

WALTER SANO

UM MÉTODO DE MEDIDA DE CALOR ESPECÍFICO DE 0,3 K A 4,2 K

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas

1971

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

5813992

M

UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	S228m
V.	Ex.
TOMBO BC/	34366
PROC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/06/98
N.º CPD	0400114116-1

INSTITUTO DE FISICA	
BIBLIOTECA	
Data	N.º de chamada
03/11/76	TM
	S228m
N.º do Registro	Registrado por
TM/52	JAO

AGRADECIMENTOS

Desejamos agradecer a todos que direta ou in diretamente nos colaboraram na execução d \hat{e} ste trabalho. Em particular, agradecemos \hat{a} s seguintes pessoas e institui \hat{c} oes

- Prof. Carlos J. A. Quadros pela segura ori \hat{e} nta \hat{c} ao na realiza \hat{c} ao d \hat{e} ste trabalho.

- Profs. Luiz G. Ferreira, Nelson J. Parada e Nei F. Oliveira Jr. pelo importante papel que desempenha-ram na nossa forma \hat{c} ao.

- Srs. Carlos C. Becerra, Andr \hat{e} de Combarieu e Alvaro Marques pelas proveitosas discuss \hat{o} es e aux \hat{i} lio durante as experi \hat{e} ncias.

- Laborat \hat{o} rio de Estado S \hat{o} lido e Baixas Tem- peraturas do Instituto de F \hat{i} sica da Universidade de S \hat{a} o Paulo onde \hat{e} ste trabalho foi desenvolvido.

- Instituto de F \hat{i} sica da Universidade Estadu- al de Campinas, Funda \hat{c} ao de Amparo \hat{a} Pesquisa do Estado de S \hat{a} o Paulo e Banco Nacional do Desenvolvimento Econ \hat{o} mico pe- lo apoio financeiro durante a nossa forma \hat{c} ao cient \hat{i} fica.

RESUMO

Calorímetro do tipo adiabático e equipamentos, para medida de calor específico de sólidos, para a faixa de 0,3 a 4,2 K são descritos.

De 4,2 a 1,2 K a amostra é resfriada com He⁴ líquido e de 1,2 a 0,3 K com um refrigerador de He³ líquido.

A temperatura do refrigerador de He³ é obtida por meio de medida de pressão de vapor num medidor eletrônico de pressão. Abaixo de 0,6 K correção devida a diferença de pressão termomolecular é feita na medida de pressão de vapor do He³.

Calor específico de NiCl₂·6NH₃ medido neste calorímetro é apresentado, obtendo-se uma transição antiferromagnética acompanhada de picos a 1,05 e 1,50 K.

ABSTRACT

A calorimeter of the adiabatic type and equipment for measurement of the specific heat of solids are described, for the range of temperatures from 0,3 K to 4,2 K.

The sample is cooled by means of the He⁴ bath (4,2 K to 1,2 K) and by a He³ refrigerator (1,2 K to 0,3 K).

The temperature of He³ refrigerator is obtained by vapor pressure measurement in an electronic pressure meter. Down to 0,6 K a correction of thermomolecular pressure difference is made in measurements of the He³ vapor pressure.

Specific heat of NiCl₂·6NH₃ measured in this calorimeter is given. In this material an antiferromagnetic transition was found with peaks at 1,05 K and 1,50 K.

INDICE

I	- Introdução	1
II	- Descrição do Calorímetro e Equipamentos Auxiliares	
	1 - Descrição do Calorímetro	2
	2 - Descrição dos Equipamentos de Baixa Temperatura	8
	3 - Descrição do Equipamento Eletrônico	14
III	- Procedimento Experimental	
	1 - Preparação da Amostra	18
	2 - Montagens do Calorímetro e dos Equipamentos ...	19
	3 - Esfriamento do Calorímetro de 80 K a 0,3 K	21
	4 - Medida de Calor Específico	24
	5 - Calibração do Termômetro	
	a) Tomada de dados de pressão e resistência .	26
	b) Correções na medida de pressão	27
	c) Ajuste da curva de calibração	29
IV	- Cálculo do Calor Específico	34
V	- Resultados de Medida do Calor Específico	39
VI	- Precisão das Medidas	43
VII	- Conclusão	45
	Referências	47

I - INTRODUÇÃO

No Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas, onde foi realizado este trabalho, um grupo de sais paramagnéticos é objeto de estudo com medidas simultâneas de susceptibilidade magnética e ressonância eletrônica paramagnética. Com a necessidade de conhecermos o calor específico para completar a análise dos resultados obtidos por aqueles processos, desenvolvemos uma técnica de medida do calor específico.

Este trabalho abrange uma etapa da implantação de um método de medida do calor específico, descrevendo uma aparelhagem para cobrir a faixa de 0,3 a 4,2 K com o uso de um refrigerador de He³. O calor específico de NiCl₂·6NH₃ medido com este calorímetro é apresentado, mostrando o processo de medida e de cálculo do calor específico. Existem dois dados não concordantes de calor específico deste sal na literatura, sendo esse um dos motivos da escolha deste sal.

Inicialmente apresentaremos uma descrição do calorímetro construído e os equipamentos auxiliares, em seguida, o procedimento durante a tomada de dados, processamento destes dados e finalmente os resultados obtidos.

II - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO E EQUIPAMENTOS AUXILIARES

1. Descrição do Calorímetro

Um criostato para calorimetria não é muito diferente de outros criostatos empregados para outros fins, mas o seu dimensionamento depende sobretudo da disponibilidade de material e da faixa de temperatura que se quer cobrir.

O método básico de medida foi introduzido por Nernst e Eucken. A idéia é isolar a amostra dentro do calorímetro, por meio de um alto vácuo, e, a variação da temperatura ΔT é medida com o fornecimento de uma quantidade conhecida de calor ΔQ . Pela definição de calor específico

$$c(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta T) \cdot (1/m)$$

ΔT deve ser pequeno em relação à variação da curva de calor específico com a temperatura.

Dentre os vários tipos de calorímetro publicados^{1,2,3,4}, o nosso se enquadra dentro do tipo chamado adiabático.

O primeiro resultado de medida inclui o calor específico não só da amostra mas também do calorímetro e o calor específico adicional resultante da entrada de calor do meio externo. O calorímetro foi projetado para reduzir ao mínimo as entradas de calor usando-se fios supercondutores para a ligação elétrica e um "shield" adiabático envolvendo a região da amostra. O dimensionamento do calorímetro foi feito de maneira que a sua capacidade térmica fôsse uma fração mínima da

capacidade térmica da amostra, todavia, fizemos uma medida da capacidade térmica do calorímetro vazio para desconto.

O calorímetro consiste essencialmente de uma câmara, imersa em banho de He^4 líquido, dentro da qual estão o refrigerador de He^3 , o "shield" adiabático, um suporte, a caixa com amostra, aquecedor e termômetro.

A câmara tem a forma cilíndrica com cerca de 600 cm^3 e está em comunicação com dois tubos de aço inoxidável que a suportam. O primeiro tubo é para fazer vácuo dentro da câmara, o segundo faz a ligação do sistema externo de He^3 com o refrigerador de He^3 propriamente dito que consiste de uma caixa de cobre (aqui chamado bulbo de He^3) onde o He^3 líquido é depositado. Esta câmara é constituída de duas partes de latão - um corpo e uma tampa. No corpo estão soldados os dois tubos de aço inoxidável cujos furos de comunicação são feitos em zigue-zague, para absorver a radiação proveniente da parte superior do criostato. Formando uma peça única, o corpo ainda inclui um "trap" contra a radiação em forma de um disco, uma âncora térmica para os fios de ligação elétrica e um disco de terminais para os mesmos fios. A tampa, de forma cilíndrica ôca, envolve todo o calorímetro formando o espaço interno aqui denominado espaço experimental ou câmara simplesmente. Esta tampa é rosqueada no corpo e a vedação à prova de vácuo e a vazamento superfluido é feita por meio de uma junta toroidal de índio de 2 mm de diâmetro de fio por 55 mm de diâmetro do anel, comprimido na parte superior da tampa. Este sistema de vedação evita o uso de solda (solda de liga de Wood, por exemplo) simplificando bastante a montagem do calorímetro e evitando o calor excessivo gerado na região da amos-

tra, no processo da solda. A junta toroidal de Índio é facilmente deformável vedando perfeitamente a câmara, mas a deformação da sua rede cristalina provoca o endurecimento de modo a impossibilitar o uso mais do que uma vez. Como dispúnhamos de pouco In para fazer o anel, encontramos uma maneira de reaproveitá-lo recozendo-o no próprio lugar através de um pequeno aquecimento; nestas condições chegamos a usar quatro vezes o mesmo anel com resultados surpreendentes.

Do centro do corpo, em comunicação com o tubo de He³, desce um tubo de aço inox de 5 mm de diâmetro por 0,1 mm de parede e 150 mm de comprimento terminando no bulbo de He³. Este bulbo tem a forma cilíndrica, inteiramente de cobre, e com capacidade de 9 cm³ de He³ líquido. A parte inferior termina numa rêsca onde um suporte, diferente para cada amostra, pode ser fixo. Na parte externa do bulbo foi enrolado um aquecedor de fio de manganina de cerca de 100 Ω para controle de temperatura do He³.

As dimensões do suporte podem ser variadas quanto à seção, comprimento e material com que é feito, dependendo da amostra a ser medida. A constante de tempo de esfriamento é diretamente proporcional ao comprimento do suporte e a capacidade térmica da amostra, e inversamente proporcional à seção e à condutividade térmica do material empregado no suporte. A constante de tempo não pode ser muito grande devido ao esfriamento demasiado lento que isso acarretaria, nem muito pequena, devido a fuga de calor de aquecimento na medida de calor específico. De maneira geral dependemos muito do tempo de uniformização do calor fornecido à amostra. O tempo de aquecimento é tomado próximo deste tempo de uniformização e

a constante de tempo do suporte deve ser muito grande comparada com estes dois valores de tempo. Dados de condutividade térmica são indispensáveis para estas estimativas. Usamos no caso do sal de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ um tubo de aço inox de 2 cm de comprimento, 1,5 cm de diâmetro e 0,02 cm de parede, cujo cálculo nos baseamos em dados de condutividade térmica da referência 5 e na estimativa da capacidade térmica, dando uma constante de tempo de cerca de 30 minutos. Para a medida do calorímetro vazio usamos um suporte de nylon^{6,7}, de 5 cm de comprimento, 1 cm de raio e 0,2 cm de espessura; a capacidade térmica foi estimada a partir de dados de calor específico do Cu ⁸ que é o material predominante no calorímetro. Devido a boa condutividade térmica do Cu o tempo de uniformização é pequeno, podendo a constante de tempo do suporte ser proporcionalmente menor, sendo da ordem de 10 minutos para o tubo usado.

A caixa da amostra é rosqueada na extremidade inferior do suporte e tem forma cilíndrica com volume útil de cerca de 16 cm^3 . Feita inteiramente de cobre é constituída de uma caixa propriamente dita e de uma tampa. A caixa de cerca de 1 mm de parede, 31 mm de diâmetro externo e 25 mm de altura, contém aletas feitas de folha de cobre de 0,2 mm para distribuir uniformemente o calor de aquecimento. Estas aletas são soldadas com solda de prata na base e nas paredes laterais da caixa. A tampa é rosqueada na caixa e a vedação é completada por uma junta toroidal de índio de 0,4 mm de diâmetro de fio. Aproximadamente no centro da caixa é instalado o termômetro de resistência de carvão, dentro do sal, colocado de maneira a não ter contato direto com as aletas de cobre. Dos terminais do termômetro saem três fios de manganina que atravessam a cai

xa num pequeno furo lateral vedado com Araldite. A caixa toda é dourada com banho de ouro da Bragusa nº 317 e o termômetro recoberto com uma pequena camada de verniz GE 7031 para proteção contra a amônia, resultante da decomposição do sal, que ataca as paredes de Cu e o próprio termômetro.

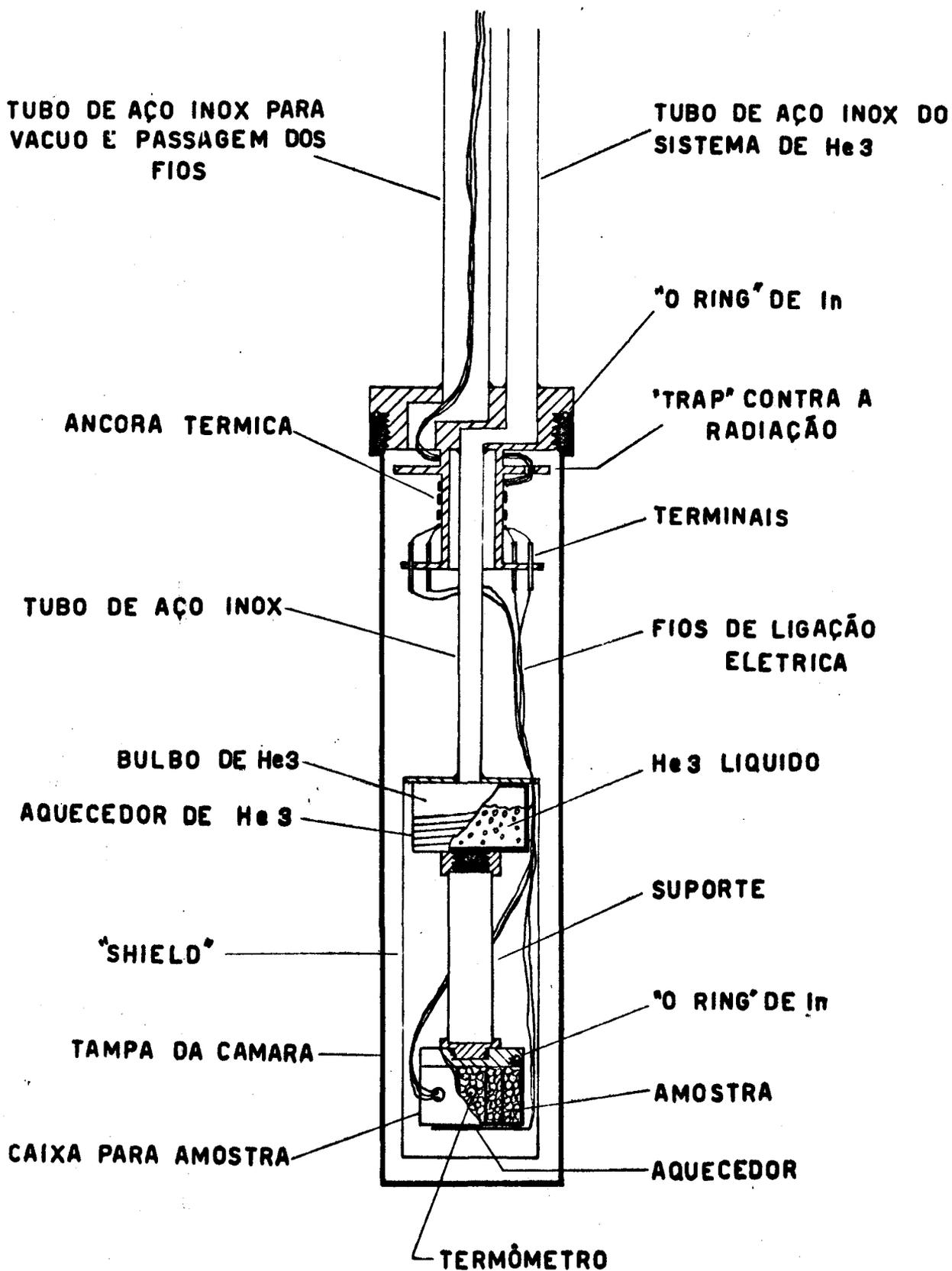
O termômetro empregado foi um resistor Allen Bradley de 10Ω a temperatura ambiente, $1/8$ W, de boa sensibilidade, dando cerca de $250 \text{ K}\Omega$ a $0,3 \text{ K}$.

O aquecedor é um "strain gauge" PR-9812 (600Ω) da Philips, que pelo seu formato achatado é colado na base da caixa de amostras, com graxa Apiezon N. A ligação para a fonte de tensão é feita através de dois fios de nióbio, que é supercondutor abaixo de 9 K . Estes fios supercondutores tem propriedades ideais para uso em calorimetria - a resistividade elétrica e a condutividade térmica extremamente baixas no estado supercondutor. O único problema encontrado nos fios de nióbio foi a soldagem. A liga comum de Sn e Pb não solda estes fios nos terminais de Cu. A solução encontrada foi fixar um pequeno terminal de Cu, por meio de pressão, através de um furo, em cada extremidade do fio.

O "shield" adiabático envolve o conjunto, desde o bulbo de He^3 ao aquecedor, mantendo-os a temperatura uniforme. Tem uma forma cilíndrica, feito de fôlha de Cu de $0,2 \text{ mm}$ com diâmetro de 41 mm por 140 mm de comprimento. Com pequenos furos para facilitar a retirada de gas do seu interior e para passagem dos fios de ligação elétrica, é rosqueado num disco de latão soldado na parte superior do bulbo.

Todos os componentes do calorímetro descritos neste ítem estão ilustrados na figura 1.

Figura 1 - O CALORÍMETRO



2. Descrição dos Equipamentos de Baixa Temperatura

Nêste ítem descrevemos o sistema auxiliar para obter a baixa temperatura incluindo o sistema de vácuo, o sistema do refrigerador de He^3 e os manômetros para medida de pressão (figura 2).

Para a medida do calor específico desde 0,3 a 4,2 K, a amostra   esfriada a partir da temperatura ambiente até 80 K utilizando-se o N_2 líquido no "dewar" externo; em seguida, até 4,2 K com a transferência de He^4 líquido no "dewar" interno, com o resfriamento de He^4 podemos chegar até 1,2 K e finalmente com o emprêgo do refrigerador de He^3 podemos atingir a 0,3 K.

O calorímetro é colocado dentro do "dewar" interno que é ligado ao circuito de recupera o de He^4 do Laboratório, o "dewar" externo é colocado envolvendo o primeiro e é mantido N_2 líquido no seu interior.

No cabeçote do sistema calorimétrico estão a entrada para o transferidor de He^4 líquido, terminais dos fios de medidas elétricas, saída para o sistema de vácuo da câmara, saída para o manômetro de mercúrio-óleo e tubo de liga o para o sistema de He^3 .

O sistema de He^3   constituído pelo bulbo situado na câmara, uma bomba de difusão (NRC Equip. Mod. 0123), uma bomba mecânica (W.M. Welch), manômetro de ponteiro (Wallace & Tiernan) para contr le da quantidade de He^3 gasoso e um cilindro reservatório.

O vácuo prévio do espaço experimental é feito

Figura 2 - Sistema de vácuo, sistema do refrigerador de He³
e manômetros

- A - Conjunto do "leak detector"
- B - Espectrômetro de massa
- C - Eletrônica
- D - Bomba mecânica
- E - Bomba de difusão
- F - "Cold trap"
- G - Bomba de difusão
- H - "Cold trap"
- I - Bomba mecânica
- J - Para a bomba de recuperação do He⁴
- K - Válvula grande
- L - Entrada para o transferidor de He⁴
- M - Terminais para medidas elétricas
- N - Cabeça do medidor de pressão de He³ Baratron
- O - "Dewars" de N₂ (externo) e de He⁴ (interno)
- P - Câmara do calorímetro
- Q - Válvula diodo
- R - Bomba de difusão para He³
- S - Saída para o ar
- T - Manômetro diferencial de óleo
- U - Bomba mecânica selada para He³
- V - Cilindro reservatório de He³
- W - Para o reservatório de He⁴ gasoso
- X - Manômetro de Hg para He⁴
- Y - Manômetro de óleo para He⁴
- Z - Bomba mecânica dos manômetros

- ⊗ VALVULAS
- MEDIDORES DE VACUO VEECO
- ⊙ " " " SOGEV
- MANOMETRO DE PONTEIRO

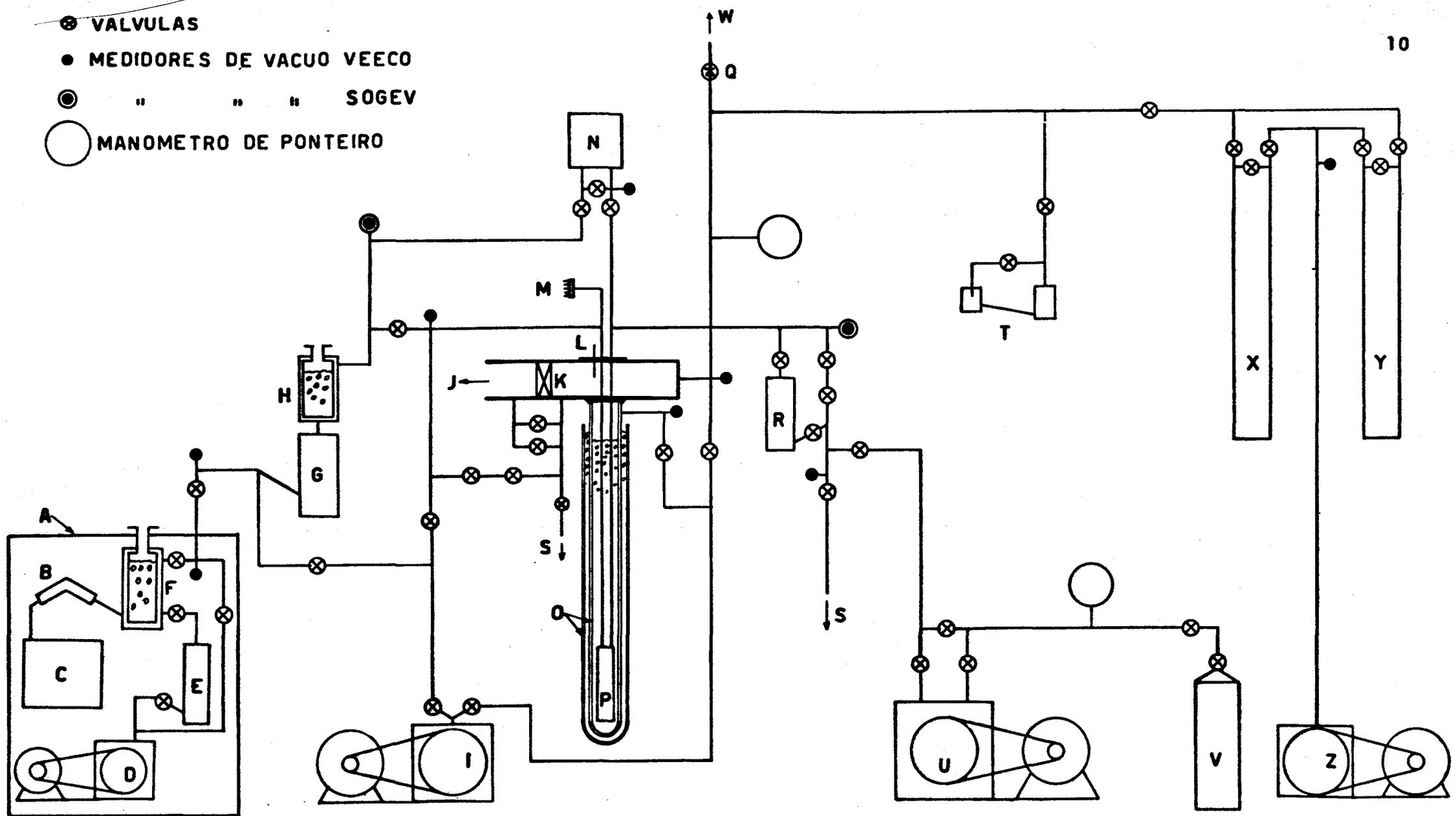


Figura 2

através de uma bomba mecânica da Welch ou diretamente pelo "leak detector" da Veeco que deteta He^4 e He^3 através de um espectrômetro de massa capaz de detetar uma vazão de hélio da ordem de 10^{-10} cm^3/seg . Faz parte do circuito de vácuo uma bomba de difusão da Veeco, "cold trap" com N_2 líquido, um medidor de vácuo da Sogev (até 10^{-6} mm de Hg) e o "leak detector" que contém um outro "cold trap", bomba de difusão e bomba mecânica.

A pressão de vapor do He^4 é medida através de um manômetro de mercúrio e óleo com um catetômetro Wild KM352. O manômetro de mercúrio é um tubo de vidro de paredes finas de 20 mm de diâmetro externo, em forma de U com mercúrio suficiente para medir até 900 mm. O manômetro de óleo fica em paralelo com o de mercúrio, é feito com um tubo de características semelhantes mas com 15 mm de diâmetro. O manômetro de óleo se presta para medidas de pressão abaixo de 40 mm com precisão melhor que o de mercúrio.

A relação altura do mercúrio e altura do óleo é tirada num ponto comum de pressão, assim que a pressão for da ordem de 40 mm, ponto onde é possível ligar o manômetro de óleo. A altura da coluna de óleo é medida e convertida em altura da coluna de mercúrio usando-se esta relação.

A leitura da pressão de vapor do He^3 é feita através do indicador eletrônico de pressão da MKS Baratron Mod. 77 com cabeça de pressão Mod. 77H-30. A cabeça de pressão contém um sensor capacitivo, circuito ponte, preamplificador e dois aquecedores. Um dos aquecedores mantém a temperatura constante de 120° F. O indicador de pressão contém a fonte de alimentação, controles do aquecedor, osciladores, amplificador, detetor síncrono, circuito de medida e divisor de voltagem de

precisão para balanceamento da ponte, podendo-se ler a pressão diretamente na escala do galvanômetro ou nos controles do divisor de voltagem zerando-se o galvanômetro. A cabeça pode ser mudada mantendo-se o mesmo indicador de pressão dependendo dos valores de pressão a serem medidos, no nosso caso a cabeça empregada nos permite ler pressões de 10^{-4} a 30 mm de Hg. O diagrama do medidor Baratron pode ser visto na figura 3.

A tomada de pressão de vapor tanto do He^4 como do He^3 nos permite obter a temperatura do líquido através de tabelas existente para esse fim (ref. 9 e 10).

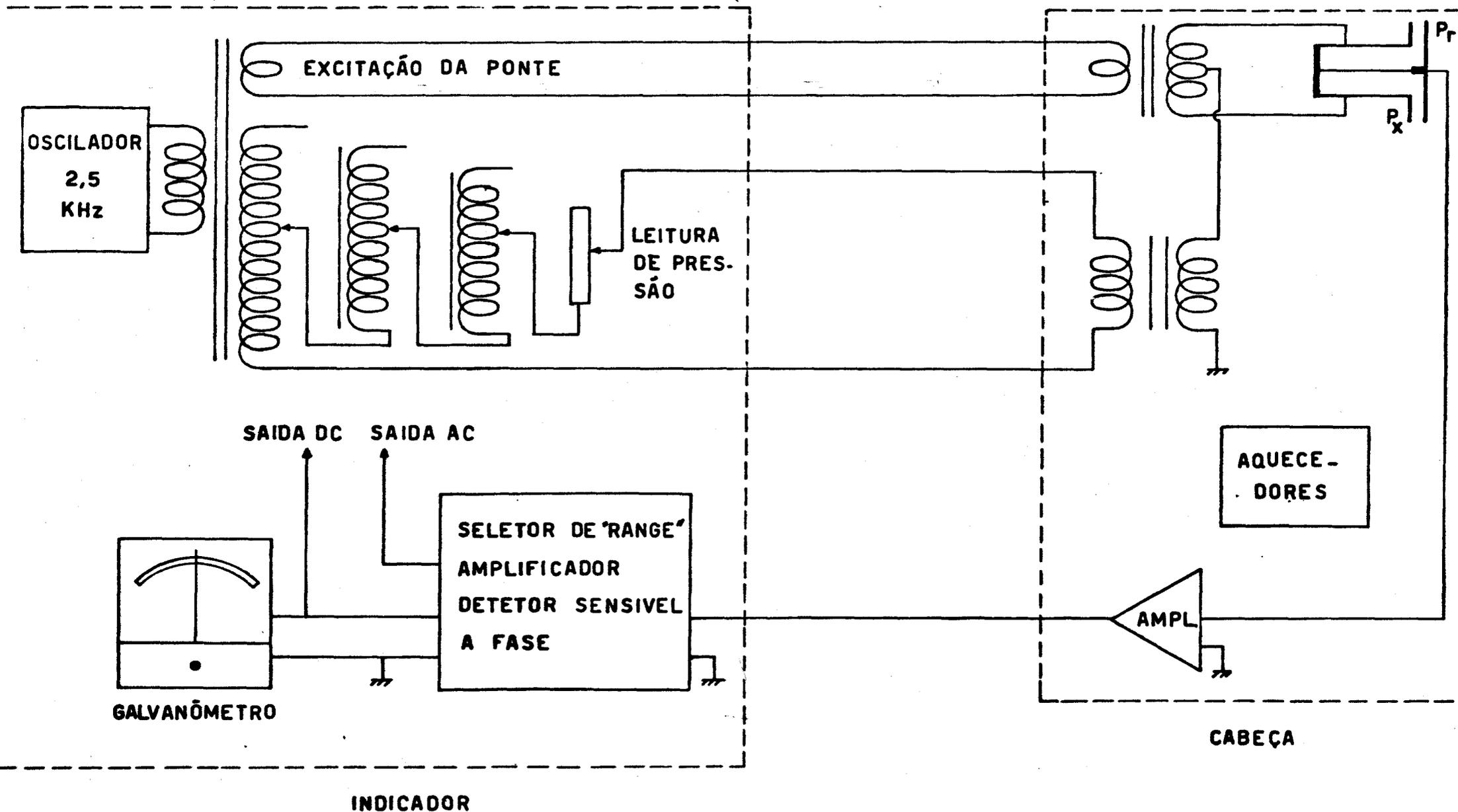


Figura 3 - Medidor eletrônico de pressão Baratron

3. Descrição do Equipamento Eletrônico

O equipamento eletrônico é um conjunto para medida de temperatura da amostra, fonte para aquecimento da amostra, medidores de tensão e de tempo e registradores.

O termômetro para medir a temperatura da amostra é um resistor de carvão. A precisão da medida de temperatura depende então da precisão com que se mede o valor da resistência ôhmica. Usamos uma ponte de Wheatstone AC construída nêste Laboratório, a partir do amplificador "lock-in" Mod. HR8 da Princeton Applied Research que inclui alêm do amplificador de baixo ruído, um gerador senoidal e um detetor. A ponte é construída com duas resistências fixas de $10\text{ K}\Omega$, uma caixa de resistências variáveis de 0,1 em 0,1 desde 0,1 até $11\text{ M}\Omega$, e o termômetro ligado através de dois fios de manganina nº 40 de $1\Omega/\text{cm}$, de mesmo comprimento. A vantagem desta ponte assim construída está na eliminação de grande parte do ruído e da parte capacitiva do sinal erro. A frequência do sinal AC pode ser escolhida de maneira a não coincidir com a frequência da rêde elétrica ou seu múltiplo, ou qualquer outro sinal que possa interferir; no nosso caso usamos a frequência de 155 Hz. A dissipação de energia no termômetro é suficientemente baixa, sem aumentar a temperatura da amostra, podendo-se manter cêrca de 10^{-12} W sem prejuízo na leitura da resistência.

A saída do "lock in" está ligado um registrador potenciométrico Mecí, cuja deflexão é proporcional ao valor contínuo do sinal erro da ponte. O registrador nos dá a situação da amostra (aquecendo, esfriando ou estável) e é empregado sobretudo para obtermos a variação da temperatura no aquecimento

para a medida de calor específico.

O aquecimento da amostra é feito através do efeito Joule no "strain gauge". A corrente no aquecedor é determinada através de medida de tensão numa resistência padrão de fio de manganina de $109,4 \Omega$ em série com o aquecedor. A tensão no aquecedor é também medida por meio de uma chave dupla através de um voltímetro digital Hewlett Packard Mod. 2401C cujos valores são impressos, várias vezes durante a medida, através da impressora de mesma procedência Mod. J66562A. A fonte de energia é uma fonte de tensão de alta estabilidade da Harrison Laboratory Mod. 5266 com saída regulável. Usamos um "helipot" de $10 K\Omega$ em série para ajuste fino de corrente.

O tempo de aquecimento é medido por um contador digital da Hewlett Packard Mod. 5262A com precisão de 0,01 seg. disparado por uma fonte DC de 10 V por meio de uma chave dupla ligando simultaneamente o aquecedor e o contador.

Os diagramas dos equipamentos eletrônicos estão nas figuras 4 e 5.

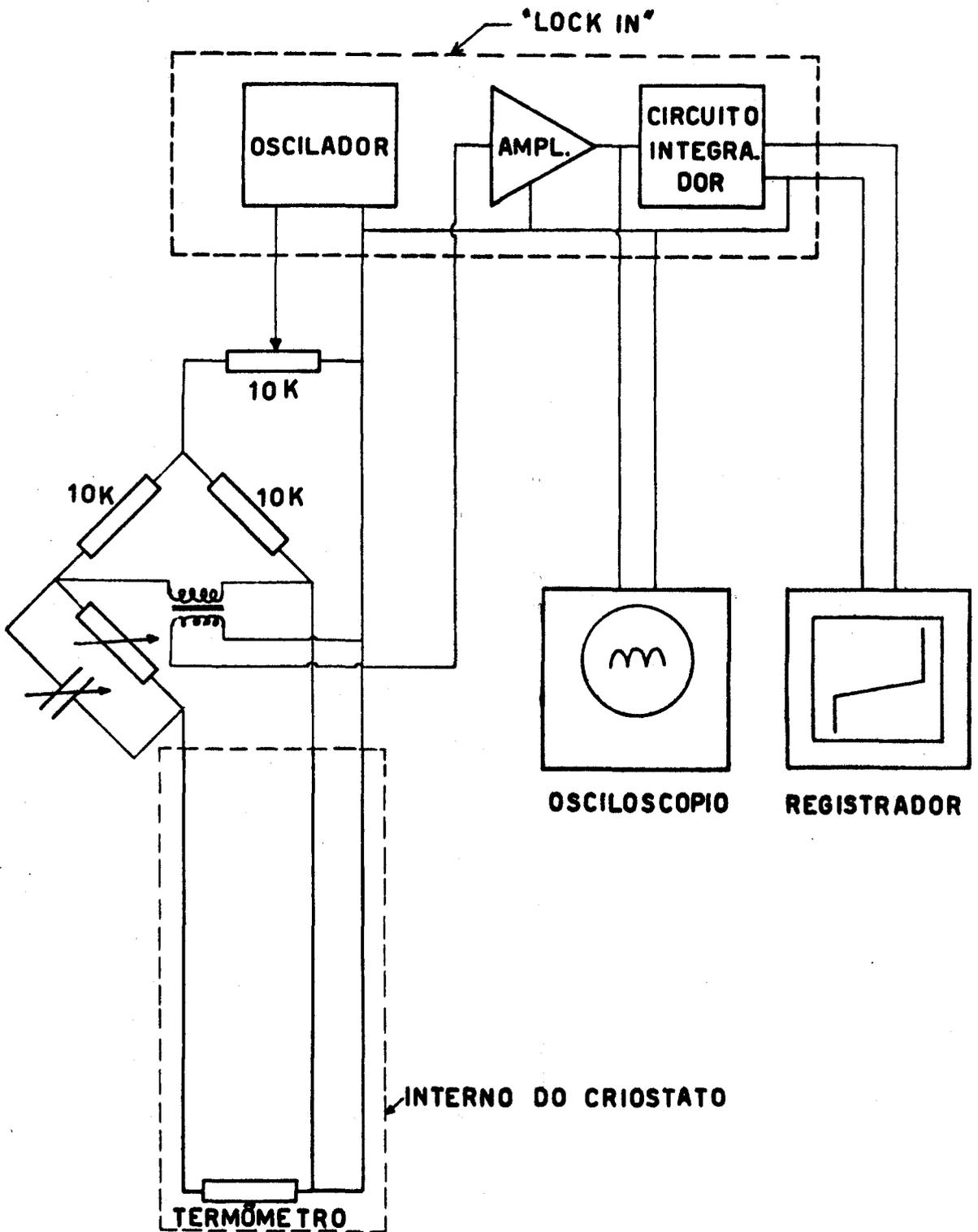


Figura 4 - Ponte para medida de resistência

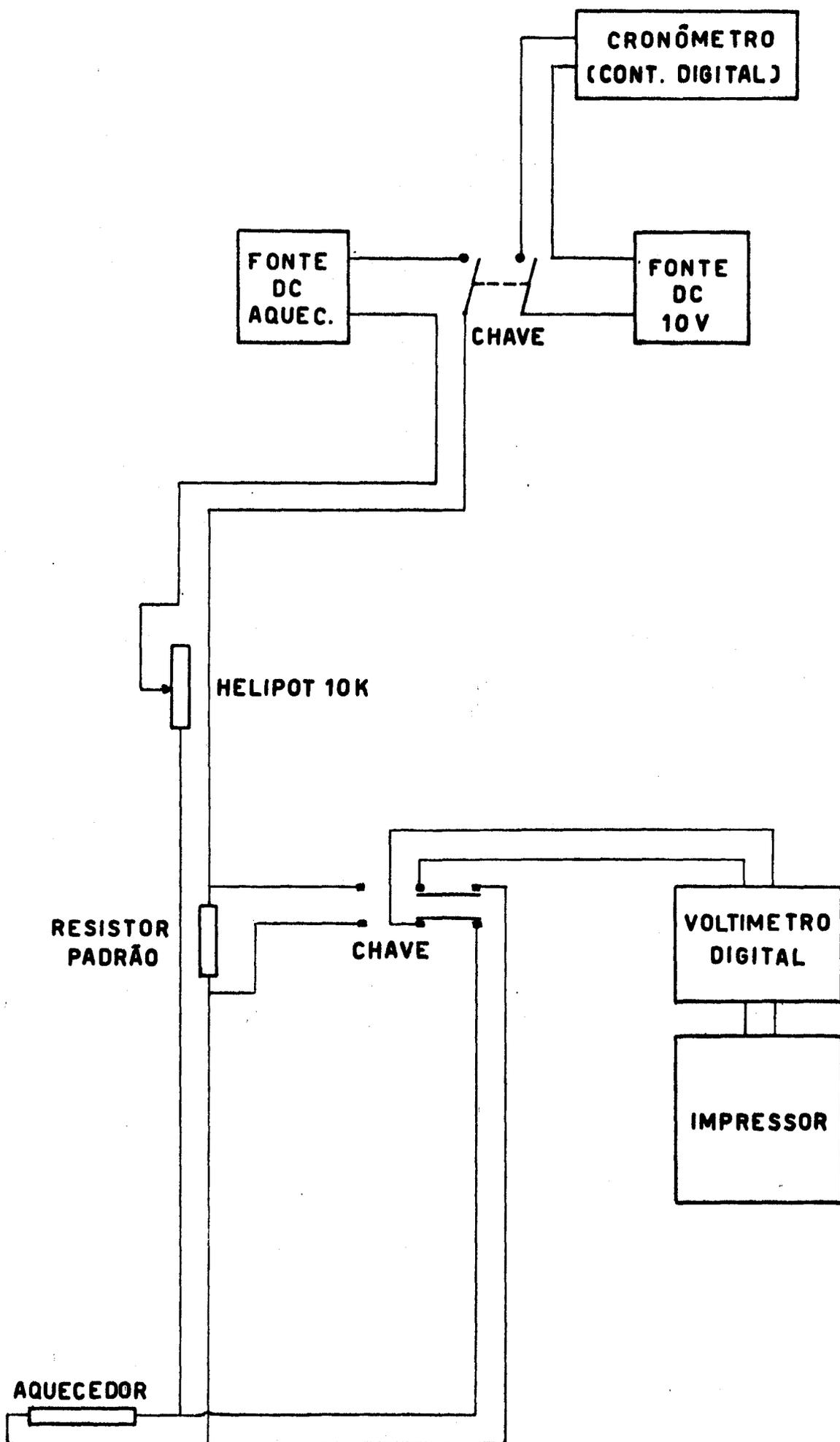


Figura 5 - Sistema para a medida de energia

III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Preparação da Amostra

Os cristais de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ são obtidos reagindo-se o NiCO_3 com HCl em cuja solução adicionamos NH_4OH em excesso, a temperatura de 60°C . A cristalização se faz por resfriamento até a temperatura ambiente. O sal é separado e a maior parte da solução é eliminada por filtração a vácuo. Em seguida o sal é seco durante aproximadamente 6 horas em um secador contendo sílica-gel. Na atmosfera do secador é mantida uma certa porcentagem de NH_3 por meio de uma reação entre $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ e NaOH .

Este sal se decompõe com facilidade a temperatura ambiente perdendo amônia. Esta perda tem que ser reduzida ao mínimo para se obter resultados reprodutíveis. A temperaturas mais baixas a estabilidade do sal aumenta e quando chegamos a 80 K não há perigo de alteração da amostra.

Uma vez seco o sal é pesado rapidamente, diretamente na caixa de amostras do calorímetro. A caixa é então fechada, sendo a vedação garantida por um anel de índio.

A experiência é então montada no "dewar" e o resfriamento com N_2 líquido iniciado imediatamente. Após algumas horas (em geral uma noite) a amostra está a 80 K e é então mantida sempre abaixo dessa temperatura até o fim das medidas. Como precaução suplementar a caixa que contém o sal é dourada para evitar a reação do amoníaco com o cobre.

Com estes cuidados foi possível obter resultados reprodutíveis; um exame do sal e da caixa no fim da experiência

não mostrou alteração.

2. Montagens do Calorímetro e dos Equipamentos

A sequência de montagem do calorímetro é nesta ordem:--

- a) Montagem da caixa de amostras em contato com o bulbo de He^3 através do suporte.
- b) Ligações elétricas do termômetro e do aquecedor de He^3 .
- c) Colocação do "shield" adiabático.
- d) Fechamento da câmara sob pressão no anel de Índio.

Os equipamentos são preparados, em seguida, obedecendo uma rotina que é:-

- a) Colocar o "dewar" de He^4 envolvendo o calorímetro.
- b) Colocar o "dewar" de N_2 externamente ao de He^4 .
- c) Testar a continuidade das ligações elétricas internas ao calorímetro.
- d) Montar e testar todos os aparelhos eletrônicos e os manômetros.

No espaço entre as paredes prateadas do "dewar" de He^4 o ar é retirado até a pressão de 0,3 mm de Hg. Dentro da câmara (espaço experimental) o ar é mantido pois não é recomendável bombar a região da amostra a temperatura ambiente. Substituímos o ar do "dewar" de He^4 por He^4 gasoso e en-

tão, para o primeiro estágio de esfriamento, colocamos N_2 líquido no "dewar" a êle destinado.

3. Esfriamento do Calorímetro de 80 K a 0,3 K

Assim que a amostra estiver a 80 K retiramos o ar residual da câmara e fazemos um teste de vazamento com o uso do "leak detector" ligado diretamente na câmara. Após o teste introduzimos He^4 em gas a pressão de 0,3 mm de Hg no interior da câmara como gas de condução. Este gas ajudará no resfriamento da amostra desde 80 K até 4 K com a transferência de He^4 líquido.

O teste de vazamento na temperatura do N_2 líquido verifica a vedação de índio da câmara, mas muitas vezes o teste indica ausência de vazamento e a experiência é perdida por causa de vazamento do He^4 superfluido a 2,18 K. Não sendo possível efetuar nenhum teste contra vazamento de He^4 superfluido o processo de esfriamento é seguido com a transferência de He^4 líquido no interior do "dewar" cobrindo todo calorímetro. O He^4 líquido é transferido de um reservatório móvel, por meio de um tubo de transferência que pode ser mantido no lugar, para transferências futuras no decorrer da experiência. As partes metálicas do calorímetro chegam a 4,2 K imediatamente e o He^3 é introduzido do cilindro reservatório para o interior do bulbo para a liquefação. Após a transferência gasta-se cerca de uma hora para a amostra atingir a temperatura do banho. É possível acompanhar o comportamento da amostra no processo de resfriamento através do registrador. Assim que a amostra entrar em equilíbrio com o banho de He^4 o gas de troca do interior da câmara é retirado bombando-se cerca de 5 horas continuamente com duas bombas de difusão, dois "cold traps" e uma bomba mecânica do "leak detector". Após este período o espectrômetro de massa do "leak detector" estará na escala 10 o que corresponde a uma vazão de He^4

menor que 10^{-7} cm³/seg.

A temperaturas abaixo de 4 K a absorção de moléculas de He⁴ nas paredes do calorímetro é considerável. No aquecimento da amostra para fins de medida do calor específico, parte da energia fornecida é desviada para desabsorção destas moléculas grudadas nas paredes da caixa de amostra introduzindo erro de medida. Retiramos todo gas a temperatura de 4 K para evitar este problema.

Não havendo mais gas de condução, o resfriamento até 0,3 K é feito através do suporte que liga o bulbo à caixa de amostras, em duas etapas. A primeira etapa consiste em resfriar o próprio banho de He⁴ através de bombeamento sobre o He⁴ líquido por meio de uma bomba do circuito de recuperação do Laboratório através de um tubo de 2 7/8". Nesta etapa atingimos a temperatura de 1,2 K ocasião em que a maior parte do He³ já está liquefeito. O ponto crítico⁹ do He³ é 3,324 K e 832,5 mm de Hg. O gas quente de He³ é condensado nas paredes frias do tubo e as primeiras gotas que caem dentro do bulbo são evaporadas para se recondensarem de novo, repetindo-se o processo até que a amostra esteja suficientemente fria e o líquido se acumula no interior do bulbo. A temperatura do calorímetro atinge a temperatura de 1,2 K e é mantida a custa de bombeamento na superfície do He⁴ líquido. A segunda etapa de resfriamento nos permite atingir a mais baixa temperatura deste calorímetro, 0,3 K, empregando o refrigerador de He³. A pressão de vapor do He³ é diminuída através de bombeamento, então a sua temperatura cai e a amostra é resfriada através do suporte. O gás de He³ retorna ao cilindro reservatório. Um manômetro é ligado neste cilindro cuja leitura nos dá a idéia da quantidade de He³ restante no bul-

bo. Como dispúnhamos de pouco He^3 , o método de resfriamento descrito foi o mais adequado. Um outro método seria usar o refrigerador de He^3 assim que uma certa quantidade de líquido fôr obtida, através de um gradiente de temperatura maior. O gradiente de temperatura entre a amostra ainda acima de 1,2 K e o refrigerador a 0,3 K sendo grande, o resfriamento seria mais rápido mas a quantidade de He^3 requerida seria muito maior.

O resfriamento de 4,2 a 0,3 K demora cerca de 12 horas para o sal de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. A 0,3 K, ocasião em que as medidas de calor específico são iniciadas, a quantidade de He^4 restante no interior do espaço experimental é desprezível, estando o ponteiro do medidor no zero da escala mais sensível, o que corresponde a uma vazão inferior a $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{seg}$.

4. Medida do Calor Específico

A medida do calor específico consiste na tomada de dados relacionados com a energia fornecida e a variação da temperatura da amostra decorrente desta energia. A energia é fornecida por uma fonte de tensão por efeito Joule no aquecedor que é um "strain gauge". A chave que liga o aquecedor comanda simultaneamente o cronômetro (contador digital) para a medida de tempo de aquecimento. A tensão sobre a resistência padrão e sobre o aquecedor é tomada alternadamente por meio de uma chave de comando manual. A energia fornecida é então

$$\Delta Q = (V_{Rp}/R_p) \cdot V_{Aq} \cdot \Delta t$$

Flutuações da ordem de 0,3 % na leitura das tensões foram observadas em algumas medidas, sobretudo aquelas de intervalo de tempo de aquecimento maior (200 seg, abaixo de 1 K). Nêstes casos tomou-se o valor médio no cálculo da energia.

A temperatura da amostra é mantida em equilíbrio com o refrigerador para evitar o fluxo de calor durante o aquecimento por condução através do suporte.

O controle da temperatura da amostra se faz por meio de ajuste da vazão do vapor de He³. A introdução de pequenas quantidades de He³ quente, retirado do cilindro reservatório pelo caminho de retorno, permite equilibrar a temperatura rapidamente se a amostra tem tendência de esfriar. Isto é também vantagem, pois aumenta a quantidade de He³ líquido. O aquecedor de He³ enrolado no bulbo é dispensável para esse fim, sendo necessário apenas para retirar todo He³ a 1,2 K, quando a temperatura da amostra é controlada pelo banho de He⁴.

Duas a três novas transferências de He^4 são necessárias durante o curso da experiência. Evitamos o aquecimento da amostra neste processo esfriando de novo a amostra aumentando a vazão de He^3 , enquanto se transfere o He^4 a 4,2 K. É necessário nesta operação que o He^4 esteja aproximadamente 15 cm acima da câmara. Após a transferência o He^4 é imediatamente resfriado e mantido a 1,2 K. Estas transferências no decorrer da experiência nos permitem tirar medidas de calor específico de 0,01 em 0,01 de grau Kelvin sem perda de continuidade desde 0,3 até 4,2 K.

A quantidade de calor a fornecer é determinada por tentativa de modo a obter o melhor aproveitamento do papel do registrador. Quando se tem alguma idéia da variação do calor específico com a temperatura, esta tarefa é facilitada. O tempo de aquecimento é otimizado para uma curva ideal no registrador que seria formada por duas verticais paralelas correspondendo a temperatura inicial estável e temperatura final estável, e interligando estas verticais, uma reta inclinada.

Quando a amostra estiver a 1,2 K após sucessivos aquecimentos de medida, o He^3 pode ser evaporado totalmente com o uso do aquecedor de He^3 . O He^3 é retirado para aumentar a constante de tempo de aquecimento da amostra para o banho ficando o suporte da amostra em série com o suporte do bulbo. O controle da temperatura é feito então pelo banho de He^4 . Enquanto se retira o He^3 uma nova transferência de He^4 pode ser feita aproveitando-se do frio do bulbo gerado no bombeamento.

De 1,2 a 4,2 K o processo de medida é idêntico. O controle da temperatura é feito através do controle de vazão do He^4 com uma válvula média e outra fina, e pelo aquecedor de fio de manganina enrolado na parede externa da câmara.

5. Calibração do Termômetro

a) Tomada de dados de pressão e resistência

A calibração do termômetro é uma operação para obter a resistência do termômetro em função da temperatura. A temperatura é medida indiretamente através da medida de pressão de vapor de He^3 ou He^4 e convertida em temperatura por meio de tabelas.

Para a faixa de 0,3 a 1,2 K medimos a pressão de vapor do He^3 por meio do manômetro eletrônico Baratron. Para a temperatura estar uniforme durante a medida é necessário que a pressão esteja estável o que é conseguido pelo controle de vazão de gas por meio da válvula de agulha.

A tomada de dados para a calibração pode ser feita tanto no esfriamento como no aquecimento. No primeiro caso o esfriamento é interrompido nos pontos de medida, portanto é um processo demorado, no segundo caso a calibração é feita junto com a própria medida de calor específico, anotando-se a pressão e a resistência nos pontos de equilíbrio de temperatura. No nosso caso além dos pontos tomados no aquecimento, incluímos alguns pontos no esfriamento. Os resultados obtidos indicam não haver diferença entre os dois processos.

A calibração de 1,2 a 4,2 K é feita no fim das medidas de calor específico. Admitimos He^4 em gas na câmara suficiente para o contato térmico (cêrca de 0,4 mm de Hg de pressão), e por meio dos manômetros de Hg e óleo medimos a pressão de vapor do He^4 (do banho) e simultaneamente na ponte de resistências medimos o valor da resistência. A estabilida-

de da temperatura é verificada por meio de um manômetro diferencial de óleo e também pelo registrador.

b) Correções na medida de pressão

A pressão de vapor do He^4 é convertida em temperatura através da escala de 1958 (ref. 10) e a de He^3 através da escala de 1962 (ref. 9) fornecidas pela National Bureau of Standards. Estas tabelas são construídas com dados de g normal e densidade do mercúrio a 0°C . Uma correção da ordem de 0,6 % para menos é necessária, devido ao g de S. Paulo e a temperatura ambiente, na leitura da altura da coluna de mercúrio do manômetro.

A maior correção na pressão ocorre abaixo de 0,6 K devida a diferença de pressão termomolecular (transpiração térmica), chegando a cerca de 50% a 0.3 K. A diferença de pressão termomolecular é provocada pela diferença de temperatura existente entre duas extremidades de um tubo onde circula um gás. O medidor de pressão fica a temperatura ambiente enquanto que o bulbo está a temperatura baixa ocorrendo a seguinte situação $\lambda \gg R$ na extremidade do tubo onde está o manômetro e $\lambda \ll R$ na extremidade fria, onde λ é o livre caminho médio e R o raio do tubo. Como resultado disso, a pressão lida no manômetro é maior que a pressão efetivamente existente no interior do bulbo, a diferença de pressão é

$$\Delta p = p_w - p_c$$

onde p_w é a pressão na parte quente e p_c a pressão na parte fria ; Δp é conhecido como diferença de pressão termomolecular.

Weber e Schmidt, em Leiden, desenvolveram uma teo

ria que relaciona p_c com p_w aplicando-a para o gas de He^4 . Estes autores verificaram que a seguinte equação é válida, com as constantes que melhor ajustam a sua curva experimental:-

$$\log(p_c/p_w) = (1/2)\log(T_c/T_w) + 0,18131 \log\{(Y_c + 0,1878)/(Y_w + 0,1878)\} + 0,41284 \log\{(Y_c + 1,8311)/(Y_w + 1,8311)\} - 0,15823 \log\{(Y_c + 4,9930)/(Y_w + 4,9930)\}$$

onde $Y = R/\lambda = (273,15/T)^{1,147} (R.p/13,42)$

p_c é a pressão na extremidade fria

p_w é a pressão na extremidade quente

T_c é a temperatura na extremidade fria

T_w é a temperatura na extremidade quente

λ é o livre caminho médio

R é o raio do tubo

Os livres caminhos médios para o He^3 e He^4 são iguais na região clássica o que implica na validade da mesma equação para os dois gases. Baseando-se nos trabalhos de Boer e Cohen¹¹; Becker, Misenta e Schmeissner¹² que mostraram ter o livre caminho médio dos He^3 e He^4 comportamento não clássico abaixo de 5 K, Roberts e Sydorjak¹³ verificaram a relação entre p_c e p_w para os dois gases e chegaram a conclusão que esta relação para o He^3 não difere dentro do erro experimental com os valores obtidos por Weber e Schmidt.

Mais recentemente Watkins, Taylor e Haubach¹⁴ obtiveram resultados que mostram não haver diferença no efeito da transpiração térmica entre o He^3 e o He^4 . Entretanto, resultados experimentais indicam pequeno desvio entre as medidas de pressão próximos do máximo da diferença de pressão termomolecular prevista pela teoria de Weber-Schmidt. Desvios

que não podem ser considerados como erro experimental foram obtidos também por Freddi e Modena¹⁵. Esta questão não está completamente resolvida ainda, não havendo uma teoria mais completa que a de Weber-Schmidt.

A tabela de pressão de vapor do He³ publicada por Sherman, Sydorjak e Roberts¹⁶ usa como correção de transpiração térmica a equação de Weber-Schmidt. Para as nossas correções usamos a mesma equação, cujos cálculos podem ser feitos numa calculadora programável da Hewlett Packard 9100 A. A fig. 6 mostra a correção efetuada.

c) Ajuste da curva de calibração

Obtidos os pares de pontos T e R é necessário uma função que ajuste estes pontos experimentais. A precisão da medida do calor específico depende sobretudo deste ajuste.

Clement e Quinnell¹⁷ partindo de uma fórmula para semicôndutor, propuseram a seguinte equação relacionando R e T:-

$$\log R + k/\log R = A + B/T$$

onde A, B e k são constantes arbitrárias a serem determinadas experimentalmente. Os resistores usados são do tipo Allen Bradley, portanto de mesma procedência que os nossos.

Verificamos que a reprodutividade da curva nas nossas experiências, após o aquecimento até 300 K não é boa, sendo inevitável nova calibração para cada experiência. A equação acima ajusta bem as nossas medidas de calibra-

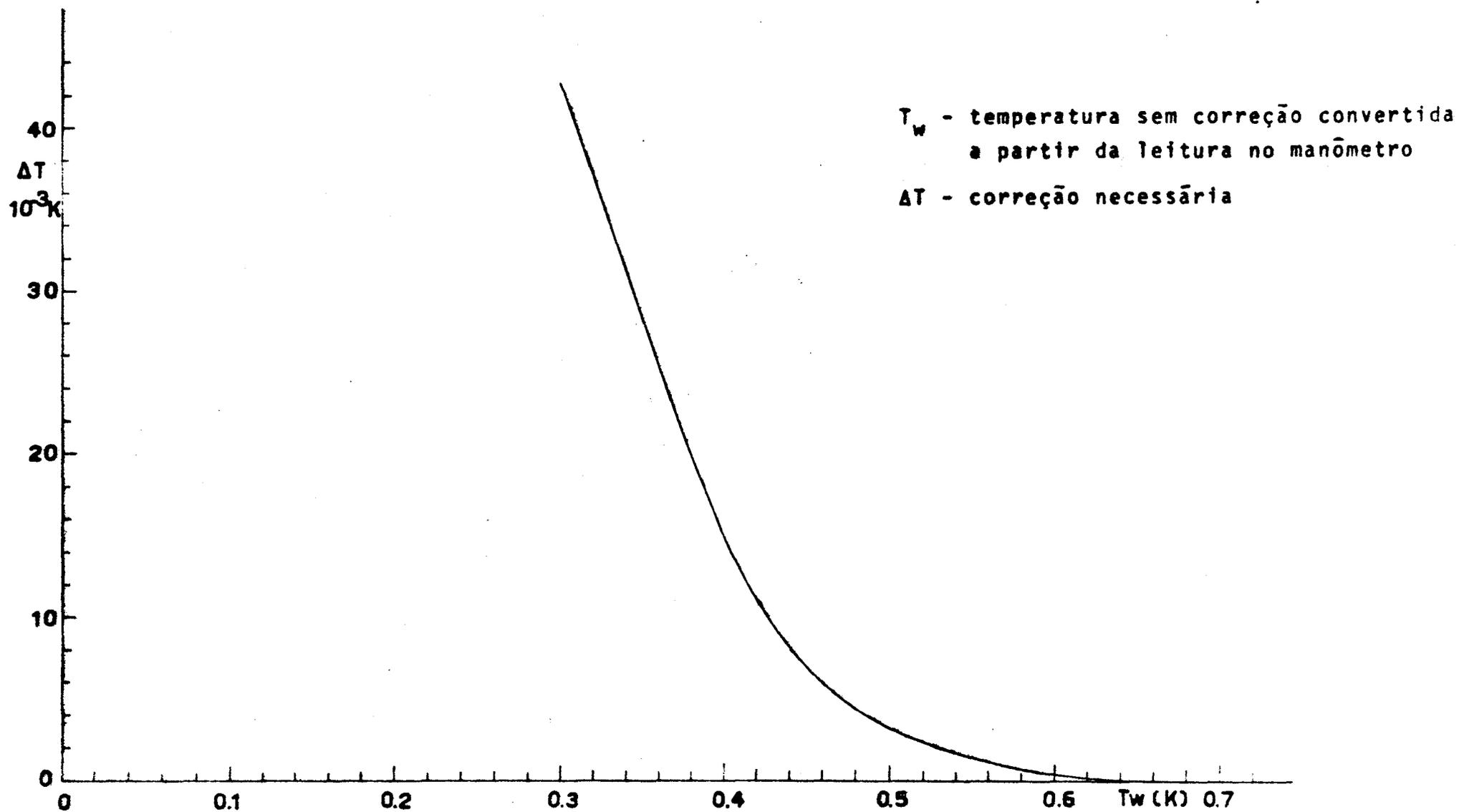


Figura 6 - Correção na temperatura devida a diferença de pressão termomolecular

ção acima de 1,2 K, mas de 0,3 até 4,2 K o emprêgo desta equação se torna impraticável para obter uma precisão razoável.

Partindo também da fórmula para semicondutor , verificamos que a seguinte fórmula semi-empírica ajusta perfeitamente a curva desde 0,3 até 4,2 K com êrro menor que 1 % em toda faixa:-

$$R = a_1 + (a_2 + a_3 T) \cdot T^{-a_5} \exp(a_4/T)$$

As constantes a_i $i = 1,5$, são calculadas num programa de "best fit" no computador IBM/360. A determinação de T dado R no cálculo do calor específico é feito por um método numérico no mesmo computador.

A figura 7 ilustra a curva obtida para a função acima.

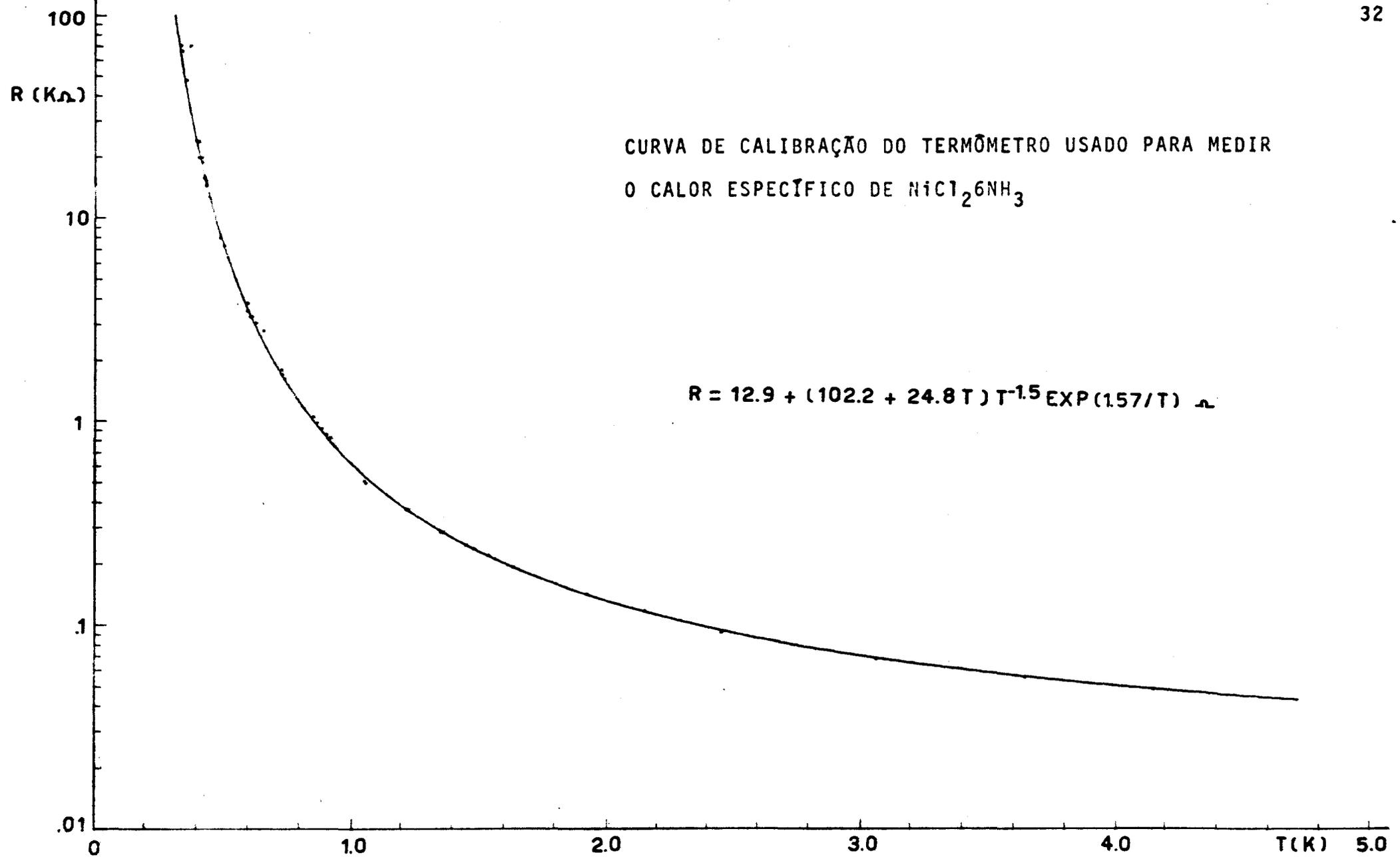


Figura 7

IV - CÁLCULO DO CALOR ESPECÍFICO

Uma curva típica obtida no registrador é apresentada na figura ao lado. Neste gráfico são anotados o valor da resistência lida no início do aquecimento ($95,3\Omega$) e a sensibilidade da ponte (2Ω corresponde ao deslocamento marcado na figura que vale 124 mm). Na mesma figura uma fita de papel da impressora do voltímetro digital é mostrada com as medidas de tensões sobre o aquecedor e sobre a resistência padrão.

O procedimento no cálculo do calor específico é o seguinte:-

a) Cálculo do incremento da temperatura da amostra ΔT

$$T_i = T (R + r l_1)$$

$$T_f = T (R - r l_2)$$

T_i é a temperatura no início do aquecimento e T_f é a temperatura no fim do aquecimento; R é a resistência lida na ponte no início do aquecimento, r a sensibilidade da ponte em Ω/mm , l_1 o deslocamento da caneta até o centro do papel ($n^\circ 50$) e l_2 o deslocamento do centro até o ponto final. A função $T(R)$ é a função obtida pelo "best fit" na calibração do termômetro. Então

$$\Delta T = T_f - T_i$$

b) Cálculo da energia absorvida pela amostra

$$\Delta Q$$

Calculamos a potência fornecida e multiplicamos pelo tempo de aquecimento, para obtermos a energia absorvida pela amostra.

$$\Delta Q = \{ (V_{Aq} \cdot V_p) / R_p \} \cdot \Delta t$$

onde V_{Aq} é a queda de tensão sobre a resistência do aquecedor

V_p é a queda de tensão sobre a resistência padrão

R_p é a resistência padrão de 109,4 Ω

Δt é o tempo de aquecimento medido no contador digital

c) Determinação do calor específico c

A capacidade térmica vale, incluindo a capacidade térmica do calorímetro vazio

$$C_t = \Delta Q / \Delta T$$

Então,

$$C_a = C_t - C_c$$

onde C_t é a capacidade térmica total, C_a a capacidade térmica da amostra e C_c a capacidade térmica do calorímetro vazio que é medido numa experiência a parte. O calor específico molar é portanto:-

$$c = C_a / \text{mol}$$

d) Cálculo da temperatura T

A temperatura em que o calor específico é medido é $T = (T_i + T_f) / 2$

A seguir apresentamos três tipos de curvas que se obtêm nas medidas de calor específico:- a amostra em equilíbrio com o refrigerador, a amostra aquecendo e a amostra esfriando.

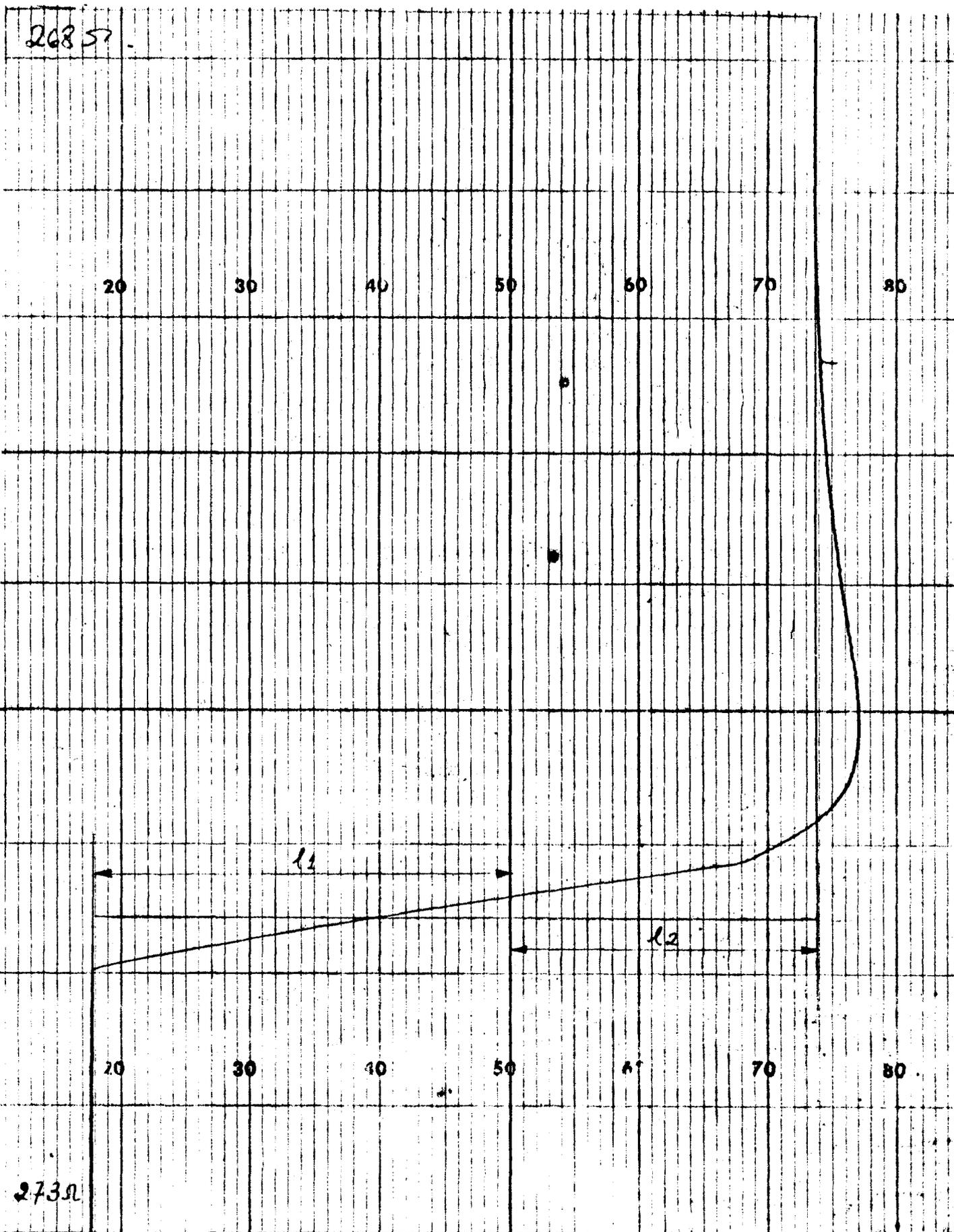


Figura 9 - A amostra está em equilíbrio com o refrigerador (retas verticais e paralelas) - condição ideal de medida.

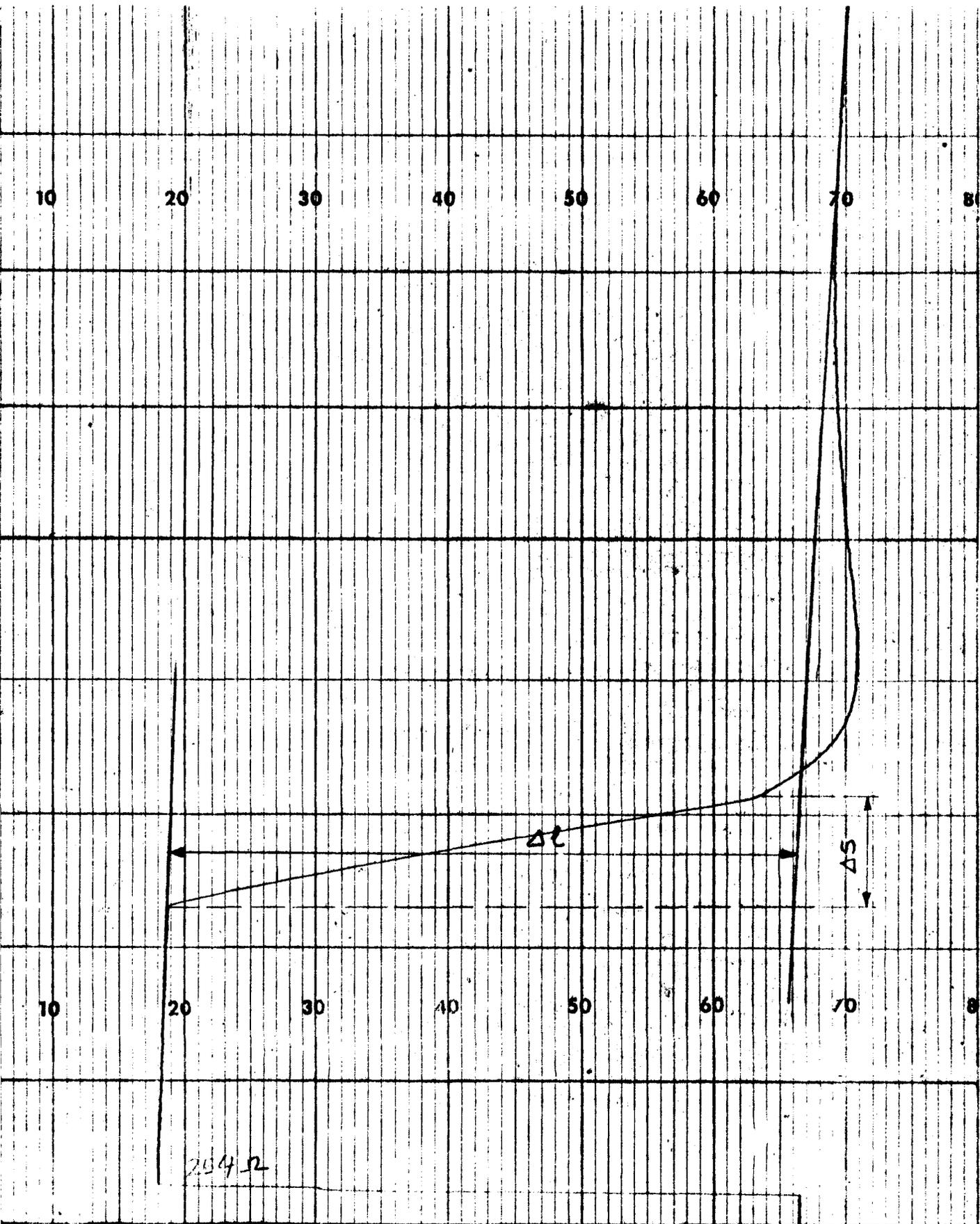


Figura 10 - A amostra está mais fria que o refrigerador (retas inclinadas para direita) - Δt deve ser tomado no meio de ΔS para correção.

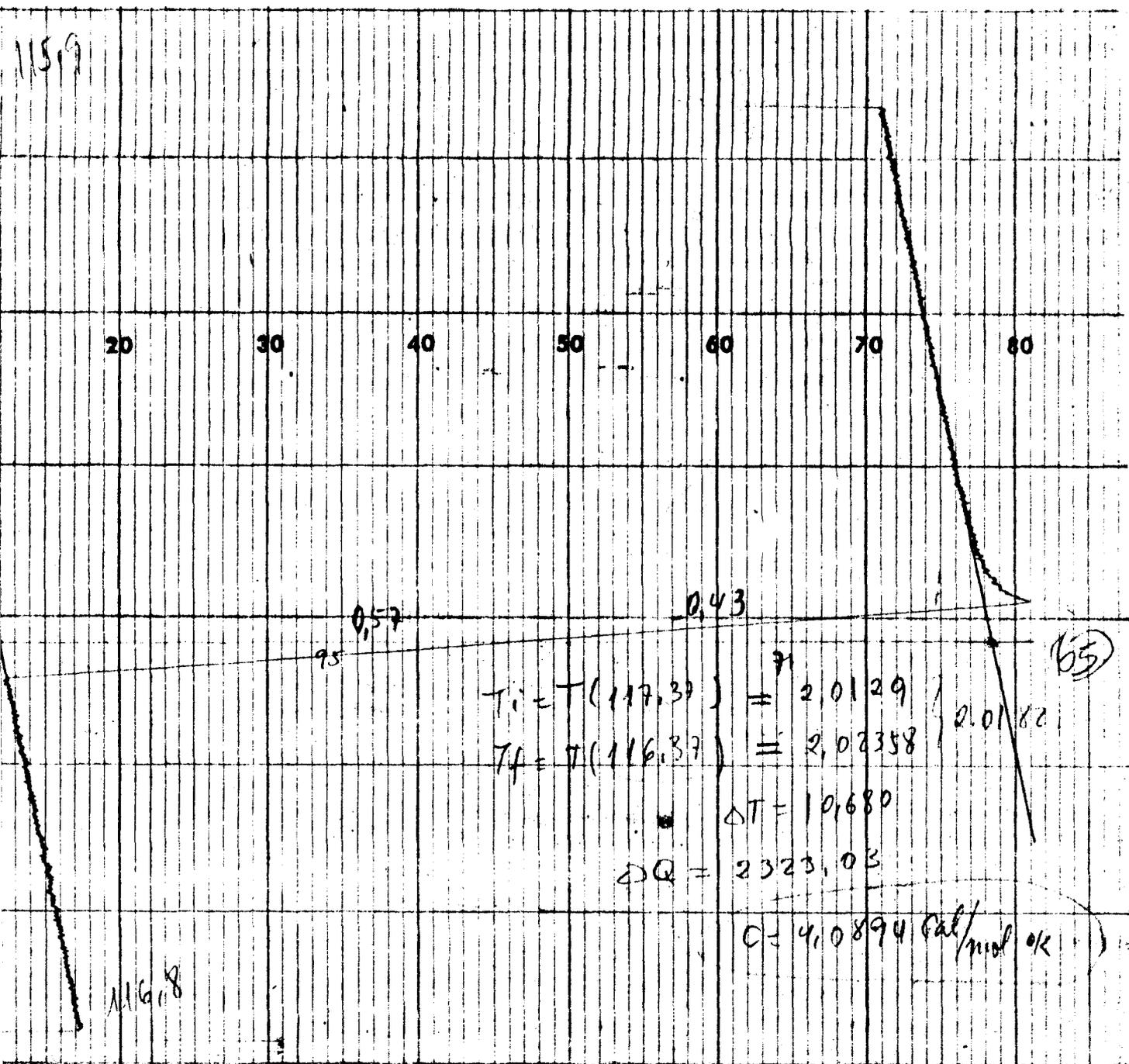


Figura 11 - A amostra está mais quente que o refrigerador (retas inclinadas para esquerda).

V - RESULTADOS DE MEDIDA DO CALOR ESPECÍFICO

Apresentaremos neste capítulo os resultados experimentais de calor específico obtido para $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{NH}_3$ e de capacidade térmica do calorímetro vazio, obtidos com a aparelhagem e técnica descritas nos capítulos anteriores.

A razão pela qual escolhemos o sal de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{NH}_3$ para a medida do calor específico é devida ao fato de existir dois trabalhos publicados apresentando medidas de calor específico do mesmo sal com resultados diferentes. O primeiro trata-se do trabalho realizado em Leiden por Kempen, Duffy, Miedema e Huiskamp¹⁸ que investigaram propriedades térmicas abaixo de 1 K de três sais hexaamoniácados de Ni (cloreto, iodeto e brometo). Para o cloreto as medidas vão desde 0,08 até 1,6 K com a curva de calor específico apresentando um máximo pronunciado a 1,45 K e 1,02 K. O segundo trabalho é de Ukei e Kanda¹⁹ que mediram o calor específico de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{NH}_3$ e $\text{NiBr}_2\cdot 6\text{NH}_3$ de 1,1 a 4,0 K. Ukei e Kanda obtiveram também um pico a 1,5 K, entretanto, os valores de calor específico estão cerca de 25% mais baixos que os de Kempen et al e não há indicação de uma anomalia a 1,0 K.

A intenção do nosso trabalho consiste em esclarecer este fato para um estudo que está sendo feito neste Laboratório sobre transições magnéticas. Os nossos resultados estão de acordo com o resultado de Kempen et al com picos de calor específico em 1,05 K e 1,50 K. (fig. 12).

A capacidade térmica do calorímetro vazio, medido nas mesmas condições de montagem de medida normal, apre

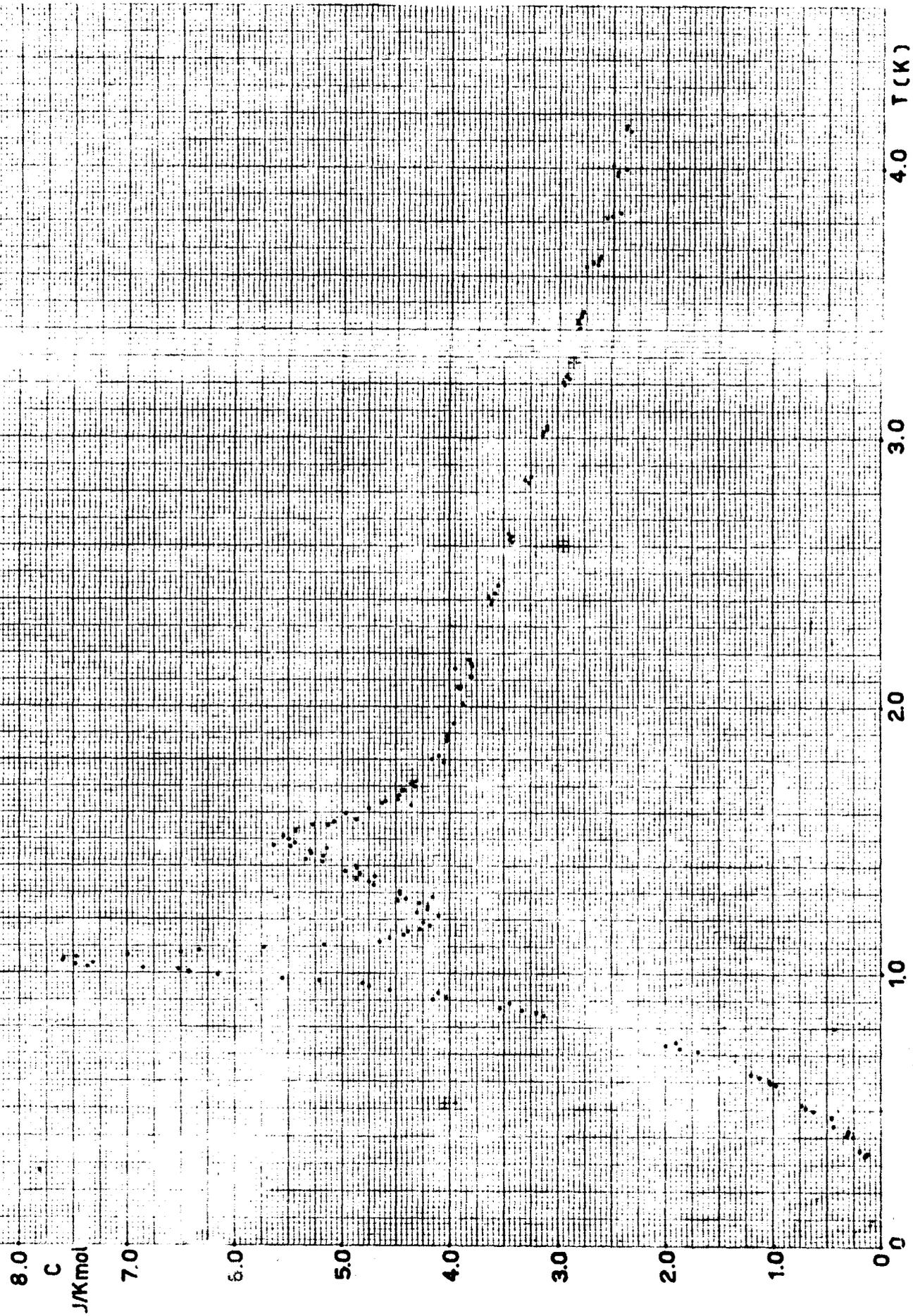


Figura 12 - Calor específico molar de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

senta a curva típica da capacidade térmica de um metal. O ajuste da curva é possível por uma função do tipo

$$C = \alpha T + \beta T^3$$

que é a fórmula válida para um metal. O resultado surpreendente é que o α obtido por meio de ajuste de curva coincide com o valor de α do cobre da ref. 8, o cobre é o material predominante da caixa de amostras mas não é um material de pureza elevada.

Na figura 13 podemos ver a curva da capacidade térmica do calorímetro. Esta curva pode ser descrita por

$$C = 0,945 \cdot 10^{-3} T + 0,987 \cdot 10^{-4} T^3 \quad \text{J/K}$$

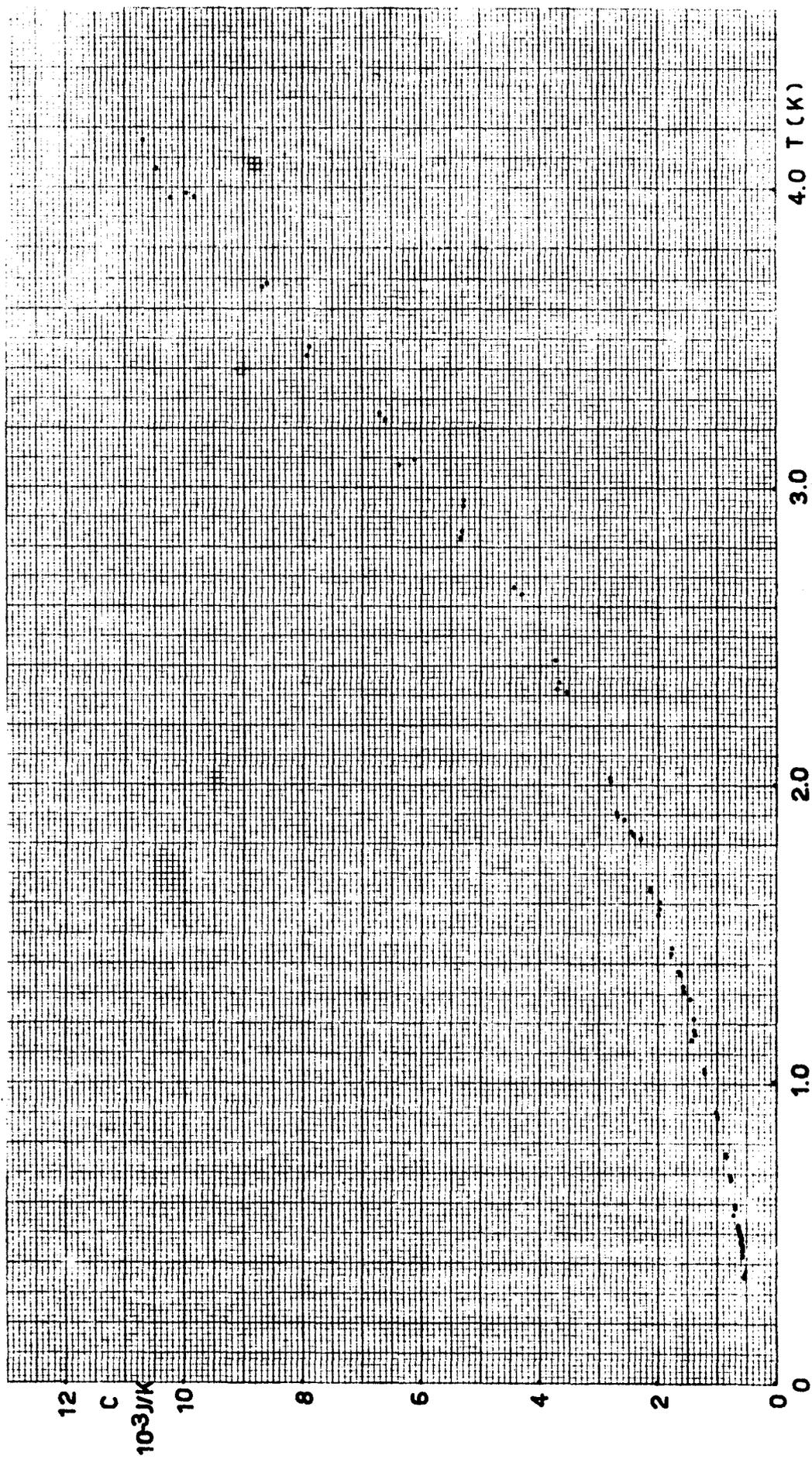


Figura 13 - Capacidade calorífica do calorímetro vazio

VI - PRECISÃO DAS MEDIDAS

A determinação do erro na medida do calor específico é uma tarefa difícil, sobretudo por causa de erros sistemáticos que afetam a medida, cuja determinação exata não é possível. Em geral 20% erro global na medida do calor específico não é maior que 5 % a 10 K, 2 % a 15 K, 1 % a 20 K e 0,2 % entre 40 e 250 K.

Com o intuito de determinar os erros sistemáticos de um laboratório para outro, a capacidade calorífica de uma mesma amostra de ácido benzóico, fornecida pela NBS, foi determinada em diversos laboratórios obtendo resultados que estão dentro do erro acima, exceto para a temperatura de 10 K onde o erro foi maior que 5 %. Vemos portanto que a medida que abaxamos a temperatura o erro se torna maior - isto se deve sobretudo a entrada de calor que se torna problemática a medida que abaxamos a temperatura.

É possível conhecer parte do erro que afeta as nossas medidas, introduzido pelos medidores usados. Neste caso o erro do calor específico é devido ao erro de medida de energia, acrêscimo de temperatura e massa da amostra.

A energia é obtida a partir das medidas de tensão sobre o aquecedor e sobre a resistência padrão, do valor da resistência padrão e de tempo. O erro na medida de tensão é da ordem de $2.10^{-3} \%$, na resistência $5.10^{-2} \%$ e no tempo $2.10^{-2} \%$.

O acrêscimo de temperatura é a maior fonte de erro e depende da curva obtida no registrador. A leitura

nos manômetros de óleo e Hg pode dar erro da ordem de 10^{-3} K a 1,2 K mas a própria tabela de pressão de He⁴ (ref. 10) tem um erro de $2 \cdot 10^{-3}$ K. Na região do He³, de 1,2 a 0,4 K os medidores usados introduzem erro menor que $2 \cdot 10^{-3}$ K e a 0,3K o erro é 10^{-2} podendo ser melhorada substituindo-se a cabeça de pressão do medidor eletrônico de pressão Baratron. O erro no acréscimo de temperatura pode ser melhorado com alguns cuidados durante a tomada de dados. Esse erro se comete na determinação de Δl sobre o gráfico obtido no registrador. Este gráfico apresenta imperfeições que dificultam a determinação de Δl se a amostra não está em equilíbrio com o refrigerador. Nas medidas efetuadas conseguimos erro menor que 1 % em toda faixa de medida.

A massa da amostra pode ser conhecida com precisão de 10^{-5} % numa balança que mede 10^{-6} gramas. Entretanto a perda de NH₃ do sal de NiCl₂·6NH₃ pode dar erro superior ao erro de medida da massa do sal. Com os cuidados tomados durante a manipulação do sal a perda de amônia é reduzida, sua contribuição na estimativa do erro global é desprezível.

Podemos dizer que o erro introduzido pelos medidores usados é da ordem de 1 % em face a esses dados.

VII - CONCLUSÃO

O calorímetro construído para operar de 0,3 a 4,2 K pode medir com sucesso tôdas as amostras em estudo nêste Laboratório. Antes da introdução do refrigerador de He³ o calor específico de Ni(NO₃)₂6NH₃ foi medido por Becerra²¹ encontrando um pico de transição antiferromagnética previsto nas medidas de susceptibilidade magnética feitas nêste Laboratório anteriormente²².

A nossa contribuição para o estudo de sais paramagnéticos é apresentada nêste trabalho com as medidas de calor específico de NiCl₂6NH₃. Do resultado destas medidas podemos tirar algumas informações. Podemos afirmar que êste sal apresenta dois picos de calor específico entre 0,3 e 4,2 K exatamente como foi obtido por Kempen et al. Eles estudaram o comportamento de halogenetos de Ni hexaamoniacados¹⁸ mas não completaram o estudo do cloreto, referindo-se a não concordância do seu resultado com o de Ukei e Kanda¹⁹ que obtiveram apenas um pico do tipo λ . Sugeriram que a presença do outro pico é devida a inhomogeneidade da amostra devida a instabilidade química do sal, sendo possível obter duas temperaturas de transição se parte da amostra perde amônia. Com os nossos cuidados tomados durante a preparação da amostra e as várias corridas que fizemos com amostras preparadas em ocasiões diferentes, a ocorrência desta possibilidade é mínima. Por outro lado, existe outro fato que é a concordância dos resultados com a diferença de técnica de medida. Kempen et al usaram a técnica descrita na ref. 23, onde o calor es-

pecífico é obtido indiretamente pela observação da velocidade de esfriamento da amostra. Vemos desta forma uma boa perspectiva no estudo de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ que pode ser continuado por nós.

De posse desta técnica de medida de calor específico, podemos estender nossas medidas para outros sólidos, sempre que as informações da medida de calor específico forem valiosas.

Finalmente, podemos prosseguir a implantação da técnica de medida de calor específico, estando já programado as medidas de calor específico com campo magnético e a extensão da faixa de temperatura abaixo de 0,3 K e acima de 4,2 K.

REFERÊNCIAS

1. J.P.Mc Cullough, D.W.Scott Experimental Thermodynamics, Butterworths Scientific Publications (1968)
2. S.Flugge Handbuch der Physik, Low Temperature Physics I, vol. XIV (1956)
3. F.E.Hoare, L.C.Jackson, N.Kurti Experimental Cryophysics
4. K.Mendelssohn Progress in Cryogenics vol. I (1959)
5. D.Probert Nature 201, 283 (1964)
6. R.J.Kolouch, R.G.Brown J.Appl.Phys. 39, 3999 (1968)
7. C.Anderson, W.Reese, J.C.Wheatley Rev.Sci.Instr. 34, 1386 (1963)
8. M.Dixon, F.E.Hoare, T.M.Holden, D.E.Moody Proc.Roy.Soc. A(GB) 285, 561 (1965)
9. R.H.Sherman, S.G.Sydoriak, T.R.Roberts The 1962 He³ Scale of Temperatures IV Tables J.Res.Natl.Bur.Std. 68A, 579 (1964)
10. H.van Dijk, M.Durieux, J.R.Clement, J.K.Logan The 1958 He⁴ Scale of Temperatures NBS Monograph 10 J.Res.Natl.Bur.Std. 64A (1960)
11. J.de Boer, E.G.D.Cohen Physica 17, 993 (1951)
12. Becker, Misenta, Schmeissner Z.Physik 137, 126 (1954)
13. T.R.Roberts, S.G.Sydoriak Phys.Rev. 102, 304 (1956)

14. R.A.Watkins, W.L.Taylor, W.J.Haubach J.Chem.Phys. 46, 1007
(1967)
15. A.Freddi, I.Modena Cryogenics 18 (fev./1968)
16. S.G.Sydoriak, R.H.Sherman J.Res.Natl.Bur.Std. 68A, 547
(1964)
17. J.R.Clement, E.H.Quinnell Rev.Sci.Instr. 23, 213 (1952)
18. H.van Kempen, W.T.Duffy, A.R.Miedema, W.J.Huiskamp Physica
30, 1131 (1951)
19. K.Ukei, E.Kanda J.Phys.Soc.Japan 16, 2061 (1961)
20. J.W.Stout pag. 259 da ref. 1
21. C.C.Becerra Tese de Mestrado apresentada ao I.F. da U.S.P.
22. N.F.Oliveira Jr. Tese de Livre Docência apresentada a
F.F.C.L.U.S.P.
23. T.Haseda, A.R.Miedema Physica 27, 1102 (1961)