K.R., DOMICIANO,J.B., SANO,W.(1982), Calculo do Segundo
Momento da Linha de EPR para a perturbacao devida ao
efeito do Campo Cristalino, Semina 3(ii),181

JURAITIS,K.R.,DOMICIANO,J.B.,SANO,W.,(1983), Structural Phase
Transition Study of NiCl .2H O by EPR, J.Phys.Chem.Solids
44(6), 531

KAGOSHIMA,S.,(1981), Jpn. J. Appl. Phys., 20(9), 1617

KELLER,H.J.,(1975), Low Dimensional Cooperative Phenomena, New York, Plenum Press.

KELLER,H.J.,(1975), One Dimensional Conductors, Lecture Notes in Physics 34, New York, Springer-Verlag.

KELLER,H.J.,(1977), Chemistry and Physics of One Dimensional Metals, NATO Advanced Study Institute Series 25, New York, Plenum Press.

KROGMANN,K.,BINDER,W.,and HAUSEN,H.D.,(1968),Angew. Chem., Int. Ed. Engl., (7) 812

LE CHATELIER,H.,(1886), Compt. Rend.,(102),1243

LE CHATELIER,H.,(1887), Compt. Rend., (104),1443

LEIBFRIED,G.,and LUDWIG,W.,(1961), Theory of Anharmonic Effects in Crystals, Solid State Phys.,(12),275

LITTLE,W.A.,(1964), Phys. Rev.A (134),1416

MACKENZIE,R.C.,(1972), Differential Thermal Analysis, London, Academic Press.

Mc. CULLOUGH,J.P., SCOTT,D.W.(1968), Experimental Thermodynamics, London, Butterworths

Mc. QUARRIE,D.A.(1973), Statistical Thermodynamics, New York, Harper & Row.

MOROSIN,B.,and GRAEBER,E.J.,(1965), J. Chem. Phys., 42(3), 898

MOROSIN,B.,(1966), J. Chem. Phys., 44(1), 252

MOROSIN,B.(1967),An X-ray Diffraction Study on Nickel(II) Chloride Dihydrate, Acta Cryst.,(23),630

NERNST,W.(1911), Ann. der Physik, (36),12, pp 395

NEUHAUSS,A.,(1938), Z. Krist., (98), 113

PAULING,L.,(1960), Nature of the Chemical Bond,Cornell

PEIERLS,R.E.,(1955), Quantum Theory of Solids, London, Oxford University Press.

PEREPECHKO,I.,(1980), Low Temperature Properties of Polymers, Moscow, Mir Publishers.

POLGAR,L.G.,HERWEIJER, and DE JONGE,W.J.M.,(1972),Phys.Rev.B(5)

POUGET,J.-P.,MEGERT,S.,COMES,R.,and EPSTEIN,A.J.,(1980), Phys.
Rev. B, 21(2), 496

ROBERT-AUSTEN,W.C.,(1891), Proc. Roy. Soc. A(49), 347

ROSE-INNES,A.C.,(1964), Low Temperature Techniques, London, The
English Universities Press

RUBIN,L.B.(1970), Cryogenic Thermometry: A Review of Recent
Progress, Cryogenics, (10), 14

SAND,W.(1971), Um metodo de medida de calor especifico de 0.3
a 4.2 K, Dissertacao de Mestrado, IFGW, UNICAMP

SAND,W.(1975), Medidas de calor especifico para o estudo da
transicao de fase antiferromagnetica do nitrato de niquel
hexamoniacial, Tese de Doutoramento, IFUSP

SHAIKH,M.A.,(1979), Phys. Stat. Solid. (b),(96), K7

SHUSTER,H.G.,(1974), One Dimensional Conductors, Lecture Notes
in Physics 34, Heidelberg, Springer-Verlag.

STUCKY,G.D.,SCHULTZ,B.J.,and WILLIAMS,J.M.,(1977),Structural
Aspects of One-Dimensional Conductors, Ann.Rev.Matter Sci.
301

- SWENSON,C.A.(1970), Low Temperatures Thermometry, 1 to 30 K,
Critical Rev. of Solid State Phys., (1), 99
- SWUSTE,C.H.W.,BOTTERMAN,A.C.,MILLENAAR,J.,and DE JONGE,W.J.M.,
(1977), J. Chem. Phys., 66(11), 5021
- TANNER,D.B.,JACOBSEN,C.S.,GARITO,A.F.,and HEEGER,A.J.,(1976),
Phys. Rev.B 13(9),3381
- THOMAS,D.G.,STRATELEY,L.A.K.,and CULLIS,A.F.,(1952), J. Chem.
Soc. 1727
- TOOMBES,B.R.,(1978), Phys. Reports C (40), 161
- VAINSHTEIN,B.K.,(1949), Dokl. Akad. Nauk. SSSR, (68), 301
- WEBB,F.J. and WILKS,J.(1955), Proc. Roy. Soc. (A230), pp 549
- WENDLANDT,W.W.,(1964), Thermal Methods of Analysis, New York,
Interscience.
- WHITE,G.K.(1968), Experimental Techniques in Low Temperature
Physics, 2nd Ed., London, Clarendon Press
- ZEMANSKY,M.W.(1978), Calor e Termodinamica, 5a.Ed., Rio de Ja-
neiro, Guanabara Dois.