CARLOS CASTILLA BECERRA

N.T. 124

SBI-IFUSP
305M810T0124

UM CRIOSTATO PARA MEDIDA DE CALOR ESPECIFICO ENTRE 1.2 E 4°K

Tese apresentada ao Instituto de Física da U. S. P. para obtenção do título de Mestre em Ciências.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
124
INSTITUTO DE FÍSICA

SÃO PAULO

1970

AGRADECIMENTOS :

Desejamos expressar os nossos agradecimentos às seguintes pessoas e Instituições :

- Prof. Carlos J. A. Quadros pela orientação segura durante a execução dêste trabalho.

- Profs. Nei F. Oliveira, Giorgio Frossati e A. de Combarieu pelas proveitosas discussões e sugestões durante a realização dêste trabalho.

- Profs. Luiz G. Ferreira e J. G. Ramos pelo importante papel que desempenharam em nossa formação.

- Srs. Walter Sano e Álvaro Marques pela ajuda na tomada de dados.

- Srs. Oswaldo Capello, Francisco P. Oliveira e Paulo Balbachan pela dedicação na construção e montagem da aparelhagem.

- Srta Eliana M. Benedictis, Srs. Carlos A. Wahlbuhl (Barba), Bruno Manzon e Perclides Oliveira pela impressão da tese.

- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico (BNDE) pelo apoio financeiro durante a minha formação científica.

- Ao Serviço de Cooperação Técnica do Ministério das Relações Exteriores da França.

RESUMO :

Projetamos uma aparelhagem para medidas de calor específico entre 1.2 e $4^{o}K$. O resfriamento do calorímetro até a temperatura mais baixa pode ser feito por condução gasosa usando-se o banho de Hélio líquido como fonte fria, ou por condução através de um suporte rígido em contato térmico com um bulbo metálico em cujo interior liquefazemos He^{4}. O Hélio contido nêste bulbo é resfriado até $1.2^{o}K$ fazendo aqui o papel de fonte fria. A faixa de temperatura em que trabalha o calorímetro pode ser estendida até $0.3^{o}K$ mediante a substituição do He^{4} do bulbo por He^{3}.

Medimos o calor específico do $Ni(NO_3)_2.6NH_3$ cujo comportamento em medidas de susceptibilidade magnética e ressonância eletrônica paramagnética indicava uma transição do tipo antiferromagnética.

ABSTRACT :

An equipment for specific heat measurements between 1.2 and 4°K is described. The lower temperature limit is attained either by using Helium gas as heat exchanger between Helium bath and calorimeter, either by solid conduction through a rigid support in thermal contact with an He^4 bulb at 1.2°K. The temperature range of the calorimeter may be lowered to 0.3°K by substitution of He^4 of the bulb by He^3. Results for the specific heat of $Ni(NO_3)_2.6NH_3$, whose magnetic susceptibility and E. P. R. measurements indicated an antiferromagnetic behavior, are presented.

ÍNDICE :

I. Introdução 1

II. Condições básicas a que o sistema deve obedecer. 2

III. Descrição do equipamento experimental.....4

III.1 O criostato.....4

III.2 O calorímetro.....8

III.3 Os circuitos de vácuo.....13

III.4 Termometria.....17

III.5 O circuito de aquecimento e medida da energia fornecida à amostra.....22

III.6 Fios de medida.....24

III.7 Aquecedor do banho.....24

IV. Técnica experimental.....27

IV.1 Usando-se gás He como trocador de calor.....28

IV.2 Esfriando o calorímetro por condução através do suporte.....33

V. A manipulação dos dados e o cálculo do calor específico.....39

V.1 Calibração do termômetro.....39

V.2 Determinação do incremento de temperatura.....40

V.3 Determinação da energia fornecida.....41

V.4 Determinação do calor específico.....42

VI. Determinação da capacidade térmica do aparelho...45

VII. A precisão das medidas.....48

VII.1 Temperatura.....48

VII.2 Energia fornecida.....48

VII.3 Extrapolação para determinação do incremento de temperatura.....49

VIII. Considerações sôbre a utilização do calorímetro..52

IX. Alguns resultados obtidos.....53

X. Conclusão.....56

Tabela I.....57

Tabela II.....58

Tabela III.....59

Referências.....61

I. INTRODUÇÃO

O calor específico de uma substância é em qualquer temperatura uma grandeza relacionada à sua energia interna, sendo portanto de significação básica em Física e Química. Para o físico no entanto, a região de baixa temperatura, abaixo de $10^{o}K$, é de maior interêsse, sendo um dos focos de atenção da pesquisa em baixas temperaturas. Nesta região, a contribuição para o calor específico dos diversos graus de liberdade pode ser separada, permitindo assim uma interpretação desses resultados.

À parte do seu significado experimental, a técnica do calor específico é um instrumento poderoso em muitas áreas de estado sólido, tais como vibrações do retículo, condução eletrônica e supercondutividade, magnetismo, transições ordem-desordem, etc. Desde a sua criação, um dos focos de interêsse do nosso laboratório tem sido o estudo de sais paramagnéticos. Foram implantadas para isso, técnicas de susceptibilidade magnética[1,2] e de ressonância eletrônica paramagnética[3]. Dados de calor específico são no entanto cruciais para a complementação dos resultados obtidos por essas técnicas. Foi nossa intenção implantar essa técnica no Laboratório de Estado Sólido do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Este trabalho descreve o equipamento utilizado, a técnica experimental e a manipulação dos resultados para a obtenção do calor específico. Apresentamos ainda, resultados obtidos para o $Ni(NO_3)_2.6NH_3$, sal que já havia sido investigado anteriormente em nosso laboratório pelas duas técnicas anteriormente citadas[2,3], êste sal não havia sido ainda investigado pela técnica de calor específico em temperaturas abaixo de $50^{o}K$.

II. CONDIÇÕES BÁSICAS A QUE O SISTEMA DEVE OBEDECER

O calorímetro a vácuo para a determinação de calores específicos a baixas temperaturas foi introduzido por Nernst no começo dêste século. A menos de algumas modificações, êste é ainda o método mais usado[4]. Nêste método, o calorímetro é encerrado numa câmara de vácuo que por sua vez é imersa num banho refrigerante. A determinação do calor específico de uma substância envolve a medida da energia necessária para elevar a sua temperatura de um valor inicial T_i a um valor final T_f.

A terceira lei da termodinâmica prevê a queda do calor específico para valores muito pequenos, à medida que nos avizinhamos do zero absoluto. Isso requer que as entradas de calor sejam reduzidas o quanto possível, ou pelo menos a limites em que possam ser estimadas. Entradas de calor devido a vibração e fontes externas de rádio-frequências podem tornar-se problemas sérios. O vácuo em tôrno do calorímetro deve ser reduzido a pressões inferiores a 10^{-6}mm de mercúrio, afim de reduzir a condução térmica via gás. As conexões rígidas requeridas para o suporte mecânico do calorímetro devem ser construídas com materiais de baixa condutividade térmica e dimensionadas convenientemente. Os fios de medida devem ser adequados de modo a minimizar a condução térmica através dêles, e a radiação proveniente das regiões de alta temperatura deve ser eliminada. Apesar de todos os cuidados, sempre acaba existindo uma troca de calor entre o calorímetro e o meio externo; isso requer que o calor fornecido ao sistema se difunda pela amostra num tempo relativamente curto comparado com a constante de tempo entre o calorímetro e o meio externo. Portanto, um calorímetro construído em material de alta condutividade térmica e

desenhado de modo a distribuir rápidamente o calor fornecido é desejável.

Embora os calores específicos tendam a zero nas proximidades do zero absoluto, certas substâncias em estudo podem apresentar anomalias em seu calor específico em intervalos de temperatura muito pequenos, da ordem de décimos e centésimos de ^{o}K; é necessário portanto, que o incremento na temperatura, $\Delta T = T_f - T_i$, seja pequeno e registrado com precisão. Incrementos de temperatura de um milésimo de ^{o}K podem ser necessários, o que implica em um termômetro de grande sensibilidade. A energia pode ser fornecida por efeito Joule, implicando na medida da tensão, corrente e intervalo de tempo com grande precisão.

Outro problema a ser resolvido é o meio pelo qual o calorímetro é levado até a temperatura desejada. É necessário um bom contato térmico entre êle e o meio refrigerante, contato êste que deve ser eliminado durante a medida. Embora o calor específico nessas temperaturas seja pequeno, êle pode variar consideràvelmente de uma substância a outra, por isso, um método de resfriamento adequado para determinada substância pode tornar-se impràticável para outra. Logo, o criostato deve ter uma certa flexibilidade quanto ao método de resfriamento.

III. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

III. 1 O CRIOSTATO

A figura 1 mostra um desenho esquemático do criostato - dos dewars de Hélio e Nitrogênio - O conjunto está rígidamente ligado a um suporte de latão, fixo à parede do laboratório.

O criostato consta de uma câmara de vácuo no interior da qual se encontra o calorímetro. Esta câmara é ligada à cabeça do criostato por dois tubos de aço inox de 110 cm de comprimento, 0.15 mm de parede e 1.5 e 1 cm de diâmetro respectivamente. Na cabeça do criostato, êsses tubos estão ligados aos respectivos sistemas de vácuo. A cabeça possui também uma entrada para transferência de Hélio líquido.

A câmara de vácuo é de forma cilíndrica; seu diâmetro externo é de 6 cm, sua altura de 20 cm tendo 1.5 mm de parede. Ela é construída em latão (fig. 2). Na parte superior desta câmara temos uma junta rosqueada que permite a sua abertura dando acesso ao calorímetro; esta junta é vedada com solda de liga de Wood que possue um baixo ponto de fusão (aproximadamente 61°C). O vácuo na câmara é feito através do tubo de maior diâmetro; êste tubo também dá passagem para os fios dos diversos termômetros e do aquecedor. Na extremidade superior do tubo, a passagem dos fios para o exterior é feita através de juntas metal-vidro (Stupakoff). Na extremidade inferior (no interior da câmara de vácuo) os fios estão ancorados têrmicamente à cabeça da câmara de vácuo; isso é feito enrolando-se os fios a um suporte de latão (-R- fig. 2). O contato têrmico é assegurado com verniz G.E. 7031. Êste suporte de latão termina num disco de 4 cm de diâmetro e 2 mm de espessura; êste disco possue uma série de furos nos quais são introduzidos e cola-

dos com Araldite, fios de cobre nº 16, que servem como terminais ao conjunto de fios de medida. A camada de Araldite garante uma isolação elétrica e um bom contato térmico entre os fios e o disco. À saída do tubo de vácuo para a câmara está colocado um disco de cobre de 5 cm de diâmetro pintado com grafite coloidal, assim, a radiação proveniente da região a 300°K é absorvida.

O segundo tubo de inox que liga a cabeça do criostato à câmara de vácuo está ligado a um bulbo construído em cobre e com capacidade para aproximadamente 9 cm^3 de He_4 líquido. A ligação entre o bulbo e a cabeça da câmara de vácuo é feita por um tubo fino de baixa condutibilidade térmica em aço inoxidável; têm dimensões 5 mm de diâmetro, 0.1 mm de espessura, 100 mm de comprimento; através do mesmo tubo de inox se introduz Hélio no bulbo, (liquefeito às expensas do banho externo de Hélio), e faz-se vácuo sôbre o Hélio liquefeito. Na extremidade inferior do tubo, logo acima da cabeça da câmara de vácuo, e no interior dêste, há um labirinto que impede que a radiação proveniente da região de alta temperatura penetre no bulbo. Na parte inferior do bulbo há um encaixe para um suporte rígido do qual é suspenso o calorímetro.

Figura 1 - Desenho Esquemático do Criostato

A - Entrada para os fios de medida

B - Ao sistema de vácuo da câmara

C - O - ring

D - Ao sistema de bombeamento do banho de Hélio e de recuperação

E - Saída para pré-evacuação do ar do dewar

F - Suporte de latão para o criostato

G - Saída da camisa do dewar de Hélio

H - dewar de Nitrogênio

I - dewar de Hélio

J - Canalização para evacuação da câmara - passagem para fios de medida

K - Canalização do bulbo de Hélio

L - Fios do aquecedor do banho

M - trap de radiação

N - Aquecedor do banho

O - Calorímetro

P - Bulbo de Hélio

Q - Terminais para fios de medida

R - Câmara de vácuo

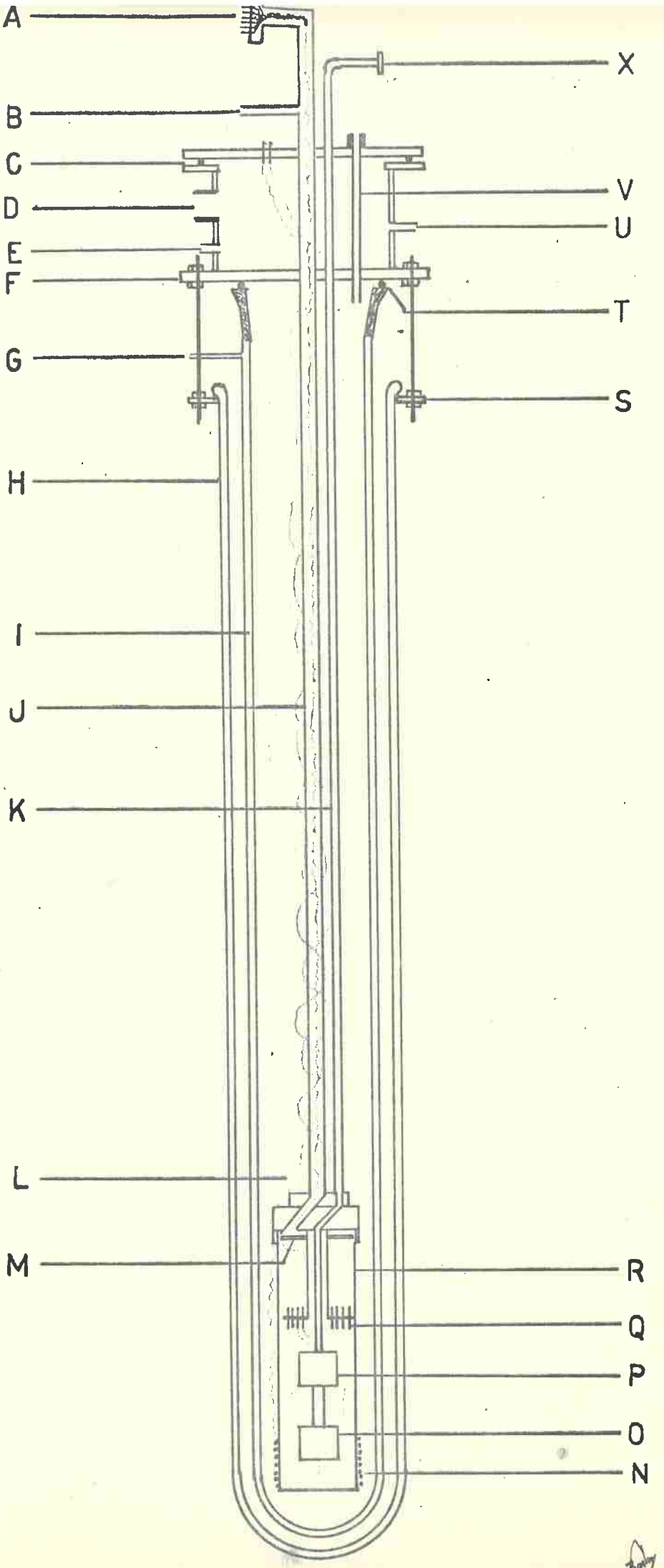
S - Suporte para dewar de Nitrogênio líquido

T - O - ring

U - Ligação para manômetro combinado óleo-mercúrio

V - Tubo para transferência de Hélio

X - Ao sistema de vácuo do bulbo


A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
X
V
U
T
S
R
Q
P
O
N

III. 2 O CALORÍMETRO

O calorímetro é a parte do criostato que contém a amostra e onde a energia fornecida e a variação de temperatura correspondente são medidas com precisão. Como já dissemos anteriormente, o calorímetro deve ser desenhado de modo a distribuir rápidamente o calor fornecido à amostra, isto é, que a constante de tempo para a difusão do calor do calorímetro à amostra seja pequena, comparada com a constante de tempo entre o calorímetro e o meio externo.

Construímos um calorímetro em cobre para medidas de amostras em pó. Sua forma é cilíndrica e suas dimensões, 3 cm de diâmetro externo, 1 mm de parede e 3.5 cm de altura, sendo seu volume útil de 15 cm^3. No seu interior, há uma espiral feita de fôlha de cobre de 0.2 mm de espessura. A espiral está soldada ao fundo da caixa cilíndrica com solda de prata. O passo da espiral varia de 4 a 6 mm; a sua função é a de facilitar a difusão do calor entre o calorímetro e a amostra. Lateralmente, colocamos uma junta metal-vidro; esta dá acesso ao termômetro no interior da caixa. O aquecedor do calorímetro é feito com fio de manganina de aproximadamente 1 Ω/cm, a sua resistência total é de 100 Ω. A manganina foi escolhida devido ao seu baixo coeficiente de temperatura. O fio é enrolado bifilarmente à parede lateral da caixa, de modo a reduzir os efeitos transitórios no início e fim do período de aquecimento. O contato térmico é assegurado com verniz 7031 da G.E. A caixa possue uma tampa rosqueada em cuja parte central há um encaixe para o suporte que liga o calorímetro ao bulbo, uma canaleta na borda inferior da tampa permite a colocação de um anel em Índio. A

borda superior da caixa termina num ângulo agudo, dêste modo, ela pode ser pressionada contra o anel, êste cede, permitindo uma boa vedação no interior da caixa.

Durante os testes preliminares com êsse tipo de calorímetro notamos que o cobre não era totalmente inerte ao sal utilizado ($Ni(NO_3)_2.6NH_3$); a sua superfície interna era levemente alterada. Resolvemos o problema submetendo a caixa a um banho de ouro. Utilizamos o banho da Bragussa nº 317. A caixa em cobre depois de convenientemente lavada com detergente é mergulhada no banho a 60°C; o ouro vai se depositando sôbre a superfície do cobre; três a quatro horas são suficientes para obter-se uma camada de ouro de alguns microns.

O pêso do conjunto calorimétrico é de 58 gramas.

Embora tenhamos construído um calorímetro para medidas de amostras em pó, não há dificuldades na adaptação para medidas de cristais de sais ou metais e ligas. A junta em Índio também pode ser substituída por solda de baixo ponto de fusão como a liga de Wood; caso não haja inconveniente no aquecimento da amostra.

São quatro os principais vínculos térmicos entre o calorímetro e o meio externo :

a. Pelo gás na câmara de vácuo. O nosso sistema de vácuo garante pressões inferiores a 10^{-6} mm de mercúrio nessa câmara.

b. Por condução térmica através dos fios de medida que chegam ao calorímetro. Para minimizar êsse vínculo utilizamos fios de manganina nº 40 de 14 cm de comprimento entre o calorímetro e os terminais descritos no item anterior. Cinco fios no total, três para o termômetro e dois para o aquecedor.

c. Através do suporte encaixável; no nosso criostato utilizamos êste suporte como uma variável ajustável; êle é dimensionado de a-

cordo com as características da amostra a ser medida, de modo a fornecer uma constante de tempo adequada. A constante de tempo do suporte é dada pela razão entre a capacidade térmica média do calorímetro mais amostra e a condutividade térmica média do suporte, na região de temperatura em que o calorímetro trabalha. Em nossas medidas utilizamos dois tipos de suporte, um em nylon e outro em aço inoxidável.

d. A potência dissipada no termômetro do calorímetro pode ser também uma fonte de entrada de calor. Isto será discutido na parte reservada aos termômetros.

Figura 2 - Câmara de Vácuo e Calorímetro

A - Fios de medida

B - trap de radiação

C - Termômetro em contato térmico com o banho

D - Bulbo de Hélio

E - Separador de fôlha de mica

F - Camisa da câmara de vácuo

G - Anel de Índio

H - Junta metal-vidro

I - Aletas da espiral de cobre

J - Aquecedor

K - Terminais do aquecedor

L - Termômetro do calorímetro

M - Aquecedor do banho

N - Tampa do calorímetro

O - Suporte

P - Termômetro em contato com o bulbo de Hélio

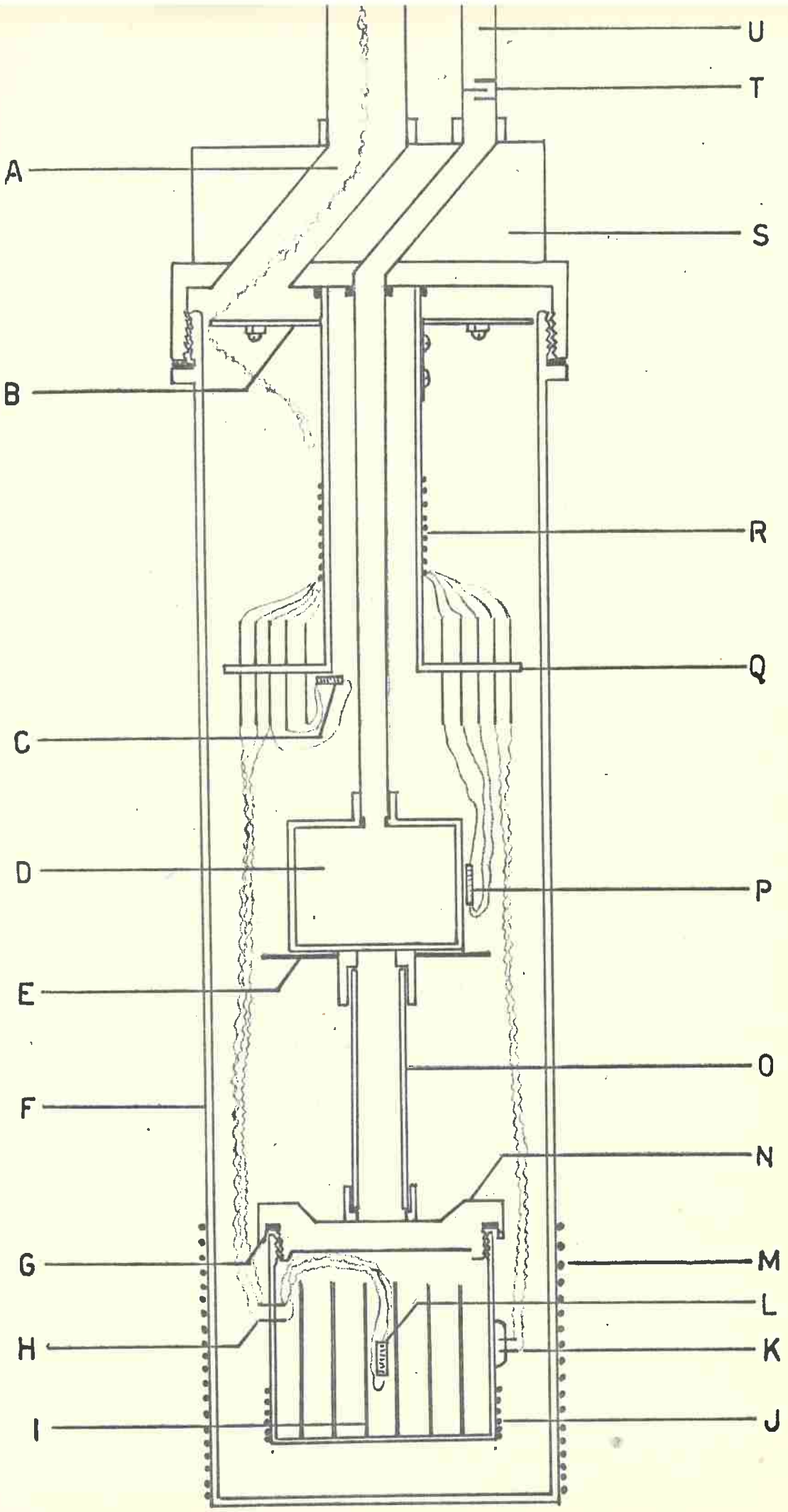
Q - Suporte de latão para os terminais dos fios de medida

R - Fios enrolados

S - Cabeça da câmara de vácuo

T - trap de radiação

U - tubo de inox


U
T
A
S
B
R
Q
C
D
P
E
O
F
N
G
M
L
H
K
I
J

III. 3 OS CIRCUITOS DE VÁCUO

Dois circuitos de vácuo independentes estão ligados à cabeça do criostato, conforme mostra a figura 3.

Um dêles (o da esquerda na figura) permite a isolação do calorímetro do banho de He_4; consta êste sistema de uma bomba mecânica e uma de difusão, esta última acoplada a um trap de nitrogênio líquido. A bomba mecânica pode a qualquer momento ser substituída por um detetor de vazamento Veeco, mediante manipulação do sistema de válvulas; êsse detetor indica durante a experiência, o nível de Hélio na câmara de vácuo que isola o calorímetro[5]. Uma válvula que liga diretamente a bomba mecânica à câmara permite a sua evacuação prévia. Há também uma válvula agulha ligando o circuito de Hélio à câmara; dêste modo, a isolação do calorímetro pode ser quebrada a qualquer momento. O vácuo é medido por um medidor termo-elétrico Veeco e por um medidor tipo Penney da Sogev.

O outro, direita na figura, trabalha com He_4 e está conectado a um bulbo no interior da câmara de vácuo. Nêste bulbo, He_4 pode ser liquefeito utilizando-se para isso o banho externo. A figura mostra o cilindro de Hélio e uma câmara de volume conhecido a qual permite o contrôle da quantidade de Hélio a ser liquefeito. Êste volume leva em conta o espaço morto da canalização. Acoplado a êsse volume, há um medidor para pressões de 1 a 15 atm. Êste sistema de vácuo consta também de uma bomba mecânica e uma de difusão e trabalha em circuito aberto evaporando o gás liquefeito no bulbo para a atmosfera; uma válvula de agulha permite o contrôle da vazão, controlando assim, a temperatura do bulbo. A bomba de difusão é utilizada na obtenção das temperaturas mais baixas. O vácuo é medido por um medidor termoelétrico e por um medidor tipo peney da Veeco.

Além desses dois sistemas, está ligado ao banho externo de Hélio o sistema geral de recuperação do laboratório que utiliza uma bomba de vácuo Beach Russ de 72 pés cúbicos por minuto. Um sistema de válvulas de agulha permite o contrôle da vazão e consequentemente da temperatura do banho de Hélio; faz parte deste sistema um manômetro combinado óleo-mercúrio para leitura da pressão de vapor do banho de Hélio e um manômetro diferencial para controlar a estabilidade dessa pressão.

Temos ainda uma bomba mecânica que permite a evacuação prévia do ar no dewar de Hélio e a evacuação do ar da camisa dêsse mesmo dewar. O vácuo na camisa do dewar é medido por um medidor termo-elétrico Veeco.

Tôdas as bombas mecânicas são acopladas por juntas de borracha ou flexíveis de modo a amortecer as vibrações.

Figura 3 - Sistemas de vácuo

A - Manômetro diferencial a óleo

B - Detetor de vazamento Veeco

C - Bombas mecânicas Welch

D - Cilindro de Hélio a alta pressão

E - Manômetro de 1 a 15 atm

F - Volume de referência de 1 litro

G - Bomba de difusão

H - Válvula de agulha

I - Ao sistema de recuperação do laboratório

J - trap de Nitrogênio líquido

K - Medidores termo-elétricos Veeco até 10 microns

L - Bomba de difusão

M - Saída do sistema de evacuação da camisa do dewar de Hélio

N - Saída para pré-evacuação do dewar

O - Entrada para transferência de Hélio

P - tubo flexível

Q - Manômetro combinado óleo-mercúrio

R - Válvula de agulha para admissão de Hélio na câmara

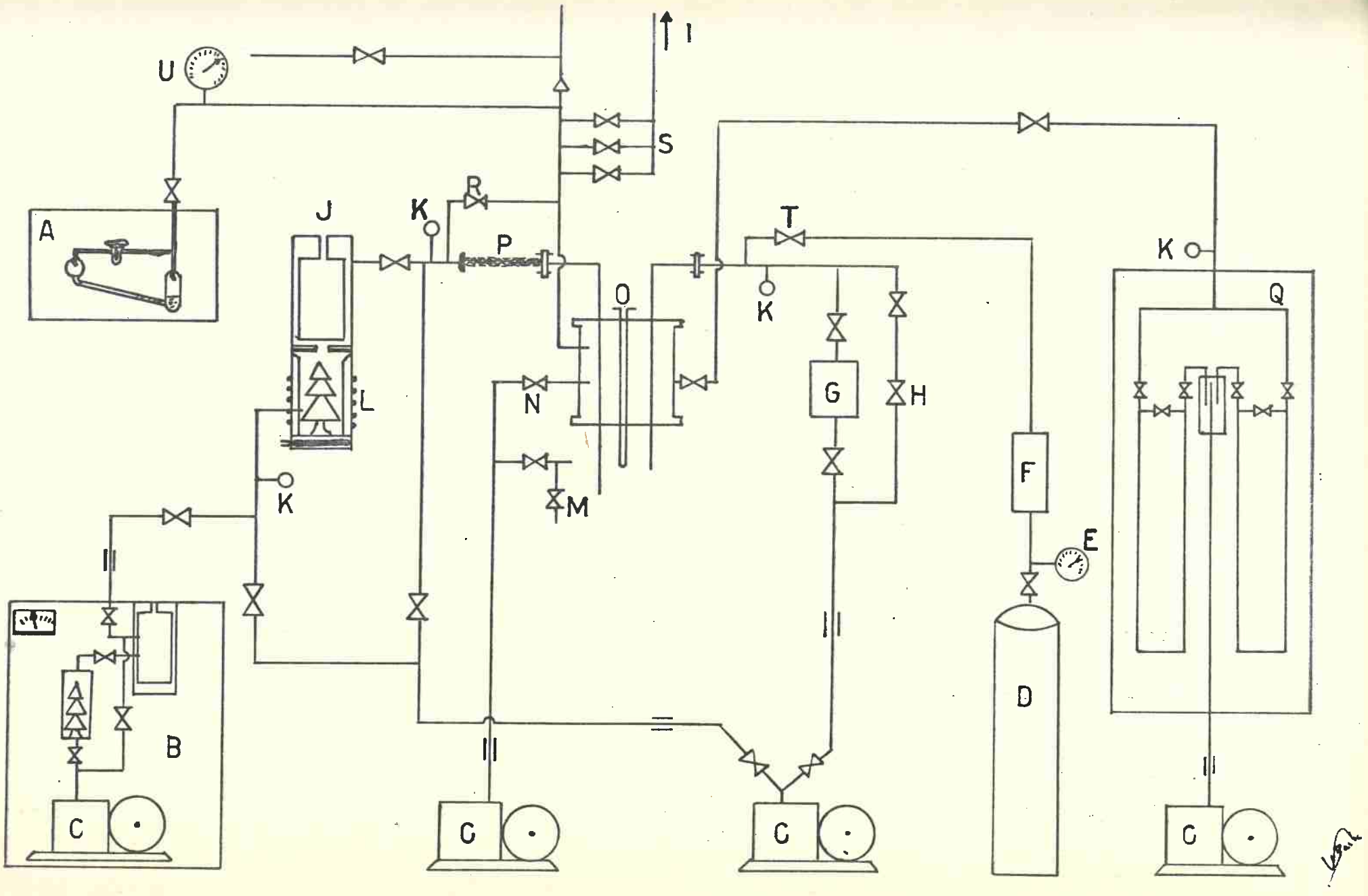
S - Conjunto de válvulas para regulagem da velocidade de bombeamento

T - Válvula de agulha

U - Manômetro

|| - juntas de borracha

⧖ - válvulas


U
I
S
A
J
K
R
P
T
K
Q
O
K
G
H
L
N
M
K
F
E
D
B
C
C
C
C

III. 4 TERMOMETRIA

Como termômetro primário, utilizamos a escala de temperatura da pressão de vapor do He_4 de 1958, T_{58}[7], válida na região de 0.5°K a 5.22°K. Como termômetros secundários, utilizamos resistências Allen-Bradley de 10 Ω, 1 watt, devido a sua boa reprodutibilidade e sensibilidade nessa faixa de temperatura.

Utilizamos três dessas resistências em diferentes partes do criostato.

Uma delas está em contato térmico com o banho externo de Hélio; está colocada sôbre o disco de latão que serve, como terminal para os fios de medida; o contato térmico é feito com graxa Apiezon N.

Uma segunda está colocada na parede lateral do bulbo de He_4.

A terceira registra a temperatura da amostra; esta está colocada no meio da amostra sem tocar o calorímetro; a ligação entre a junta metal-vidro na lateral da caixa e a resistência é feita com fios finos de manganina de 1 cm de comprimento. Verifica-se que êste tipo de disposição do termômetro no interior da caixa é mais interessante. As figuras 6 e 7, mostram o registro da temperatura por essa resistência durante uma medida; nêste caso, o termômetro foi isolado dentro do sal segundo o processo descrito. Êste registro se aproxima mais da temperatura real da amostra. Em outras experiências, embora no interior do sal, a resistência tinha os seus terminais ligados à juntas metal-vidro (fig. 8); vemos que nêste caso, o termômetro reage ràpidamente e segue a temperatura da caixa; quando cessa de haver aquecimento, pode-se notar a passagem do calor para a amostra.

Durante as várias corridas que fizemos, notamos uma alteração sensível na reprodutibilidade desta resistência; o fato é devido, como já havia notado Frossati[7], à alteração de resistência de contato entre o terminal e o carvão, devido à ação corrosiva da amostra. O problema foi contornado protegendo a resistência com uma camada fina de Araldite.

O circuito de medida dessas resistências deve ser tal que, a potência dissipada no termômetro seja suficientemente baixa de modo a minimizar o aquecimento do calorímetro e manter a temperatura do termômetro bastante próxima da temperatura real do conjunto.

A ponte de corrente alternada descrita na referência 8, tem características satisfatórias; ela permite medidas com precisão de 0.1%, dissipando na resistência uma potência de 10^{-13} watts, tendo a vantagem de a medida não ser afetada por efeitos termoelétricos. A resistência dos fios de entrada de corrente é eliminada utilizando-se o método dos três fios, desde que a razão entre os braços da ponte seja 1.

Duas resistências fixas de 10 KΩ e uma variável de 0.1 a 100 KΩ formam a ponte; um condensador variável em paralelo com esta última permite equilibrar as capacitâncias parasitas. A ponte é alimentada por um ampliador look-in da Princeton Applied Research - Mod HR8 - a potência dissipada na resistência pode ser controlada por meio do atenuador. Este ampliador é sintonizado, eliminando assim o ruído, e possue um sistema de detecção de fase, de modo que a componente capacitiva do sinal pode ser eliminada.

Na nossa montagem experimental utilizamos duas pontes com essas características - vide figura - uma registra a

temperatura do bulbo, a outra pode medir a temperatura no calorímetro ou na parte do criostato em contato permanente com o banho, mediante manipulação de chave. Em nossas experiências, êste último termômetro é usado ocasionalmente. O sinal é controlado por um osciloscópio e registrado gràficamente por um registrador potenciométrico Meci. Um dos ampliadores foi sintonizado em 155 Hz e o outro em 400 Hz de modo a não haver interferências entre as duas pontes. A tensão aplicada à ponte foi de 0.04 V, dando uma potência dissipada na resistência da ordem de 10^{-9} watts, nas temperaturas mais baixas. Foi possível medir resistências da ordem de 300 Ω com precisão melhor que 0.1 Ω.

Os termômetros foram calibrados nestas condições por comparação com a pressão de vapor do Hélio. Os dados foram ajustados com a equação a três constantes proposta por Clement, Quinnel e outros, para êste tipo de resistência[9]:

$$\log R + \frac{k}{\log R} = A + \frac{B}{T}$$

Figura 4 - Circuitos de medida e registro

A - Detetor tipo lock-in

B - Registrador potenciométrico

C - Osciloscópio

D - Atenuador

E - Resistência variável até 100K, com precisão de 0.1 Ω

F - Capacitância variável

G - Chave seletora

H - Chave seletora

I - Voltímetro digital integrador

J - Impressora

K - Chave de comando do circuito de aquecimento e do cronômetro

L - Fonte de tensão de alta estabilidade

M - Potenciômetro de 10K

N - fonte de tensão de 12 Volts

O - Cronômetro eletrônico

P - Fonte de tensão variável

Q - Reostato

R - Resistências fixas de 10K

R_A - Resistência do calorímetro

R_B - Resistência em contato térmico com o banho

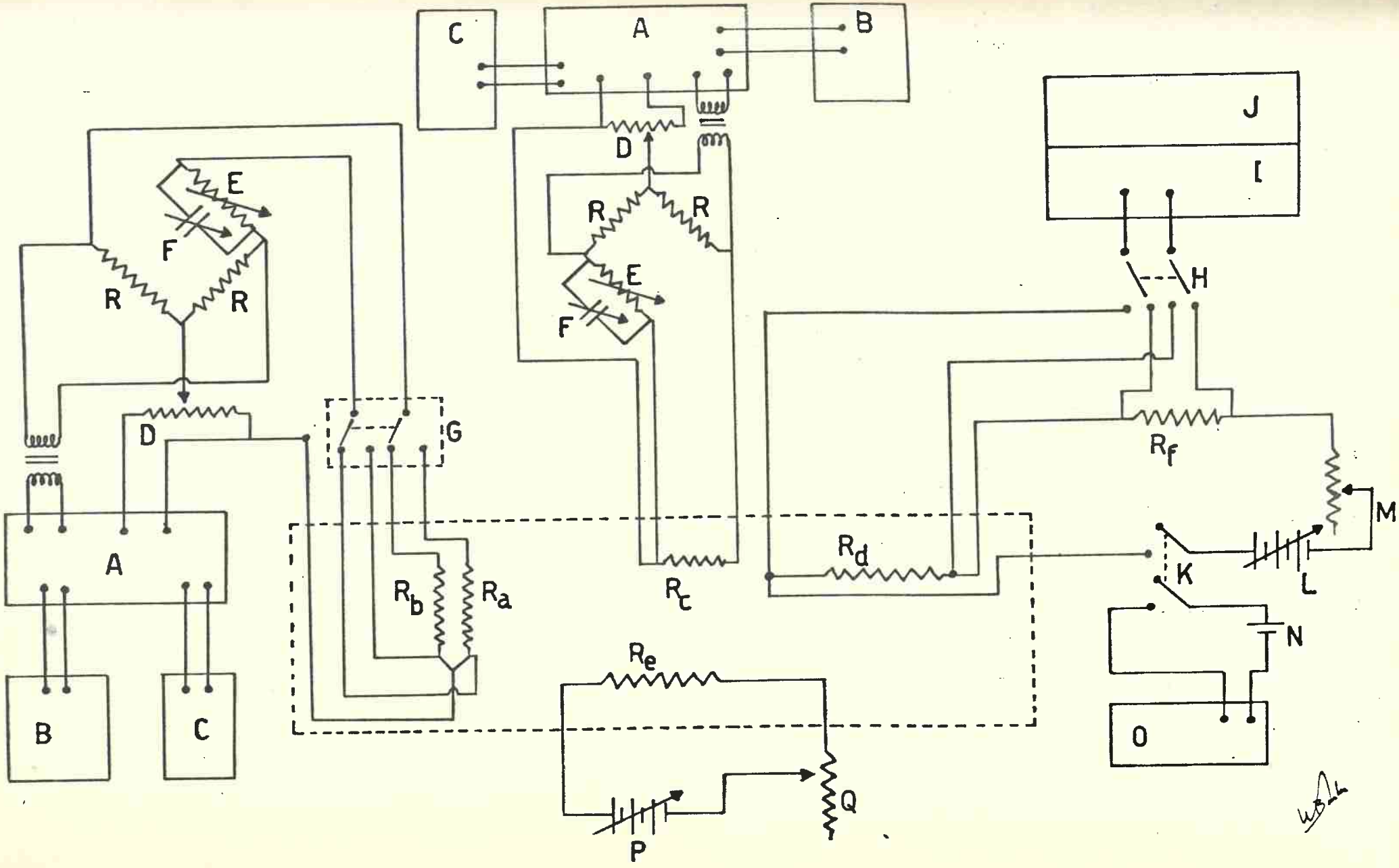
R_C - Resistência do bulbo

R_D - Aquecedor do calorímetro

R_E - Aquecedor do banho

R_F - Resistência padrão

Os elementos na região retangular estão a baixa temperatura.


C
A
B
J
I
D
E
F
R
R
R
R
E
F
H
D
G
R_f
M
A
R_d
K
L
R_b
R_a
R_c
N
R_e
B
C
O
Q
P

III. 5 CIRCUITO DE AQUECIMENTO E MEDIDA DA ENERGIA FORNECIDA À AMOSTRA

A energia necessária para o aquecimento da amostra é fornecida por efeito Joule

$$E = \int_{-t_0}^{+t_0} V.I.dt$$

onde $2t_0$ é o intervalo de aquecimento, I a corrente no aquecedor e V a tensão nos terminais do aquecedor. Vemos portanto, ser interessante manter-se constante a corrente e tensão durante êssé intervalo de tempo, simplificando assim, o cálculo da energia fornecida.

Dois fatores contribuem para essa variação :

1. A variação da resistência do aquecedor durante a medida; escolhemos porisso, um material de baixo coeficiente de temperatura.
2. A tensão da fonte pode variar; utilizamos portanto, uma fonte de alta estabilidade.

Na figura 4, há um esquema do circuito de aquecimento. Como alimentação utilizamos uma fonte variável D.C. de alta estabilidade (L), da Harrison Laboratory - Mod 5266A.

O aquecedor R_d está colocado em série com uma resistência padrão R_f de 110 Ω e um reostato (M) de 10 KΩ para ajuste da corrente. A chave K comanda o circuito.

a. Determinação da potência fornecida

A queda de tensão nos terminais do aquecedor e da resistência padrão é medida com um voltímetro digital Integrador H.P. Mod 2401-C e os dados impressos numa impressora H.P. Mod J66562A.

Durante o período de aquecimento, a chave H permite alternar as medidas no aquecedor e na resistência padrão. O tempo de integração pode ser ajustado convenientemente. Na figura 6 vemos o registro da impressão dos dados durante a medida. As medidas precedidas do sinal (+) correspondem à medida no aquecedor; as do sinal (-) na resistência padrão. O intervalo de tempo entre duas medidas é da ordem de 2 segundos. Note-se que há 4 fios ligados aos terminais do aquecedor : dois de tensão, dois de corrente, mas sòmente dois ligam o calorímetro aos terminais. É necessário, portanto, efetuar-se uma correção devida à potência dissipada nêsses dois fios.

b. Medida do Intervalo de Tempo

Pelo acionamento da chave K, potência passa a ser dissipada no aquecedor e simultâneamente é disparado o cronômetro (O). Foi utilizado um contador eletrônico H.P. Mod 5245-L no qual acoplamos uma unidade Plug-in de intervalo de tempo H.P. 5262-A comandada por uma fonte D.C. (N). É possível medidas de intervalo de tempo com precisão melhor que 1 milisegundo.

III. 6 FIOS DE MEDIDA

Todos os fios de medida que chegam aos terminais na câmara de vácuo são de manganina 1 Ω/cm. Inicialmente, tentamos utilizar fios muito finos de cobre para a entrada de corrente do aquecedor, porém, isto resultou numa entrada de calor estimada em 4 miliwatts, o suficiente para elevar a temperatura do suporte de latão a 1.5°K acima do banho a 1.2°K, o que resultava no consumo excessivo de Hélio do bulbo. A substituição dêsses fios por fios supercondutores, com baixa resistividade elétrica e pequena condutividade térmica, resolveria melhor o problema.,

III. 7 AQUECEDOR DO BANHO

A elevação da temperatura do banho é feita, controlando-se manualmente a potência dissipada no aquecedor R_e através da fonte variável D.C. de 20 V e do reostato Q.

Figura 5 - Visão do Conjunto Experimental

IV. A TÉCNICA EXPERIMENTAL

A amostra em pó é colocada no calorímetro cuidando-se para que ésta forme uma massa bastante compacta. A massa da amostra é determinada, o calorímetro montado no criostato e as ligações elétricas completadas. A câmara de vácuo é fechada com liga de Wood. O criostato é resfriado a 80°K e a câmara evacuada, verificando-se a possível existência de vazamentos; caso não existam Hélio a uma pressão da ordem de 500 a 1000 microns é nela admitido através da válvula R (fig.3).

O nosso sistema permite dois processos diferentes para levar a amostra até a temperatura mais baixa, temperatura na qual iniciamos a tomada de dados; num dêles, gás Hélio é utilizado como trocador de calor entre a fonte fria (Banho de Hélio) e o calorímetro; no outro, a amostra é resfriada por condução através do suporte, sendo que nêste caso, o bulbo de Hélio é a fonte fria e a câmara é mantida em vácuo.

Atingida a temperatura de 80°K seguimos processos diferentes segundo queiramos optar por um tipo de resfriamento ou outro.

IV. 1

Usando-se gás Hélio como trocador de calor.

Nêste caso, Hélio é mantido na câmara. É feita a transferência de Hélio líquido no dewar interno. O consumo de Hélio nesta transferência é da ordem de 5 a 6 litros, sendo que sòmente 3 litros de líquido permanecem no dewar (o suficiente para enchê-lo). O resto é consumido no resfriamento do transferidor e do criostato até $4^{o}K$. A seguir, abaixamos a temperatura do banho lentamente bombeando-se sôbre sua superfície e controlando a vazão com o sistema de válvulas S da fig. 3. A temperatura atingida é de $1.23^{o}K$ e aproximadamente metade do Hélio é consumido nêste processo. Estimamos em 1 1/2 a 2 horas, o tempo necessário para transferir e abaixar o banho até $1.23^{o}K$. Devido à demora do processo de medida, o Hélio restante pode não ser suficiente, porisso, fizemos uma segunda transferência, uma vez atingida a temperatura de $1.23^{o}K$. Devido à anomalia do tipo λ existente no calor específico do Hélio a $2.16^{o}K$, a parte inferior do banho não ultrapassa essa temperatura, sendo que a parte superior do banho (o Hélio da segunda transferência) se encontra a $4^{o}K$. O consumo de Hélio nesta segunda transferência é da ordem de 3 litros. Novamente, o banho é resfriado até $1.23^{o}K$ obtendo-se agora 2/3 do dewar de Hélio a essa temperatura.

O calorímetro é resfriado por condução através do gás existente na câmara. Uma vez que êste atingiu a temperatura mínima, iniciamos a evacuação da câmara. Inicialmente, fazemos o pré-vácuo nela e em seguida colocamos a bomba de difusão na linha. Quando a pressão for inferior a 10^{-6} mm de Mercúrio, colocamos o detetor de vazamento (leak detector) no circuito; êste possue o seu próprio sistema de bombeamento, bomba mecânica e de difusão.

Quando a saída de Hélio da câmara cair a um valor adequado (escala inferior 10 do leak detector, o que equivale a uma vazão inferior a 3.10^{-7} cm^3/seg de He_4 a C.N.T.P.), processo êste que em geral leva de 3 a 4 horas, o processo de medida pode ser iniciado.

A figura 6 mostra uma medida típica de calor específico. Pelo acionamento da chave K, fig. 4, potência passa a ser dissipada no aquecedor do calorímetro e simultâneamente disparado o cronômetro. A queda de tensão nos terminais do aquecedor é medida pelo voltímetro digital e registrada em fita de papel (fig. 6). A chave H permite medir a queda de tensão da resistência padrão. A fig. 6 é o registro da temperatura do calorímetro no registrador potenciométrico. O salto representa a variação na temperatura.

Por um ajuste conveniente do reostato, a corrente no aquecedor pode ser regulada de modo a permitir aquecimentos tão pequenos quanto 1 milésimo de ^oK em intervalos de tempo relativamente grandes, um minuto ou mais, ou intervalos de aquecimento de 10 segundos para uma elevação na temperatura de 1 centésimo de ^oK. Em geral, escolhemos um intervalo de aquecimento de 1 centésimo de ^oK, e um intervalo de tempo da ordem de 1 minuto.

A fig. 7 mostra uma série de medidas em sequência.

À medida que a temperatura do calorímetro se eleva em relação ao banho, as perdas se acentuam e a curva do registro da temperatura torna-se cada vez mais inclinada. A temperatura do banho pode então ser elevada de modo a diminuir essas perdas. Isso é feito fechando-se progressivamente as válvulas, diminuindo portanto a velocidade de bombeamento. Devido à grande condutividade térmica do Hélio abaixo do λ, a temperatura do banho

pode ser elevada fàcilmente até a temperatura do calorímetro; êste método pode ser utilizado até 2.16°K. As medidas podem ser efetuadas em intervalos de décimos de °K e a temperatura do calorímetro elevada até o ponto desejado mediante o aquecedor. Acima de 2.16°K, a temperatura do banho é mais difícil de ser controlada; a essa altura tôdas as válvulas estão fechadas. Daí em diante, o nível de Hélio no banho mantém-se estacionário. O consumo de Hélio até êste ponto é estimado em 100cc por hora.

A partir dêste ponto, o aquecedor enrolado no exterior da câmara de vácuo é utilizado para elevar a temperatura do banho, sendo que a diminuição das perdas pode ser acompanhada visualmente pelo registrador. Dêste modo, vamos até 4°K.

Dependendo do sal a ser medido, cujo calor específico pode apresentar particular interêsse em determinada região de temperatura exigindo portanto, uma melhor investigação. Estas medidas se extendem por um período de 12 a 18 horas.

Atingida a temperatura máxima, admite-se gás Hélio na câmara de vácuo, isolando-se antes o sistema de bombeamento e procede-se a calibração dos termômetros. Nêste ponto, uma transferência suplementar de Hélio pode ser necessária. Novamente iniciamos o bombeamento sôbre o banho de Hélio, sendo que agora a temperatura é estabilizada em pontos convenientes; é feita a leitura simultânea da pressão de vapor de Hélio, da resistência dos termômetros, e da altura da coluna de Hélio acima da câmara de vácuo para correção da pressão hidrostática. A estabilidade da pressão é verificada com o manômetro diferencial A (fig. 3) e a das resistências pelo registrador gráfico. A temperatura é obtida através da escala T_{58}. Estimamos o tempo necessário para a calibração em 1 1/2 a 2 horas. O tempo total da duração da experiência é de 30 a 36 horas.

Figura 6 - Medida de Calor Específico

Cálculo do Ponto

a) Cálculo de ΔT : no papel 1mm $\longrightarrow$ 0.016 Ω

- Resistência inicial - $R_i = 190 + 92 \times 0.016 = 191.472\ \Omega$

  donde $T_i = 1.53071\ ^oK$

- Resistência final - $R_f = 190 - 84 \times 0.016 = 188.656\ \Omega$

  donde $T_f = 1.54229\ ^oK$

logo $\Delta T = T_f - T_i = 0.01158\ ^oK$

b) Cálculo de ΔQ

$$\Delta Q = \frac{V_{padrão}}{R_{padrão}} \cdot V_{aquec} \cdot \Delta t = 2.90202 \times 10^{-3}\ J$$

c) Cálculo da Capacidade Térmica

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = 0.250606\ J/^oK$$

Correção da Sec. V.3 : $(1 - \frac{r}{R}) = 0.904$

logo $(\frac{\Delta Q}{\Delta T})' = \frac{\Delta Q}{\Delta T}(1 - \frac{r}{R}) = 0.231478\ J/^oK$

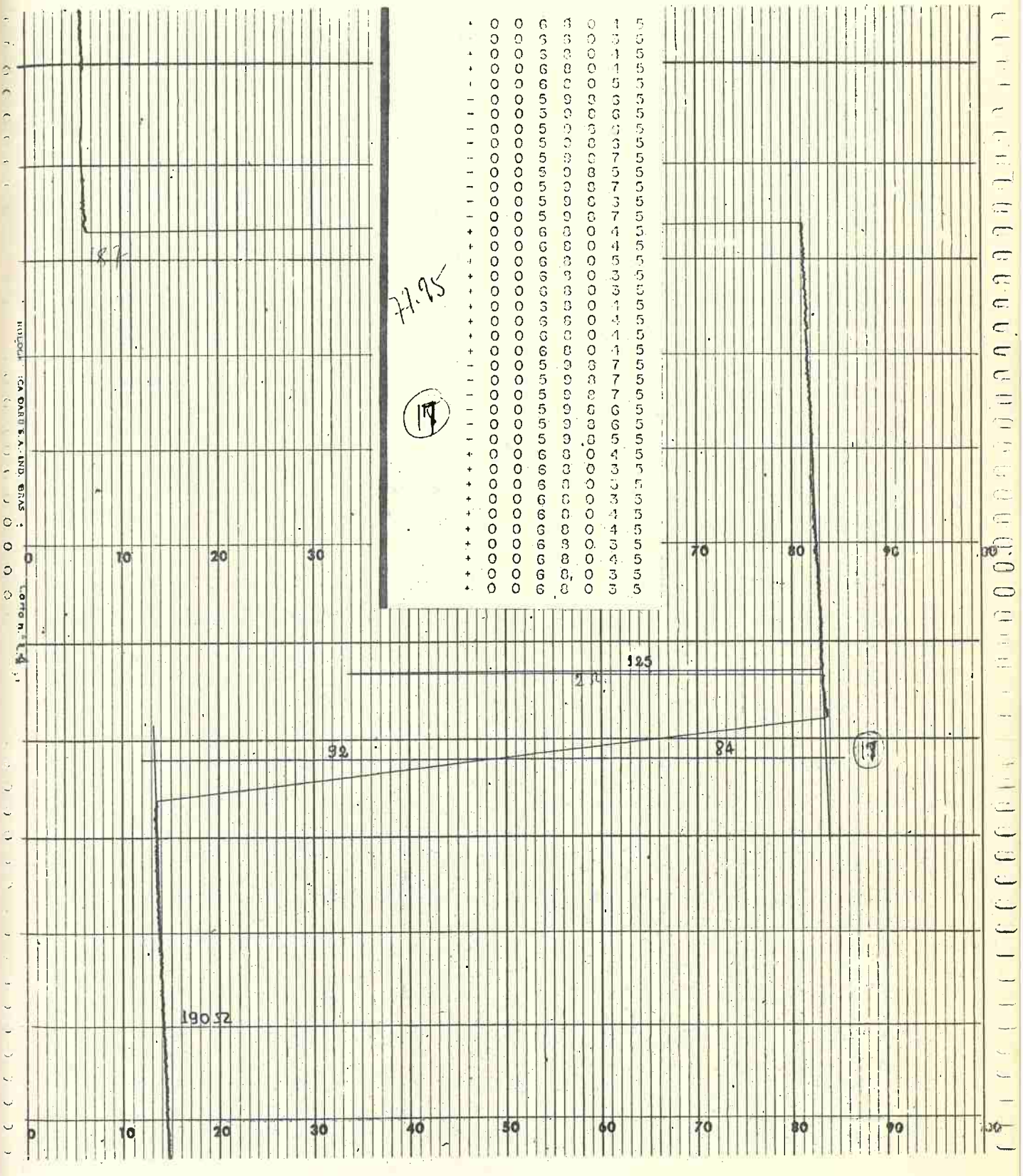
d) Capacidade térmica do sal

$$(\frac{\Delta Q}{\Delta T})' - C_{cal}(1.53^oK) = 0.231478 - 0.001700 = 0.229778\ J/^oK$$

e) Calor específico do sal

massa do sal = 11.616 g

$$c_{esp} = \frac{C}{m} = 19.781 \times 10^{-3}\ J/g^oK$$



+	0	0	6	8	0	1	5
-	0	0	3	8	0	3	5
+	0	0	3	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	1	5
-	0	0	6	8	0	5	5
-	0	0	5	9	8	3	5
-	0	0	5	9	8	6	5
-	0	0	5	9	8	3	5
-	0	0	5	9	8	3	5
-	0	0	5	9	8	7	5
-	0	0	5	9	8	5	5
-	0	0	5	9	8	7	5
-	0	0	5	9	8	3	5
-	0	0	5	9	8	7	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	5	5
+	0	0	6	8	0	3	5
+	0	0	6	8	0	3	5
+	0	0	3	8	0	1	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	4	5
-	0	0	5	9	8	7	5
-	0	0	5	9	8	7	5
-	0	0	5	9	8	7	5
-	0	0	5	9	8	6	5
-	0	0	5	9	8	6	5
-	0	0	5	9	8	5	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	3	5
+	0	0	6	8	0	3	5
+	0	0	6	8	0	3	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	3	5
+	0	0	6	8	0	4	5
+	0	0	6	8	0	3	5
+	0	0	6	8	0	3	5

IV. 2

Esfriando o calorímetro por condução através do suporte

Atingida a temperatura de 80°K, a câmara de vácuo é evacuada e o detetor de vazamento Veeco colocado na linha de modo a verificar a eliminação completa de Hélio. O bulbo D, fig. 2, é também evacuado, e Hélio a uma pressão pouco maior que a atmosférica admitido em seu interior. Nêste ponto, é feita a transferência de Hélio para o dewar interno. Procede-se a seguir, a liquefação do Hélio no bulbo. O Hélio a ser liquefeito está armazenado sob alta pressão no cilindro D (fig. 3). Êste é admitido sob pressão condensando nas paredes do tubo, em contato com o banho externo. O volume de referência F permite o contrôle da quantidade de Hélio liquefeito. Êste é calculado a partir da razão entre os volumes do líquido e do gás a 4°K e do gás a C.N.T.P. Essas razões são respectivamente 700:1 e 100:1. Considerando-se que o volume total da canalização mais o bulbo, no interior do banho é da ordem de 100 cc, e que o volume de Hélio líquido deve ser da ordem de 7 cc, são necessários aproximadamente 14 a 15 litros de Hélio a C.N.T.P. Sendo o volume da referência 1 litro, esta quantidade de Hélio é admitida em cinco vêzes a 3 atm de pressão. A velocidade de liquefação é regulada pela válvula de agulha T e acompanhada pelo manômetro E. Êste processo não deve ser muito rápido. O calorímetro passa a ser resfriado, via suporte, pelo bulbo. Êste processo é longo, levando da ordem de 10 a 15 horas.

O banho é sempre mantido a 4°K e pode ser reabastecido quando necessário. Atingidos os 4°K pelo calorímetro, o bulbo é resfriado até a temperatura mínima (pouco menos que 1.2°K) bombando-se sôbre o Hélio liquefeito em seu interior. Da ordem de 4 a 5 horas são necessárias para que o calorímetro atinja esta temperatura.

Quando a temperatura mínima é atingida, iniciamos o processo de medida que é análogo ao descrito no item anterior. A diminuição das perdas, sendo agora controladas através da temperatura do bulbo. Abaixo do λ esta pode ser controlada pela válvula de agulha H. Acima desta temperatura a admissão de Hélio quente, em pequenas quantidades, no bulbo, se mostrou bastante eficiente para a elevação da temperatura.

Atingida a temperatura máxima, admite-se Hélio na câmara de vácuo e procede-se a calibração.

Figura 7 - Sequência de três medidas do calor específico

(velocidade do papel = 1/90 div/seg)

Nestas medidas o termômetro está imerso no sal sem tocar no calorímetro.

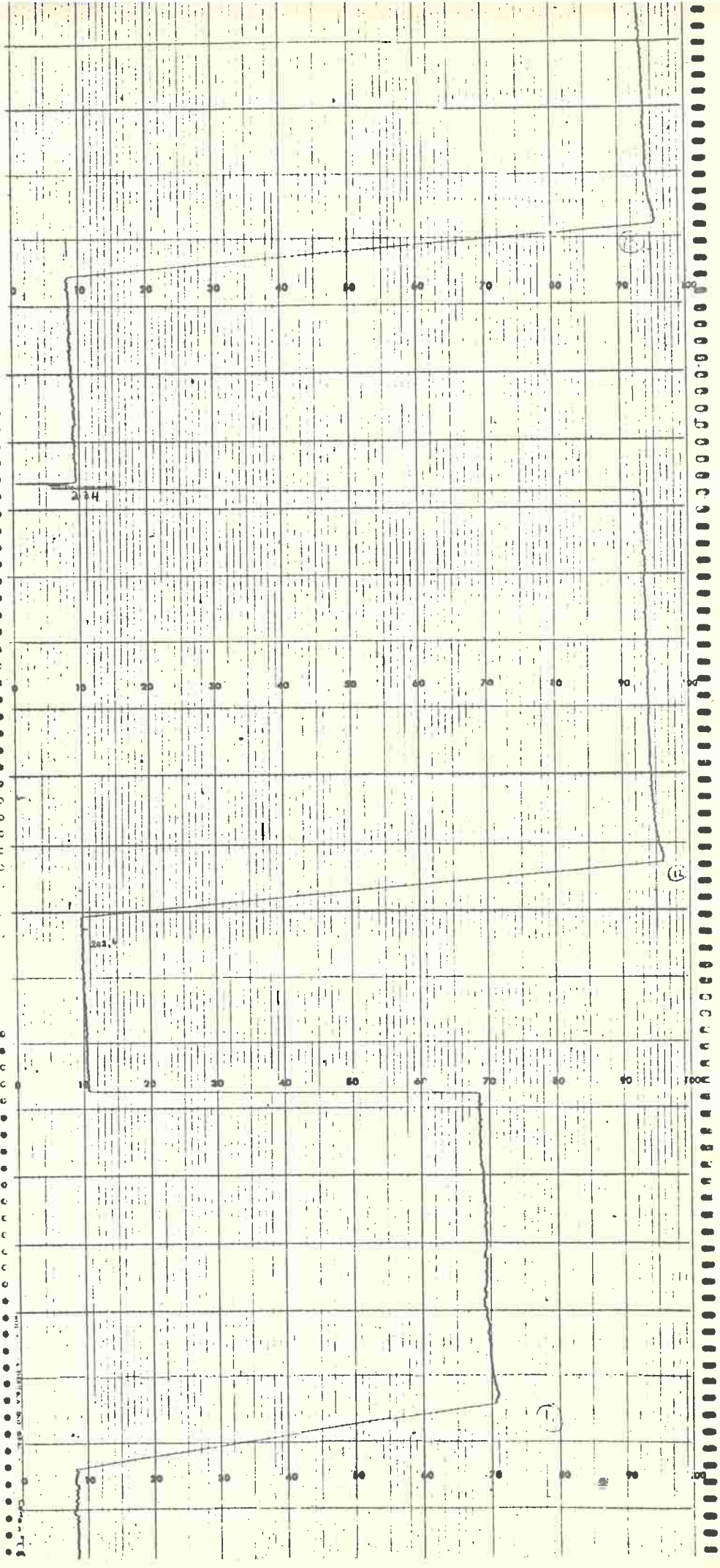

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Figura 8 - Sequência de duas medidas do calor específico

(velocidade do papel = 1/90 div/seg)

Nestas medidas o termômetro está ligado diretamente à junta metal-vidro; o termômetro responde à temperatura do calorímetro.
Note a passagem do calor para a amostra quando cessa o aquecimento.

0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
105%
15
180

V. A MANIPULAÇÃO DOS DADOS E O CÁLCULO DO CALOR ESPECÍFICO

V. 1 CALIBRAÇÃO DO TERMÔMETRO

Na Tabela I temos dados obtidos na calibração do termômetro do calorímetro. A pressão de vapor do Hélio é convertida em temperatura através da escala T_{58}. A correção devida à pressão hidrostática deixa de ser necessária abaixo de 2.16°K, pois devido à grande condutividade térmica do Hélio, a temperatura do banho é homogênea. A extrapolação para os pontos intermediários é feita utilizando-se a expressão devida a Clement e Quinnel, anteriormente citada :

$$\log R + \frac{k}{\log R} = A + \frac{B}{T}$$

Na determinação das constantes, o melhor conjunto de três pontos é usado de modo a determinar os demais pontos com a melhor precisão. Uma precisão de 1% pode ser obtida na determinação das temperaturas intermediárias. De qualquer modo, um conjunto de constantes pode ser mais adequado para uma determinada faixa de temperatura do que outro. Os valores obtidos para a nossa experiência foram :

$$A = 5.13058$$

$$B = 2.24585$$

$$k = 7.05729$$

Para a determinação das temperaturas intermediárias, utilizamos uma calculadora eletrônica programável H.P. 9.100.A; esta fornece a temperatura correspondente a uma dada resistência.

V. 2 DETERMINAÇÃO DO INCREMENTO DE TEMPERATURA

A figura 6 mostra o registro da temperatura durante uma medida. A curva inicialmente estabilizada num valor T_i, estabiliza-se após o período de aquecimento, num valor T_f.

A ligeira inclinação da curva, representa as perdas do sistema. Estas são práticamente as mesmas no início e final do período de aquecimento. A determinação do incremento é feita extrapolando-se a temperatura inicial e final na metade do período de aquecimento, conforme mostra a figura 6.

A resistência inicial e final é determinada e consequentemente o acréscimo em temperatura $\Delta T = T_f - T_i$. Note-se que êste incremento pode ser determinado com uma precisão melhor que um décimo de milésimo de ^{o}K.

V. 3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA FORNECIDA

Na figura 6 temos também o registro da tensão nos terminais do aquecedor e da resistência padrão, bem como o tempo de duração do intervalo de aquecimento. Logo :

$$\Delta Q = V_{aquec} \frac{V_{padrão}}{R_{padrão}} \Delta t$$

Este valor da energia deve ser corrigido, uma vez que o valor obtido para V_{aquec} leva em conta a queda de tensão nos fios que ligam o aquecedor aos terminais. Suporemos que o calor desenvolvido nesses dois fios de igual comprimento, metade vai para o calorímetro e metade para o banho. Logo, o valor de ΔQ deve ser multiplicado por $(1 - \frac{r}{R})$, onde r é a resistência de um dos fios que ligam o aquecedor aos terminais e R a resistência total do aquecedor mais fios de resistências r.

V. 4 DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO

A capacidade térmica da amostra mais calorímetro é obtida pela razão $\Delta Q/\Delta T$. A capacidade térmica da amostra é obtida subtraindo-se dêsse valor, a capacidade térmica do calorímetro vazio.

O calor específico é dado por :

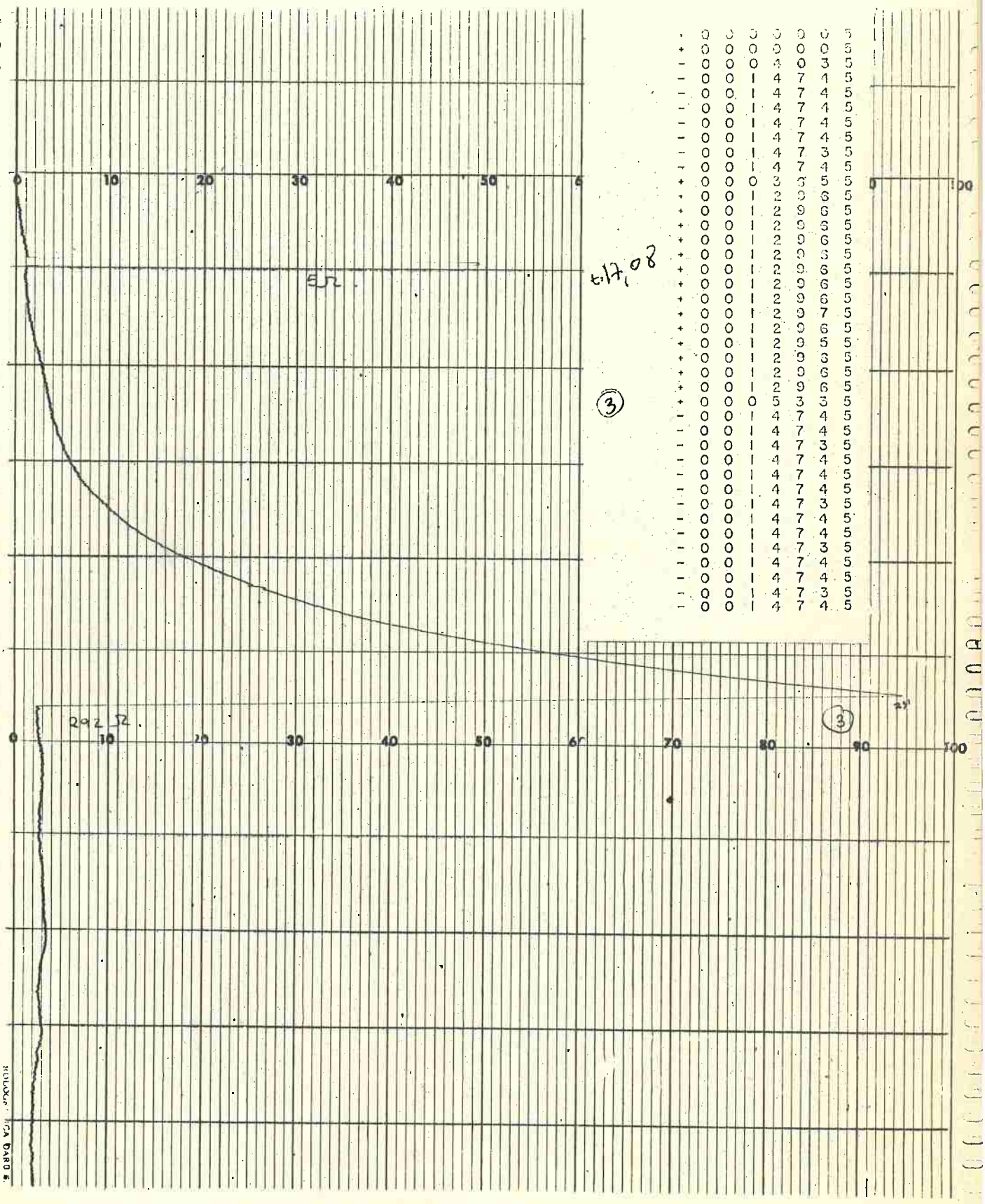
$$\frac{\text{Capacidade térmica da amostra}}{\text{Massa da amostra}}$$

A temperatura a que uma medida corresponde é

$$\frac{T_f + T_i}{2}$$

Figura 9 - Medida do calor específico do calorímetro vazio

(velocidade do papel = 1/90 div/seg)



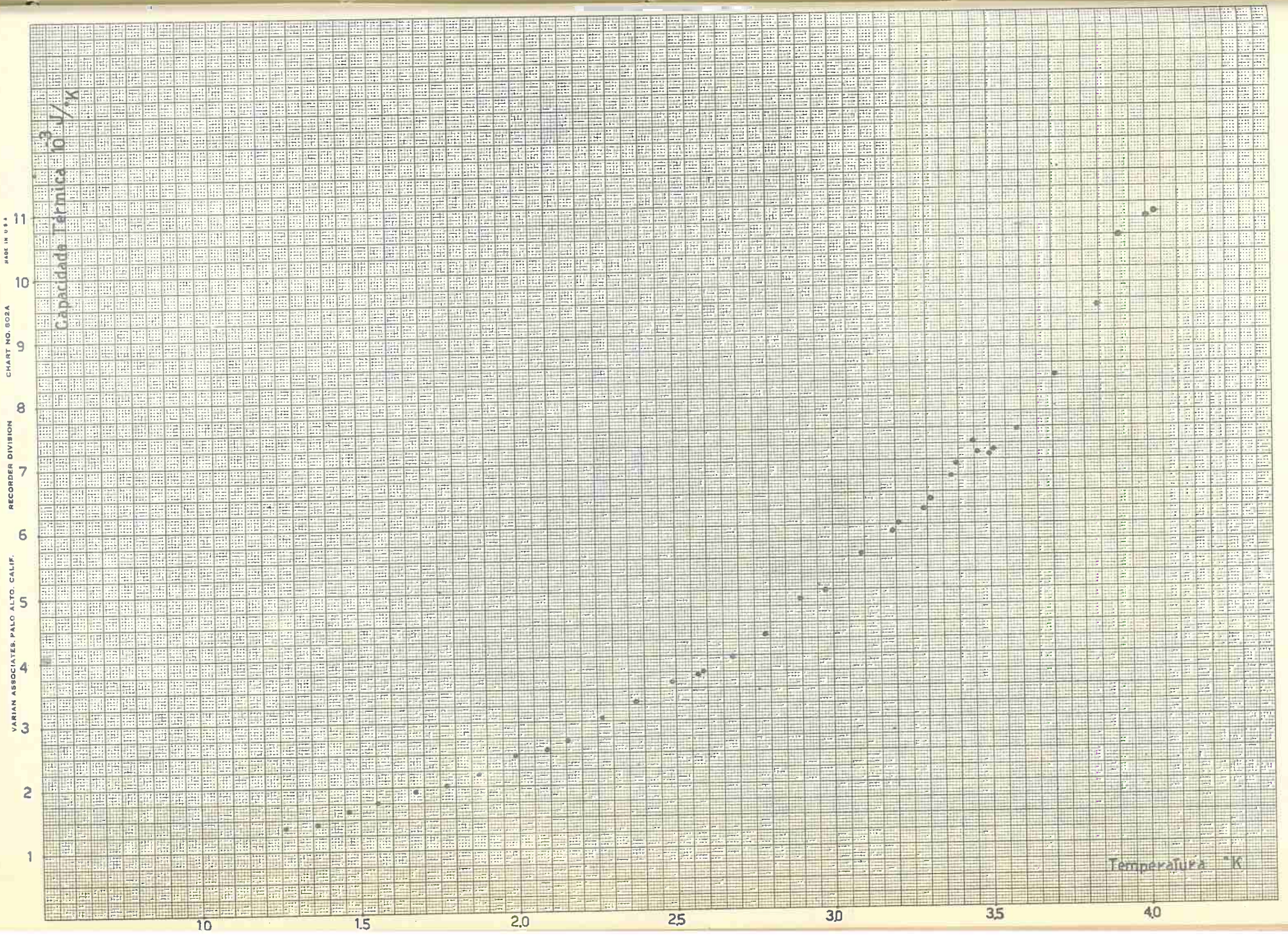
-	0	0	0	0	0	0	5
+	0	0	0	0	0	0	5
-	0	0	0	4	0	3	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	3	5
-	0	0	1	4	7	4	5
+	0	0	0	3	3	5	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	7	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	5	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	1	2	9	6	5
+	0	0	0	5	3	3	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	3	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	3	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	3	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	4	5
-	0	0	1	4	7	3	5
-	0	0	1	4	7	4	5

VI. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA DO APARELHO

Esta determinação é feita em separado. O calorímetro vazio é medido, cuidando-se para colocar o termômetro em contato térmico com as aletas no interior da caixa. As condições em que foi medida a amostra, devem ser mantidas de modo a reduzir os erros sitemáticos. A figura 9 mostra uma medida da capacidade térmica do calorímetro. Vemos que devido à baixa capacidade térmica, a constante de tempo entre o banho e o calorímetro é muito pequena. Porém, sendo grande a condutividade térmica do calorímetro, êste atinge o equilíbrio num tempo bem mais curto. A correção a ser introduzida pode ser estimada conhecendo-se a constante de tempo entre o calorímetro e o banho, e o tempo de aquecimento. A figura 10 representa a capacidade térmica do calorímetro.

Figura 10 - Capacidade térmica do calorímetro vazio

Note o comportamento típico do calor específico de um metal. A singularidade em tôrno de 3.45°K é devida à passagem do Índio (o anel da tampa do calorímetro é de Índio) do estado supercondutor para o estado normal.


Capacidade Térmica 10^{-3} J/°K
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Temperatura °K
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
VARIAN ASSOCIATES, PALO ALTO, CALIF.
RECORDER DIVISION
CHART NO. 602A
MADE IN U.S.A.

VII. A PRECISÃO DAS MEDIDAS

VII. 1 TEMPERATURA

A leitura da coluna de Mercúrio e óleo pode ser feita com uma precisão de 0.02 mm. O maior êrro na determinação da temperatura é cometido na temperatura mais baixa e é aproximadamente 0.001 ^{o}K. Sabemos no entanto, que a Tabela T_{58}, embora forneça valores até 1 milésimo de ^{o}K, tem uma precisão de 2.10^{-3} ^{o}K.

O maior êrro na determinação da temperatura provém da extrapolação para temperaturas intermediárias aos pontos de calibração. Estas temperaturas são precisas dentro de 1 centésimo de ^{o}K.

Os intervalos de incremento de temperatura podem ser determinados com uma precisão melhor que um décimo de milésimo de ^{o}K.

VII. 2 ENERGIA FORNECIDA

O intervalo de tempo é determinado com uma precisão melhor que um centésimo de segundo.

A tensão entre os terminais do aquecedor e da resistência padrão é precisa dentro de um centésimo de milivolt. A correção introduzida devida à potência dissipada nos fios que levam corrente ao aquecedor (Sec V. 3) acarreta um êrro da ordem de 0.1% desde que haja um bom contato térmico nos terminais desses fios[10].

VII. 3 EXTRAPOLAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DO INCREMENTO DE TEMPERATURA

Como pode ser verificado na figura 8, esta é a maior fonte de êrro na determinação do calor específico. Uma pequena variação na inclinação da reta pode se refletir de maneira considerável no ponto de extrapolação. Este êrro é tanto menor quanto menor a constante de tempo entre calorímetro e amostra.

De um modo geral, estimar o êrro global cometido na determinação do calor específico é um problema difícil. Erros sistemáticos que variam de um laboratório a outro ocasionando pequenas discrepâncias entre as medidas. O cobre puro como padrão calorimétrico abaixo de $20^{o}K$ foi sugerido pela conferência calorimétrica de 1964, mas sendo o calor específico do cobre muito sensível a impurezas de metais de transição[11], ou a presença de gases em solução no metal[12], amostras de cobre comercial não são adequadas para verificação da precisão do calorímetro.

Em geral, em temperaturas abaixo de $10^{o}K$, a maioria dos autores indica uma precisão de 5% nas medidas[13].

Recentemente, Sano[14], utilizou nosso criostato para determinar o calor específico do $NiCl_2.6NH_3$ na faixa de 1.2 a $4^{o}K$. Este sal já havia sido anteriormente medido na faixa de $0.02^{o}K$ a $1.5^{o}K$ por Van Kempfen, Miedema e outros[15] do laboratório Karmeling Onnes em Leiden. Na faixa em que há superposição de temperaturas, os nossos resultados coincidem com os por êles obtidos dentro de 3%, sendo que o êrro por êles estimado é da ordem de 5%.

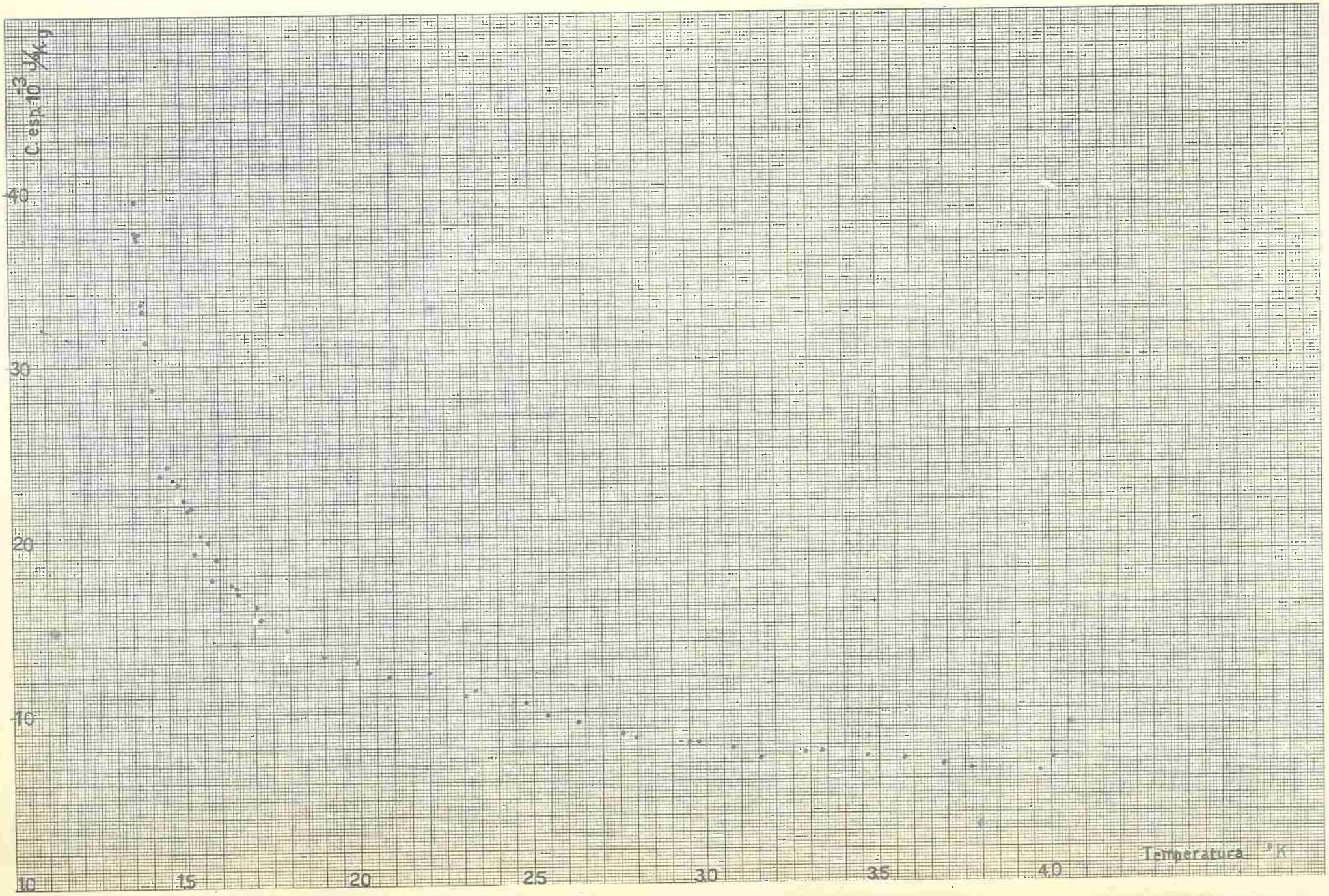
Podemos, portanto, considerar os nossos resultados como precisos dentro da faixa de 5%.

Figura 11 - Calor específico do $Ni(NO_3)_2.6NH_3$

Estes dados foram obtidos utilizando-se o resfriamento via suporte. A discrepância dêstes resultados com os da figura 12, abaixo de 1.5°K está justificada na Sec. VIII.

INSTITUTO DE FISICA-USP
BIBLIOTECA CENTRAL
REG. 470

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
124
INSTITUTO DE FISICA



HEWLETT-PACKARD/MOSELEY DIVISION
9270-1024
FOR USE ON AUTOGRAF RECORDERS
10 UNITS/DIVISION

VIII. CONSIDERAÇÕES SÔBRE A UTILIZAÇÃO DO CALORÍMETRO

A escolha do método de resfriamento do calorímetro não é arbitrário devendo depender das características da substância a ser medida. Se a condutividade térmica entre o calorímetro e a amostra for grande, de modo que o equilíbrio se estabeleça num tempo relativamente curto, o método que utiliza a condução via suporte é preferível. Aqui, a constante de tempo do suporte deve ser escolhida de modo que o resfriamento da amostra se dê num período compatível com o consumo de Hélio do banho e do disponível, e com a constante de tempo entre calorímetro e amostra. Êste método é aconselhável para a medida de calor específico de metais, ligas e substâncias que não apresentem variações muito grandes do calor específico na faixa de temperatura a ser medida. O resfriamento por condução gasosa é um método de resfriamento rápido do calorímetro; é utilizado caso o outro método seja inconveniente; aqui, a constante de tempo deve ser bastante grande. Êste método apresenta o inconveniente da absorção do Hélio nas paredes do calorímetro, e que é liberado aos poucos no decorrer das medidas. Porém, um possível êrro devido a êsse fato, é descontado quando é medida a capacidade térmica do calorímetro vazio.

As figuras 11 e 12 representam dados obtidos para o calor específico do $Ni(NO_3)_2.6NH_3$. Os dados da figura 11 foram obtidos utilizando-se a condução via suporte como método de resfriamento. Para a obtenção dos dados da figura 12, utilizamos o método de resfriamento via gás.

Os dados coincidem acima acima de 1.5^oK; abaixo desta temperatura o calor específico começa a crescer e a condutividade térmica entre amostra e calorímetro diminui.

Dêste modo, no caso do método de resfriamento via suporte, a relação entre as constantes de tempo entre o calorímetro e o meio externo e entre caloríemtro e amostra, se torna da mesma ordem de grandeza, o que ocasiona um êrro na medida (fig. 11), pois parte do calor cedido é perdido, resultando num aumento aparente do calor específico.

IX. ALGUNS RESULTADOS OBTIDOS

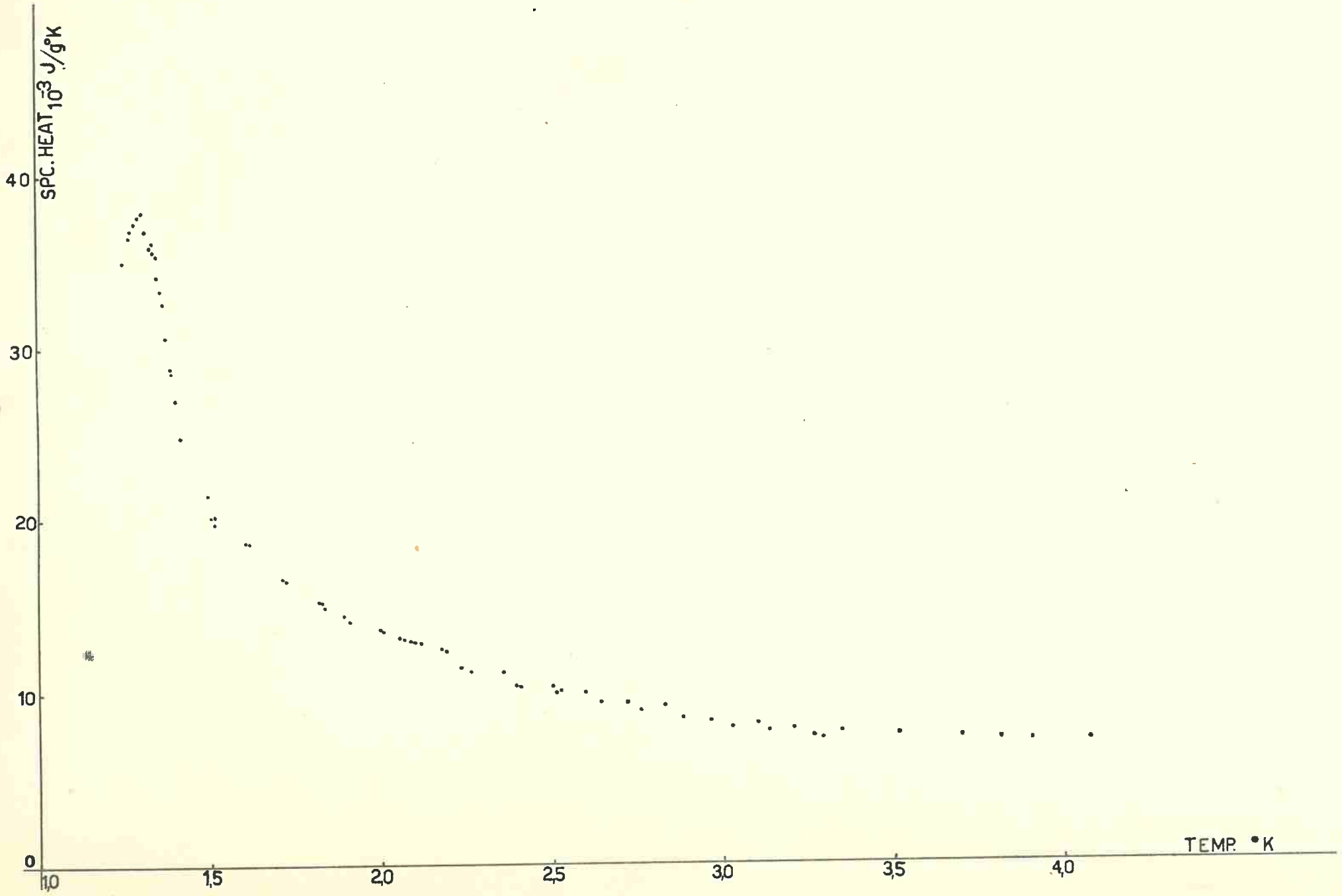
Na figura 12 apresentamos o calor específico do $Ni(NO_3)_2.6NH_3$, na faixa de 1.25 a 4^oK. Este sal havia sido anteriormente investigado em nosso laboratório pelos métodos de susceptibilidade magnética e ressonância eletrônica paramagnética[2,3]. Notou-se que os dados de susceptibilidade indicavam um comportamento característico de transição antiferromagnética com um pico na susceptibilidade em 1.7^oK. Os dados de ressonância indicavam o alargamento da linha de ressonância a 1.7^oK.

Ambos os dados anteviam portanto, a possibilidade de um pico no calor específico.

É o calor específico que determina a temperatura de Neél da substância. Os nossos resultados mostram que o pico previsto no calor específico foi encontrado em 1.3^oK. Não é nosso intuito fazer aqui uma interpretação teórica dêsses dados, deixando isso para mais tarde. Demos apenas êsse resultado como um exemplo de utilização da máquina no estudo de sais paramagnéticos.

Figura 12 - Calor específico do $Ni(NO_3)_2.6NH_3$

Estes dados foram obtidos utilizando-se gás como trocador de calor no processo de resfriamento.


SPC. HEAT 10^{-3} J/g°K
40
30
20
10
0
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
TEMP. °K

X. CONCLUSÃO

O nosso intuito que era o de introduzir no laboratório a técnica do calor específico em baixa temperatura, foi amplamente atingido. Medimos o calor específico do $Ni(NO_3)_2.6NH_3$. Este sal já havia sido estudado em nosso laboratório por técnicas anteriormente implantadas. A transição prevista foi encontrada.

No momento, estamos empenhados na extensão da faixa de temperatura do calorímetro até 0.3^oK.

TABELA I. CALIBRAÇÃO DOS TERMÔMETROS DO CRIOSTATO

P (mm Hg)	R_A (Ω)	R_B (Ω)	R_C (Ω)	T (^oK)
707.46	46.9	45.3	50.6	4.140
585.18	49.1	47.7	53.5	3.949
328.17	56.6	55.7	62.9	3.434
173.60	66.7	66.5	75.8	2.968
109.36	75.5	75.8	86.9	2.685
37.16	103.7	105.7	122.9	2.165
23.51	118.0	121.1	141.5	1.996
14.56	134.8	139.2	163.5	1.845
6.74	167.0	174.0	205.6	1.640
3.53	200.4	210.2	250.2	1.496
2.22	227.6	238.8	286.8	1.405
.76	307.1	327.0	394.7	1.228

R_A = resistência do calorímetro

R_B = resistência em contato térmico com banho de Hélio

R_C = resistência em contato térmico com o bulbo.

TABELA II. CAPACIDADE TÉRMICA DO CALORÍMETRO VAZIO

T (^oK)	$C.10^{-3}$ ($J/^oK$)	T (^oK)	$C.10^{-3}$ ($J/^oK$)
1.265	1.361	2.978	4.980
1.363	1.436	3.090	5.558
1.465	1.623	3.188	5.901
1.556	1.756	3.208	6.024
1.676	1.927	3.290	6.246
1.770	2.013	3.305	6.403
1.875	2.196	3.375	6.750
1.990	2.486	3.391	6.957
2.090	2.560	3.445	7.299
2.155	2.708	3.461	7.119
2.267	3.119	3.499	7.101
2.372	3.292	3.505	7.155
2.485	3.597	3.585	7.470
2.570	3.705	3.708	8.325
2.588	3.751	3.844	9.414
2.680	3.991	3.909	10.494
2.785	4.341	4.004	10.809
2.895	4.871	4.024	10.845

TABELA III.A CALOR ESPECÍFICO DO $Ni(NO_3)_2.6NH_3$

(figura 12)

T (^oK)	$C.10^{-3}$ J/g^oK	T (^oK)	$C.10^{-3}$ J/g^oK
1.253	34.99	1.506	20.13
1.267	36.42	1.515	20.19
1.272	36.80	2.098	12.95
1.283	37.23	2.235	11.50
1.294	37.65	2.265	11.24
1.305	37.87	2.397	10.45
1.316	36.87	2.406	10.39
1.327	35.84	2.513	10.01
1.337	35.61	2.524	10.11
1.348	34.19	2.641	9.47
1.359	33.38	2.758	9.01
1.373	30.61	2.881	8.52
1.388	28.78	3.029	8.00
1.401	26.95	3.135	7.82
1.417	24.80	3.264	7.48
1.497	21.45	3.292	7.33

TABELA III.B CALOR ESPECÍFICO DO $Ni(NO_3)_2.6NH_3$

(figura 12)

T (^oK)	$C.10^{-3}$ J/g^oK	T (^oK)	$C.10^{-3}$ J/g^oK
1.514	19.61	2.168	12.48
1.606	18.49	2.182	12.35
1.617	18.47	2.345	11.15
1.711	16.41	2.485	10.38
1.721	16.34	2.580	9.91
1.813	15.20	2.704	9.37
1.821	15.11	2.815	9.20
1.830	14.82	2.944	8.29
1.887	14.37	3.080	8.18
1.899	14.05	3.188	7.88
1.990	13.58	3.322	7.69
1.998	13.48	3.491	7.55
2.048	13.11	3.677	7.39
2.058	13.00	3.788	7.29
2.080	12.90	3.876	7.22
2.107	12.83	4.042	7.23

REFERÊNCIAS :

1. N. F. Oliveira, Tese de Doutoramento apresentada à F.F.C.L. da U.S.P.

2. N. F. Oliveira, Tese de Livre Docência apresentada à F.F. C.L. da U.S.P.

3. C. E. Hennies, Tese de Doutoramento apresentada à F.F.C.L. da U.S.P.

4. Experimental Thermodynamics, Vol I, Editado por J. P. Mc Cullough e D. W. Scott, Butterworths Scient. Publ. (1967) Cap. 5, 6, 7.

5. M. P. Garfunkel, A. Wexler, Rev. Sci. Instr. 25, 170 (1954)

6. "The 1958 He^4 Scale of Temperatures"N.B.S. monograph 10 U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards Washington.

7. G. Frossati, Tese de Mestrado apresentada à F.F.C.L. da U.S.P.

8. C. J. A. Quadros, Tese de Doutoramento apresentada à F.F. C.L. da U.S.P.

9. J. R. Clement, E. H. Quinnel, M. C. Steele, R. A. Hein e R. L. Dolecek, Rev. Sci. Instr. 24, 545 (1963)

10. Ginnings D. C., E. D. West, Rev. Sci. Instr. 35, 965 (1964)

11. J. P. Franck, F. D. Manchester e D. L. Martin, Proc. Roy. Soc. (London) A263, 494 (1961)

12. D. L. Martin, Rev. Sci. Instr. 38 1738 (1967)

13. J. W. Stout em Experimental Thermodynamics Vol I (ref. 4) pg. 259

14. W. Sano, Comunicação Privada

15. H. Van Kempen, T. Garofano, A. R. Miedema, W. J. Huiskamp Physica 31 1096 (1965)