

"UM MÉTODO DE MEDIDA DA EXPANSÃO TÉRMICA VOLUMÉTRICA DIFERENCIAL PARA AMOSTRAS CRISTALINAS DE DIMENSÕES REDUZIDAS*"

KLEMENSAS RIMGAUDAS JURAITIS^a
WALTER SANO^b
JOÃO BAPTISTA DOMICIANO^a
CLEMÊNIO TEODORO DOTTO^a
EDUARDO DI MAURO^a

RESUMO

A técnica utilizada se baseia no trabalho de Thomas e col., na qual introduzimos algumas modificações devido às características especiais da amostra. Foi testado na determinação da transição de fase estrutural do cristal de Cloreto de Níquel Dihidratado. As principais características deste cristal são tamanho reduzido, higroscópico e mecanicamente frágeis. Os valores experimentais obtidos concordam com os valores calculados teoricamente a partir dos dados estruturais de Raio-X, e o método é sensível a 1% de variação de volume.

PALAVRAS-CHAVE: *Expansão Volumétrica Diferencial; Cloreto de Níquel Dihidratado; Transição de Fase Estrutural.*

1 - INTRODUÇÃO

Existem vários métodos absolutos GRAHAM et alii¹ para medir a expansividade linear dos sólidos: Análise de Difração de Raios-X, Franjas de Interferência da Luz, Variação da Capacitância Elétrica, etc. e também, pelo Método de Dilatação Térmica Diferencial. Este método utiliza um líquido onde a amostra é mergulhada, de modo que a dilatação da amostra se obtém através da medida das dilatações da amostra mais o líquido e subtraindo-se a dilatação do líquido. Embora o processo seja muito simples, exige uma escolha cuidadosa da substância utilizada como referência. A grande vantagem desse método reside no fato dele permitir a medida da expansão volumétrica total e não necessitar do conhecimento da forma geométrica da amostra e tanto pode ser utilizado um cristal único como vários deles, que o resultado final será o mesmo. O método experimental empregado no presente trabalho baseou-se no trabalho de THOMAS et alii², com ligeiras modificações.

O cristal em estudo, Cloreto de Níquel Dihidratado (NiCl₂.2H₂O), apresenta como características peculiares de que as amostras obtidas são de dimensões reduzidas (alguns microgramas), extremamente higroscópicas e muito frágeis a tração e compressão mecânicas. Dessa maneira o Método de Dilatação Térmica Diferencial é a escolha mais viável dentre os citados por ser o método mais simples que mantém inalterado o estado dos cristais durante as medidas. Com este processo obtivemos a curva de dilatação térmica volumétrica e caracterizamos a região de transição de Fase Estrutural.

Para tanto, utilizamo-nos de vários cristais com um volume suficiente para obter uma boa precisão da variação volumétrica e testamos vários líquidos de referência até chegarmos a conclusão de que o álcool isopropílico é o que dá o melhor resultado.

Informações sobre a preparação dos cristais podem ser encontradas na tese de JURAITIS³, e sobre a sua estrutura cristalina no trabalho de MOROSIN⁴.

2 - MÉTODO EXPERIMENTAL

O método se baseia na obtenção da expansividade volumétrica em relação à temperatura. Seja

$$\beta(T) = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (1)$$

visto que, para um sistema (líquido + cristal), o volume total é dado por $V = V_l + V_c$, uma pequena variação na temperatura do sistema implica numa variação do volume, ou seja:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{dV_l}{dT} + \frac{dV_c}{dT}$$

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

a. Departamento de Física — CCE/Universidade Estadual de Londrina.

b. Instituto de Física — Universidade de São Paulo

* Agradecemos as valiosas sugestões de J.A. Ochi, A. Mizukami, K. Watari e J.C. Sartorelli do IFUSP e o suporte financeiro do CNPq, CAPES e a CPG/Universidade Estadual de Londrina.

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{V} \frac{dV_1}{dT} + \frac{dV_c}{dT}$$

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{V_1}{V} \left(\frac{1}{V_1} \frac{dV_1}{dT} \right) + \frac{V_c}{V} \left(\frac{1}{V_c} \frac{dV_c}{dT} \right)$$

resultando, então, numa relação entre as expansividades:

$$\beta = \frac{V_1}{V} \beta_1 + \frac{V_c}{V} \beta_c \quad (2)$$

Assim sendo, o coeficiente de expansão térmica do cristal será dado pela seguinte relação:

$$\beta_c = \frac{V}{V_c} \beta - \frac{V_1}{V_c} \beta_1$$

$$\beta_c = \frac{1}{V_c} (V\beta - V_1\beta_1)$$

$$\beta_c = \frac{1}{V_c} \left(\frac{dV}{dT} - \frac{dV_1}{dT} \right)$$

e, dessa forma, obtemos a expressão operacional:

$$\beta_c = \frac{1}{V_c} \frac{d}{dT} (V - V_1) \quad (3)$$

Se medirmos a variação do volume do sistema (líquido + cristal) e a variação do volume do líquido em função da temperatura, podemos encontrar o coeficiente de expansão térmica do cristal.

Na montagem experimental utilizamos um porta-amostras de quartzo de volume aferido ligado a um tubo capilar também aferido. A união entre eles é feita por uma junta de latão de modo a formar um corpo único, como se pode ver na figura 1.

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

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

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

A variação da temperatura da amostra é acompanhada através de um registrador potenciométrico que, além de permitir a leitura da temperatura, fornece a indicação do processo quasi-estático. O Termopar tem por referência o gelo fundente.

Para aquecer ou resfriar o sistema porta-amostras, utilizamos um "dewar" parcialmente preenchido com nitrogênio líquido. A temperatura adequada foi obtida aproximando-se ou afastando-se o sistema da superfície do nitrogênio líquido. O sistema entra em equilíbrio em cerca de 15 minutos. Como o sistema é sensível a vibrações, fixamos o tubo porta-amostras num suporte e movemos o "dewar" para cima ou para baixo através de um macaco de precisão. O desenho esquemático da montagem experimental pode ser visto na figura 2.

O gradiente de temperatura ao longo do eixo vertical que passa pelo centro do "dewar", considerando-se desde a superfície do nitrogênio líquido até o gargalo do mesmo, mostrou-se linear em quase toda a sua extensão, como pode ser observado no gráfico da figura 3. A taxa de evaporação do nitrogênio líquido também foi determinada durante um tempo equivalente ao da experiência, resultando ser suficientemente lenta, de forma a não influir no equilíbrio térmico do sistema porta-amostras, como se pode observar no gráfico da figura 4. O resfriamento do sistema porta-amostras ocorre de uma maneira gradual, acompanhando o gradiente de temperaturas ao longo do eixo vertical do "dewar". A obtenção de temperaturas quasi-estáveis foi conseguido movendo-se o sistema porta-amostras ao longo do eixo vertical e aguardando o equilíbrio térmico do sistema em cada uma das posições próximas e sucessivas.

No processo de resfriamento não surgem problemas com correntes de convecção, que provocam o aparecimento de bolhas no líquido. No processo de aquecimento, entretanto, elas podem aparecer e para evitá-las o aquecimento deve ser bastante lento.

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

- (i) O líquido deve ter baixo ponto de solidificação, de maneira que possa cobrir a maior faixa possível de temperaturas. No caso, deve abranger a região de transição de fase, ou seja entre 200 e 220 graus absolutos K.
- (ii) O líquido deve ter uma pressão de vapor suficientemente baixa, para que a evaporação possa ser controlada e não interfira em demasia na obtenção das medidas.
- (iii) O líquido deve ser inerte em relação à composição química do cristal; não deve alterar as suas propriedades físicas, e não deve dissolver a amostra.

O líquido de referência escolhido foi o álcool isopropílico, por satisfazer as condições acima descritas. O único

controle necessário deste líquido foi o da evaporação.

Considerando-se que o contacto do líquido com o ar se dá na extremidade superior do tubo capilar e que, portanto, a sua temperatura nesta região é a ambiente, podemos constatar que sua taxa de evaporação será constante ao longo do tempo, como se pode observar no gráfico da figura 5. A taxa de evaporação foi medida com base na variação da altura do menisco em relação ao tempo.

A escolha do tubo capilar baseou-se nas seguintes condições: (i) O diâmetro fosse o menor possível, sem que a tensão superficial do líquido interferisse demasiadamente na obtenção das medidas; (ii) Que as irregularidades do seu diâmetro estivessem dentro das flutuações do erro experimental. O tubo capilar escolhido foi de 50cm de comprimento por 1.8mm de diâmetro, O menisco apresentou uma superfície aproximadamente esférica, com um raio de 1mm. O tubo de quartzo que serviu de porta-amostras, tinha as seguintes medidas: 25cm de comprimento por 4mm de diâmetro interno.

3 - OBTENÇÃO DOS DADOS

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

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

A principal fonte de erros nessas medidas é a flutuação das condições de pressão e temperatura do ambiente, as quais influem diretamente na evaporação do líquido de referência.

A evaporação do líquido de referência na coluna capilar é levemente alterada pela condução térmica do próprio líquido e pelas correntes de convecção que aparecem durante o aquecimento. A curva da temperatura em função do tempo, obtida através do registrador potenciométrico, apresenta a forma esperada, da lei de resfriamento ou aquecimento de Newton:

$$dT/dt = -k(T - T_f)$$

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

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

onde, T_0 é a temperatura inicial, T_f é a temperatura final, t é o tempo de resfriamento ou aquecimento de T_0 à T_f e k é uma constante proporcionalidade que depende da geometria e da natureza do sistema porta-amostras.

Os gráficos da figura 6, mostram as curvas de resfriamento, onde estão anotados os valores de T_0 , T_f e t , que, associados à medida h do capilar, fornecem os dados neces-

sários para a obtenção da curva dilatométrica.

Tomando-se os dados de uma curva específica e fazendo-se o ajuste dos mesmos para a lei acima citada, verificamos uma boa concordância. A curva experimental e a curva ajustada podem ser vistas no gráfico da figura 7.

Para se calcular a dilatação a partir dos pontos experimentais devemos primeiro descontar a evaporação. Feito isto, obtemos a curva de dilatação do líquido de referência em relação à temperatura. Pode-se observar no gráfico da figura 8 a curva de dilatação volumétrica do líquido de referência, com e sem o desconto da evaporação. Os pontos experimentais são ajustados numericamente através de uma regressão

No gráfico da figura 9, podemos observar a curva de dilatação em condições semelhantes para o sistema (líquido de referência mais cristal). Fazendo-se o desconto devido à dilatação, do líquido obtemos a variação volumétrica devida ao cristal:

$$V_c = V - V_l$$

A curva obtida a partir desses dados está no gráfico da figura 10. Essa curva mostra a variação da altura do capilar, mas, como conhecemos a secção reta do mesmo, podemos calcular a variação volumétrica do cristal.

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

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

Foram utilizados 1,048g de amostra cristalina em pó de Cloreto Níquel Dihidratado, correspondendo a um volume de 0.400cm^3 à temperatura ambiente. Este valor foi obtido a partir dos dados da densidade ($d = 2.622(2)\text{g/cm}^3$) fornecida por MOROSIN⁴.

Baseando-se nos dados de Raios X (MOROSIN⁴, e BONGAARTS et alii⁵) calculamos a variação de volume que deve ocorrer durante a transição de fase estrutural, a partir dos parâmetros de rede,

$$a = 6.9093 \text{ \AA}, b = 6.8858 \text{ \AA}, c = 8.298 \text{ \AA}, \beta = 92.246^\circ$$

para uma cela unitária de 4 unidades fórmula, acima da transição, e

$$a' = 11.21(2) \text{ \AA}, b' = 6.90(1) \text{ \AA}, c' = 13.86(2) \text{ \AA}, \beta' = 127.4(1)^\circ$$

para cela unitária de 8 unidades fórmula, abaixo da transição, que foi a seguinte:

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

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

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

o que mostra uma ótima concordância com o valor esperado. Vale notar que este valor representa uma variação de pouco mais que 1% do volume total da amostra o que atesta a sensibilidade deste método.

5 - CONCLUSÃO

Podemos ver também pelo gráfico da figura 10, que a transição ocorre por volta de 200K no resfriamento e 220K no aquecimento, concordando com os nossos resultados anteriores de Ressonância Paramagnética Eletrônica (JURAITIS et alii⁶), bem como com os dados de Calor Específico (JURAITIS³), evidenciando a existência da histerese térmica. A alteração brusca de volume na temperatura de transição confirma que realmente a transição de fase é estrutural.

A concordância da variação volumétrica teórica obtida por nós a partir dos dados experimentais de raios-X de MOROSIN⁴ e de BONGAARTS et alii⁵, com a variação volumétrica experimental está dentro do erro experimental o que justifica plenamente a viabilidade deste método para medidas de variação de volume de 1%.

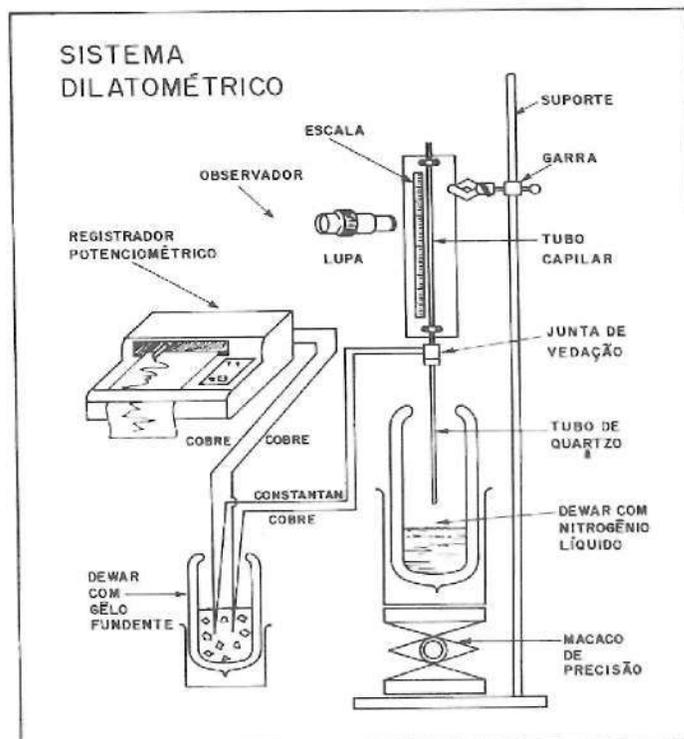


FIGURA 02 – Desenho esquemático da montagem experimental do sistema dilatométrico

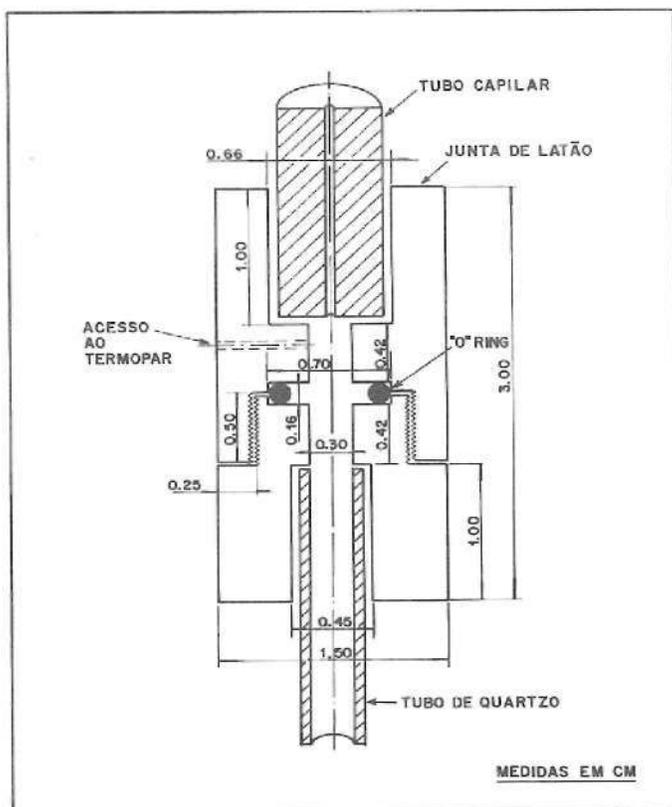


FIGURA 01 – Desenho esquemático da junta de vedação entre o tubo porta-amostras e o tubo capilar do sistema dilatométrico.

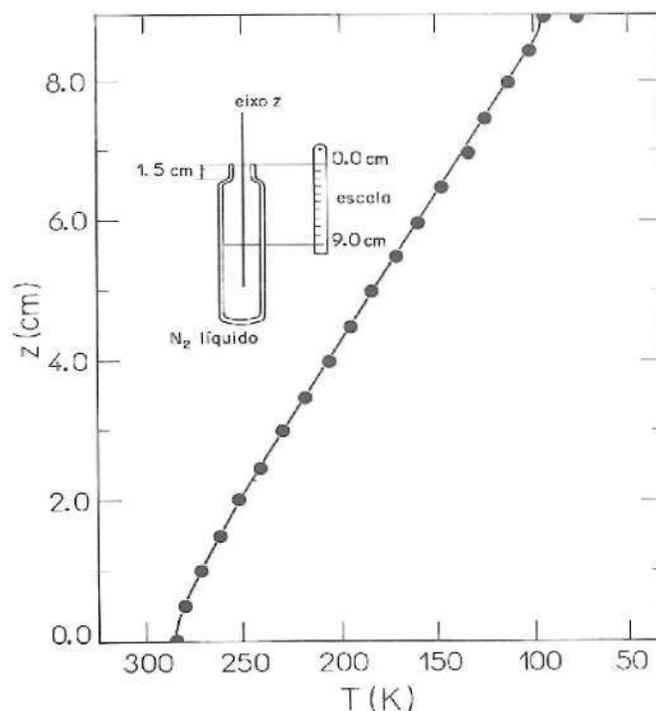


FIGURA 03 – Gráfico do gradiente de temperaturas ao longo do eixo de um Dewar aberto, parcialmente preenchido com nitrogênio líquido

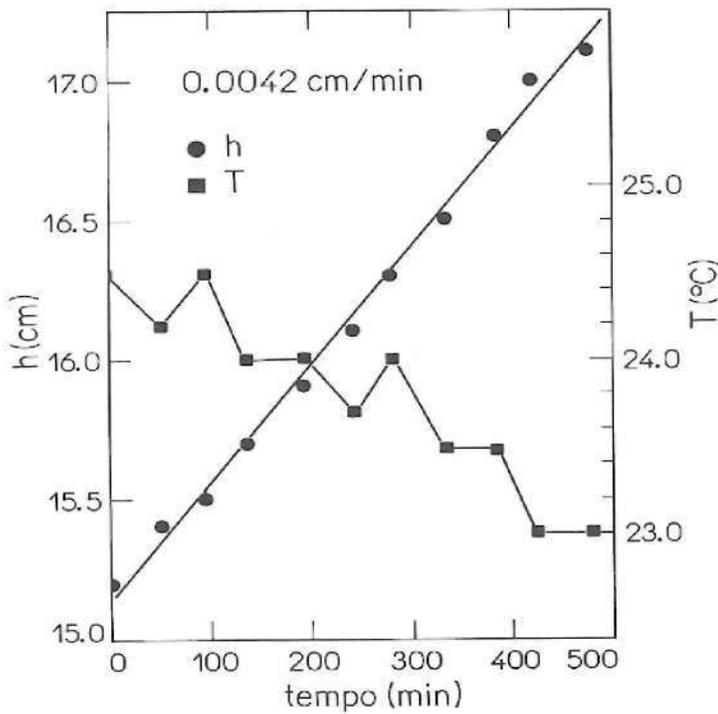


FIGURA 04 – Gráfico da taxa de evaporação do nitrogênio líquido no dewar aberto e a variação da temperatura ambiente

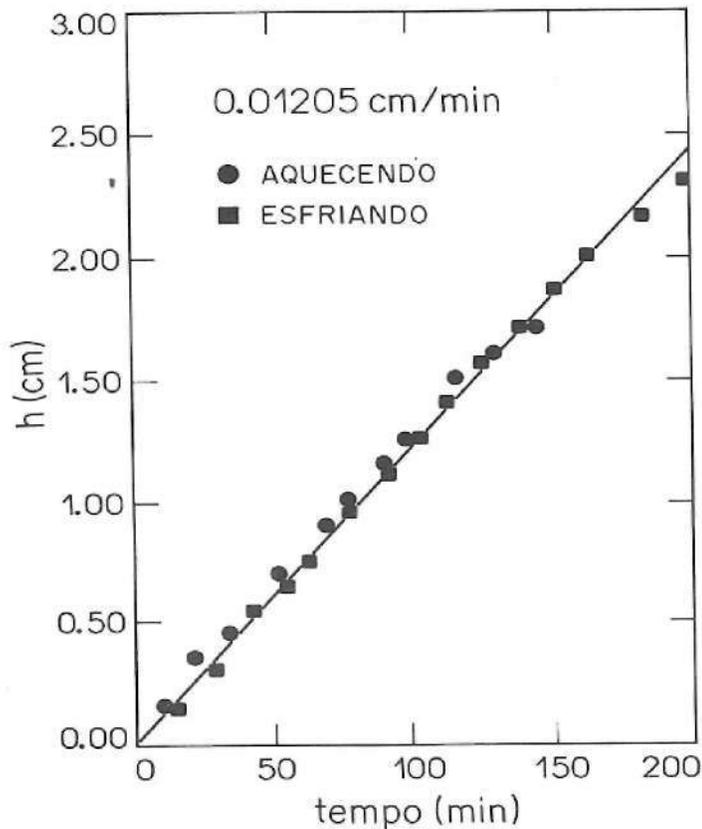


FIGURA 05 – Gráfico da taxa de evaporação do álcool isopropílico no tubo capilar

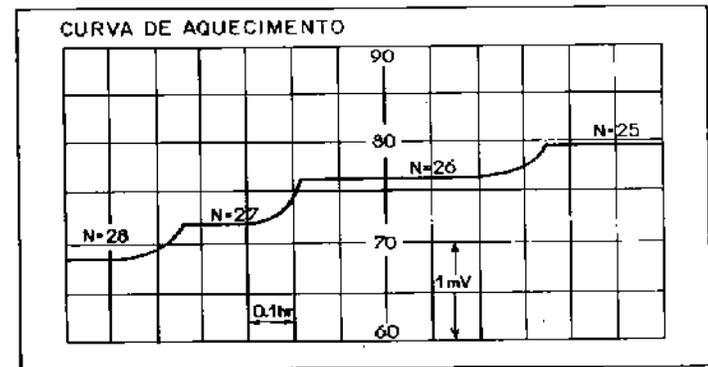
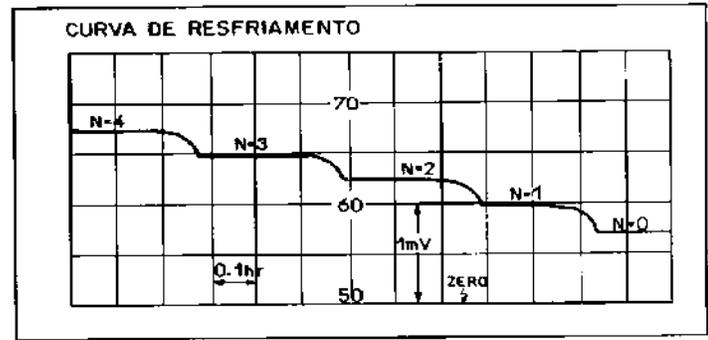


FIGURA 06 – Um exemplo das curvas de resfriamento e de aquecimento obtidas no registrador potenciométrico

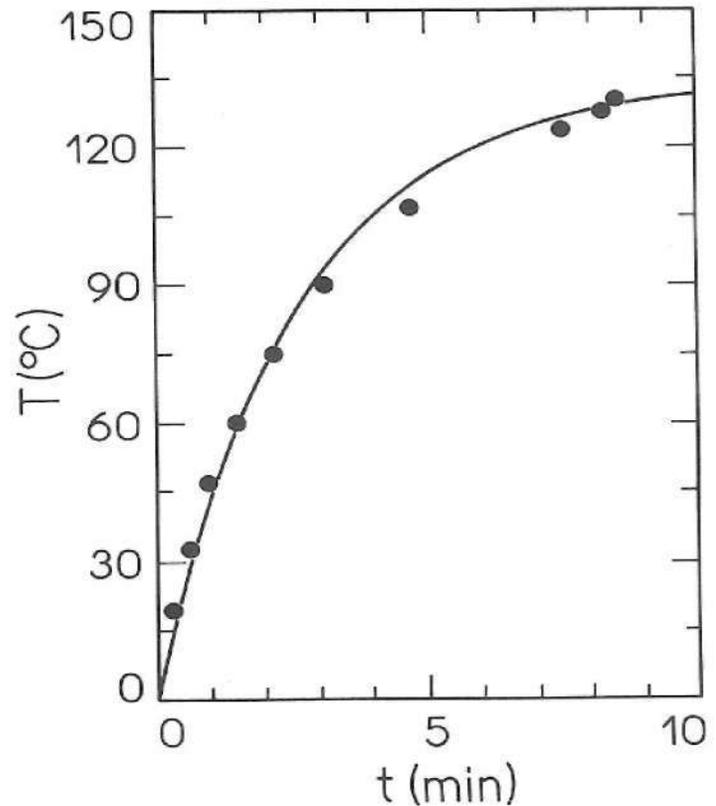


FIGURA 07 – Uma curva de resfriamento ajustada segundo a lei de resfriamento de Newton

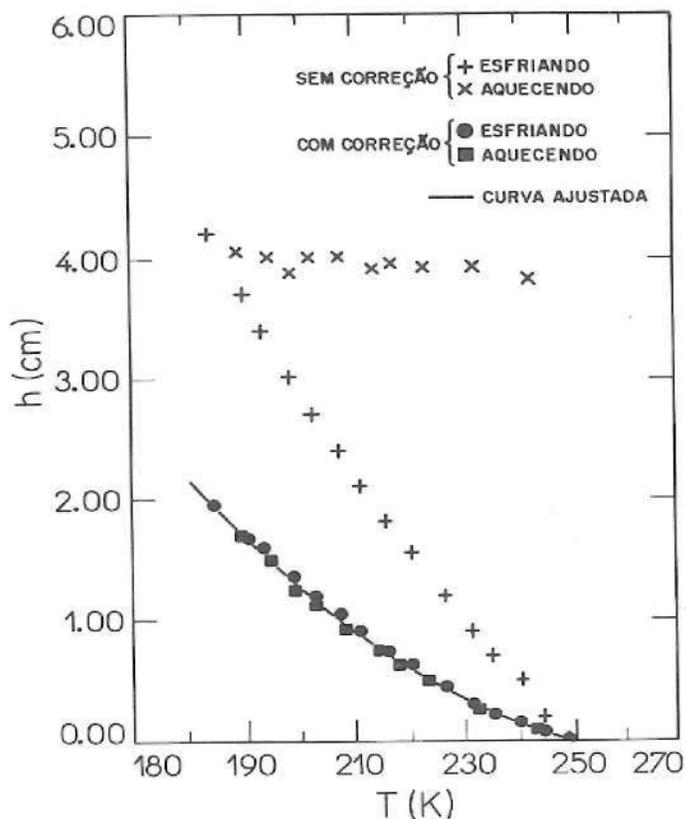


FIGURA 08 – Curva de dilatação volumétrica do álcool isopropílico e o respectivo ajuste mediante o desconto da taxa de evaporação

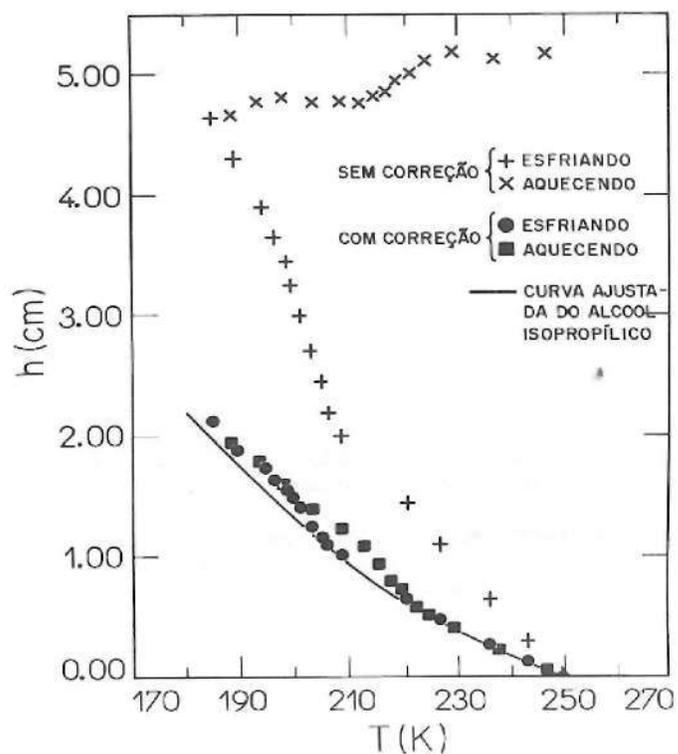


FIGURA 09 – Curva de dilatação volumétrica do sistema (álcool isopropílico + cristal de clorêto de níquel dihidratado e o respectivo ajuste mediante o desconto da taxa de evaporação

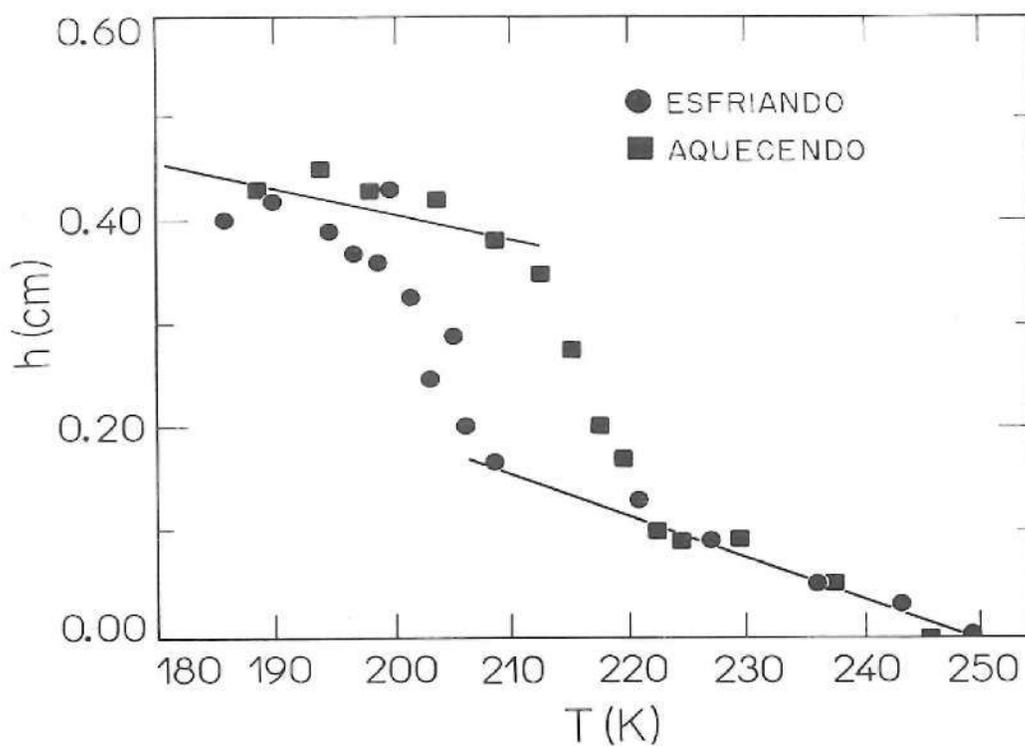


FIGURA 10 – Curva de dilatação volumétrica do cristal de clorêto de níquel dihidratado

ABSTRACT

In this paper a technique devised by Thomas and collaborators slightly modified to attend the special characteristics of the samples was applied to determine the structural phase transition in crystals of $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Small size, mechanical fragility and hygroscopic property were the main characteristics of these crystals. The experimental values obtained were in agreement with the theoretical calculations from structural data of X Rays. The method is so precise that it indicates changes in 1% of volume variation.

KEY WORDS: *Differential volumetric expansion; Dihydrated nickel chloride; Structural phase transition.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – GRAHAM, M.G. & HAGY, H.E. *Thermal Expansion*. Am. Inst. of Phys., 1972.
- 2 – THOMAS, D.G.; STAVELEY, L.A.K.; CULLIS, A.F. *J. Chem. Soc.*: 1727, 1952.
- 3 – JURAITIS, K.R. *Estudo da transição de fase estrutural do Clorêto de níquel dihidratado com diferentes técnicas experimentais*. São Paulo, IFUSP, 1985 Tese (Doutoramento).
- 4 – MOROSIN, B. An X-ray Diffraction Study on Nickel (II) Chloride Dihydrate. *Acta Cryst.*, (23), 630, 1967.
- 5 – BONGAARTS, A.L.M.; Van LAAR, B.; BOTTERMAN, A.C.; De JONGE, W.J. Phase Transition in $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Phys. Lett.* (41A), 411, 1972.
- 6 – JURAITIS, K.R.; DOMICIANO, J.B.; SANO, W. Structural Phase Transition Study of $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by EPR. *J. Phys. Chem. of Solids*, 44(6), 531, 1983.

Recebido para publicação em 12/10/88