

ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DA DESI  
DRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO DO CLORATO DE BĂ  
RIO MONOHIDRATADO  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ .

ORIENTADOR

Prof. Dr. HELION VARGAS

LUIZ SÉRGIO GUIMARĂES CANCELA

Tese apresentada no Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de Cam  
pinas, para a obtenção do  
"TÍTULO DE MESTRE EM FÍSICA".

## Agradecimentos

Ao professor Dr.HELION VARGAS, pela dedicação e eficiência com que me orientou neste trabalho.

Ao professor Dr.GILBERTO de MATOS GUALBERTO, pelas discussões e facilidades dispensadas para utilização do laboratório de espalhamento de luz (Raman I).

A Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) e a Universidade Federal do Pará(U.F.Pa) pelo suporte financeiro, o qual possibilitou-me a realização deste trabalho.

Agradeço também, a todos os colegas que direta ou indiretamente prestaram-me ajuda.

Campinas, abril de 1977 .

A Celina, Cristina  
Simone e Tatiana

# I N D I C E

INTRODUÇÃO		1
CAPÍTULO I	- GENERALIDADES	3
I - 1	- Estrutura do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e propriedades ópticas.	4
I - 2	- Obtenção do tipo, número e atividade dos fonons do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ .	6
I-2.1.	- Determinação da representação irredutível do clorato de bário monohidratado	6
I-2.1.1	- Representação irredutível para o íon $ClO_3^-$	11
I-2.1.2	- Representação irredutível para a molécula de água $H_2O$	13
I-2.1.3	- Representação irredutível para o íon bário	15
I-2.1.4	- Símbula da representação irredutível para o $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ .	16
I-2.2	- Classificação dos fonons.	16
CAPÍTULO II	- PARTE EXPERIMENTAL	18
II-1	- Estudo do clorato de bário monohidratado à temperatura ambiente	19
II-1.1	- Preparação das amostras	19
II-1.2	- Equipamento utilizado	19
II-1.3	- Espectro Raman do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ à temperatura ambiente.	23
II-2	- Efeito da temperatura no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	27
II-2.1	- Espectro Raman do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ em função da temperatura.	31
II-3	- Difração de raios-X	37

II-4	- Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica	40
II-5	- Tratamento isotérmico.	43
II-5.1.	- Resultados experimentais.	43
II-6	- Infravermelho	49
CAPÍTULO III- REIDRATAÇÃO		54
III-1	- Preparação das amostras	55
III-2	- Espectro Raman do clorato de bário monohidratado em função da concentração de <u>ã</u> gua..	55
III-3	- Cálculo das constantes de forças.	62
DISCUSSÕES e CONCLUSÕES		66
Referências		72

## INTRODUÇÃO

O clorato de bário monohidratado tem sido, objeto de várias investigações, nos últimos anos. Este cristal pertence ao grupo espacial  $C_{2h}^6$  e possui quatro moléculas por célula unitária (1,2). Estudos recentes, utilizando técnicas de ressonância magnéticas nuclear, mostram que o momento do dipolo da molécula de água deste composto, está orientado segundo o eixo  $\vec{b}$  do cristal (3). Este resultado foi confirmado por Kanna et al. (4) através de medidas de constantes dielétricas.

Resultados recentes, obtidos com ressonância quadripolar nuclear por H. Vargas (5), mostram que a desidratação do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ , ocorre em dois estágios: o primeiro, está relacionado a criação de núcleos no início da desidratação; o segundo estágio, se caracteriza pela formação de contínuas regiões de clorato de bário anidro, com o aumento da perda de água.

Embora nos últimos anos, algumas tentativas tenham sido feitas, para se entender o mecanismo e as origens do processo da desidratação, pouco se conhece a respeito do clorato de bário anidro  $Ba(ClO_3)_2$ .

Ultimamente numerosos resultados tanto experimentais quanto teóricos, tem demonstrado a eficiência da espectroscopia Raman para se obter informações estruturais, em soluções aquosas e em sistemas anidricos fundidos. A maioria desses estudos, tem se concentrado, nas perturbações que sofrem o anion devido aos efeitos de vizinhança.

O objetivo deste trabalho, é apresentar novos resultados sobre o processo de desidratação e reidratação do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  utilizando-se várias técnicas:

Espectroscopia Raman, difração de raios X, análise termo-gravimétrica, análise termo-diferencial e infravermelho.

As informações obtidas, apoiam-se principalmente nas distorções que sofrem o ânion ( $\text{ClO}_3^-$ ) da sua configuração normal e também, nas perturbações dos modos  $\nu_3$  e  $\nu_4$ .

O espectro Raman do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , foi investigado a temperatura ambiente em função da concentração da água de cristalização. Paralelamente fizemos um estudo do comportamento do espectro em função da temperatura, onde verificamos que a perda da água de cristalização, devida a elevação de temperatura, produz na amostra, efeitos semelhantes àqueles, observados quando o monocristal é submetido a uma reidratação controlada.

O espectro dos modos internos e externos da rede, no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ , é marcadamente diferente do observado no monohidratado e muitas das linhas são deslocadas, de uma quantidade considerável, para frequências mais baixas.

A exposição deste trabalho é feita em tres capítulos. O capítulo I consiste na descrição da estrutura do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e na determinação dos fonons opticos deste composto.

No capítulo II, apresentamos os resultados experimentais, obtidos com as várias técnicas utilizadas e também, um tratamento isotérmico que foi realizado no composto, para se obter a energia de ativação do processo da desidratação. No capítulo III expomos os resultados obtidos, através da espectroscopia Raman, quando se reidrata controladamente o composto. A seguir, apresentamos as discussões e conclusões.

CAPÍTULO I  
GENERALIDADES

4

Neste capítulo apresentamos as informações a respeito do crescimento, morfologia, orientação e estrutura cristalina do clorato de bário monohidratado. Em seguida utilizando o método de Fathley et al (6), fizemos um estudo para determinarmos o número, tipo e atividade dos fonons ópticos deste composto.

#### I-1.-ESTRUTURA DO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e PROPRIEDADES ÓPTICAS.

A estrutura do cristal clorato de bário monohidratado  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ , já é bem conhecida através da análise de raios X realizada por Kartha (1) e pelo refinamento efetuado por Sikka et al (2) com difração de neutrons.

O  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  cristaliza no grupo espacial monoclinico I 2/C ( $C_{2h}$ ) com quatro moléculas por célula unitária, a qual possui os seguintes parametros:

$$\begin{aligned} a &= 8,916 \text{ \AA} \\ b &= 7,832 \text{ \AA} \\ c &= 9,425 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90^\circ \\ \gamma &= 90^\circ \\ \beta &= 93^\circ 39' \quad (2) \end{aligned}$$

As distâncias interatômicas e os ângulos determinados por Sikka et al (2) se encontram na tabela I-1.

TABELA I-1. - Distâncias interatômicas e ângulos de ligação no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

ION CLORATO

Cl — O(1) = 1,493±0,004Å	O(1) — Cl — O(2) = 106,6±0,2°
Cl — O(2) = 1,480±0,004Å	O(1) — Cl — O(3) = 105,1±0,2°
Cl — O(3) = 1,483±0,004Å	O(2) — Cl — O(3) = 107,1±0,2°
O(1) — O(2) = 2,385±0,005Å	O(1) — O(2) — O(3) = 59,4±0,2°
O(1) — O(3) = 2,363±0,005Å	O(1) — O(3) — O(2) = 60,3±0,2°
O(2) — O(3) = 2,384±0,005Å	O(2) — O(1) — O(3) = 60,3±0,2°

MOLECULA DE ÁGUA E LIGAÇÃO HIDROGÊNIO

Oa — H = 0,926±0,010Å	H — Oa — H = 110,7±1,4°
H — H = 1,523±0,019Å	O(2) — Oa — O(2) = 128,8±0,3°
Oa... O(2) = 2,891±0,005Å	Oa — H... O(2) = 163,6±0,9°
H ... O(2) = 1,991±0,010Å	Ba — Oa — H = 124,7±0,7°

As posições gerais ocupadas pelos átomos na célula são vistas na tabela I-2.

TABELA I-2. - Posições dos átomos na célula do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ÁTOMO	Ba	Cl	O(1)	O(2)	O(3)	H <sub>2</sub> O	NOTAÇÃO
Posição	4e	8f	8f	8f	8f	4e	Wyckoff
	C <sub>2</sub> (2)	C <sub>1</sub> (4)	C <sub>1</sub> (4)	C <sub>1</sub> (4)	C <sub>1</sub> (4)	C <sub>2</sub> (2)	Shoenflies

A notação de Wyckoff refere-se à célula unitária, enquanto que, a de Shoenflies à célula primitiva ou de Bravais, que no caso possui a metade dos átomos da célula unitária.

A figura I-1. apresenta um esquema da malha cristalina do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kantha). Os íons  $\text{Ba}^{++}$  e as moléculas de água estão situados em um eixo binário, paralelo ao eixo  $b$  do cristal e os íons  $\text{ClO}_3^-$  situam-se em posições gerais. Na figura I-2. vemos a estrutura do cristal ao longo do eixo  $b$ .

Os índices de refração do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , são:

$$\alpha = 1,5622 \quad \beta = 1,5777 \quad \delta = 1,6350 \quad (1)$$

O plano óptico axial é o (010) e a bissetriz aguda, para a linha D do sódio está a  $23,75^\circ$  do eixo C (7). O ângulo óptico  $2V$ , que é o menor ângulo entre os eixos ópticos, tem valor  $56,88^\circ$  (8).

## I-2.-OBTENÇÃO DO TIPO, NÚMERO E ATIVIDADE DOS FONONS DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### I-2.1.- Determinação da representação irreduzível do Clorato de Bário monohidratado.

Devido ao nosso interesse no espectro Raman e infravermelho dos cristais clorato de bário monohidratado e anidro, tornou-se importante para nós determinar que modos vibracionais são ópticamente ativos.

Hornig, Winston, Bragavantam e muitos outros, desenvolveram métodos para determinar as regras de seleção no estado sólido. Todavia, a aplicação dessas regras até o momento, além de ser muito trabalhosa leva-nos também a alguns pontos de indecisão.

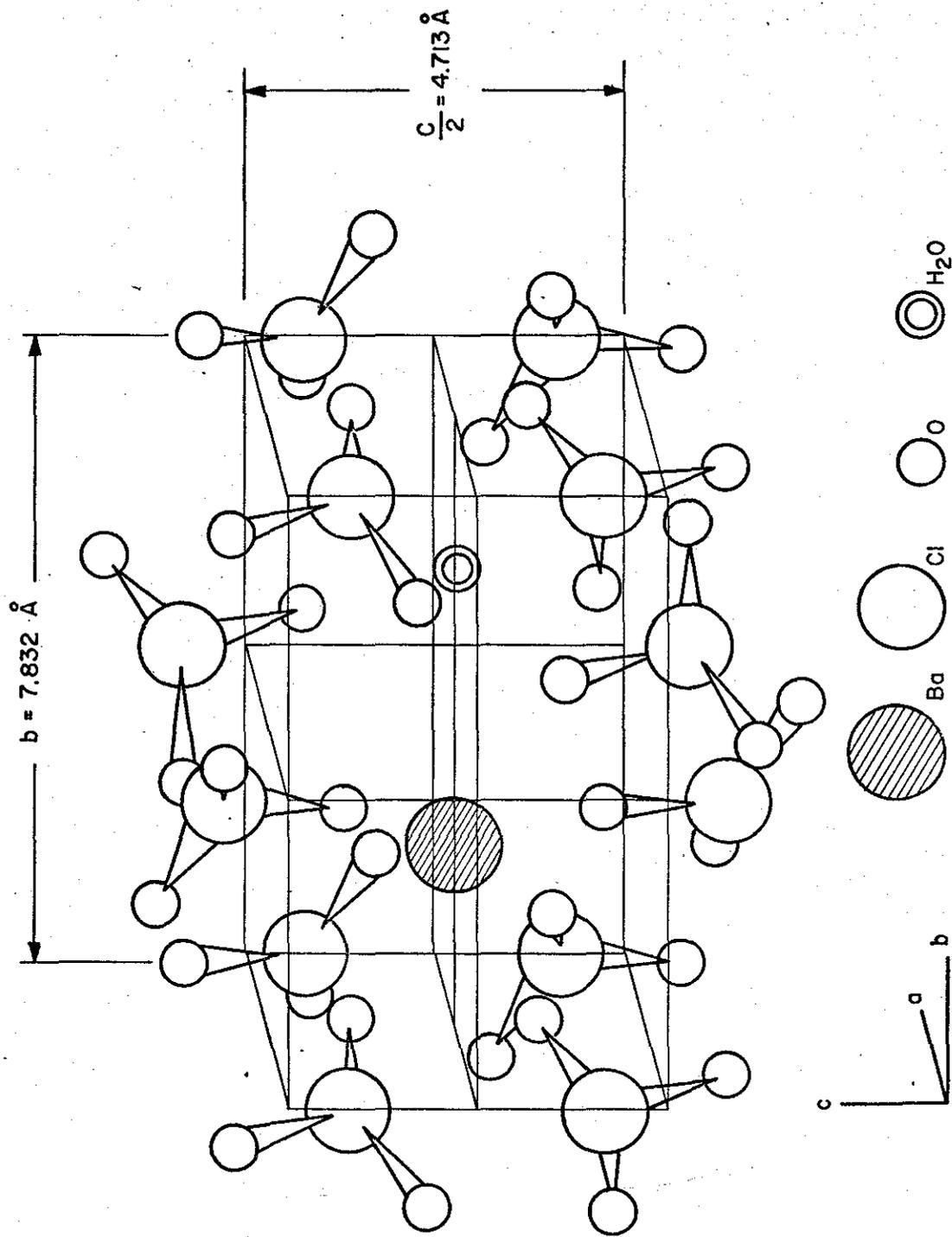


Fig. I - 1: Esquema da malha cristalina do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Karthä)

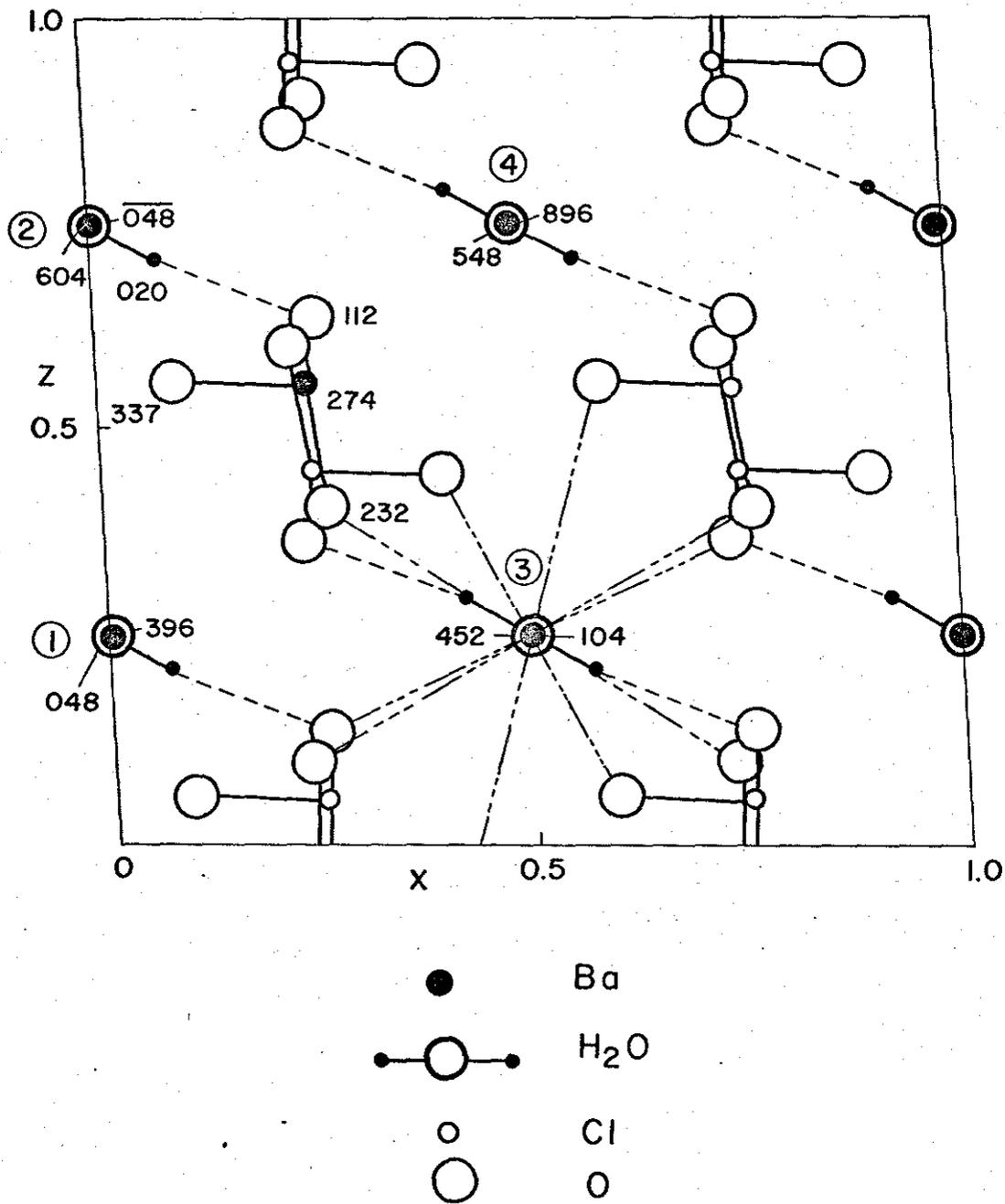


Fig. I - 2 Projeção da estrutura do Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ao longo do eixo b.

Fateley et al (6) desenvolveram regras práticas para o uso do método da correlação e assim determinar as regras de seleção vibracionais para átomos e moléculas reduzindo consideravelmente os cálculos. Este método foi utilizado por nós na determinação das representações irredutíveis dos nossos cristais e, ele consiste resumidamente, no seguinte:

Na sua posição de equilíbrio, cada átomo se encontra em um local que possui sua própria simetria. Esta simetria local, a qual costumamos chamar simetria do sítio, é um sub-grupo da simetria completa da célula de Bravais. Os sítios de simetria, para os vários grupos espaciais se encontram catalogados em tabelas (9). Num composto, temos vários conjuntos de átomos equivalentes, cada conjunto apresentando-se em uma espécie de simetria. Essas espécies são associadas aos deslocamentos dos átomos nos sítios.

Determinadas as espécies de simetria dos deslocamentos, pode-se conhecer através das tabelas de correlação (9) as relações entre estas simetrias locais e as espécies de simetria do grupo fator.

Esta correlação identifica as espécies de vibração da rede no cristal e permite-nos prever as atividades Raman e infra-vermelho.

À fim de que o leitor possa acompanhar melhor a aplicação do método, é dado adiante a significação da notação utilizada na aplicação prática do mesmo.

NOTAÇÃOS I G N I F I C A Ç Ã O

- $t^\gamma$  número de translações de uma espécie  $\gamma$  em um sítio.
- $R^\gamma$  número de rotações de uma espécie  $\gamma$  em um sítio.
- $f^\gamma$  número de vibrações livres presentes em cada sítio de uma espécie  $\gamma$ , para um conjunto de átomos, moléculas ou íons. Se  $n$  é o número de átomos (íons ou moléculas) em um conjunto equivalente, temos:

$$f^\gamma = n t^\gamma$$

- $A_\gamma$  representa os graus de liberdade com que cada espécie  $\gamma$  em um sítio contribui para as espécies  $\xi$  do grupo fator.

$$f^\gamma = A_\gamma \sum_\xi C_\xi$$

- $C_\xi$  é a degenerescência da espécie  $\xi$  do grupo fator, cujos valores são:

$$C_A = 1, C_B = 1, C_E = 2, C_F = 3, C_G = 4, C_H = 5.$$

- $A_\xi$  é o número de vibrações da rede de um conjunto de átomos equivalentes em uma espécie  $\xi$ .

$$A_\xi = \sum_\gamma A_\gamma$$

- $\Gamma^{\text{cristal}}$  é a combinação das representações irredutíveis de cada conjunto equivalente de átomos.

### I-2.1.1.- Representação irreduzível para íon $\text{ClO}_3^-$ .

O  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pertence ao grupo espacial  $C_{2h}^6$  com duas moléculas por célula de Bravais ( $Z^B=2$ ). Os quatro íons cloratos ( $\text{ClO}_3^-$ ) equivalentes estão situados em sítios de simetria  $C_1$ ; os dois íons bário equivalente em sítios  $C_2$  e as duas moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) equivalentes, também em sítios  $C_2$ .

As representações irreduzíveis para as translações, rotações e vibrações moleculares do  $\text{ClO}_3^-$  foram obtidas pelo método de Fateley e são apresentadas a seguir.

#### REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL PARA AS TRANSLAÇÕES DO ÍON $\text{ClO}_3^-$ .

$\text{ClO}_3^-$  Translação do íon  $\text{ClO}_3^-$   $\Gamma_{\text{ClO}_3^-}^{\text{translação}}$  com  $Z^B=4$

$f^Y$	$t^Y$	Sítio $C_1$	+ correlação	Grupo Fator		
				$C_{2h}$	$C_\xi$	$A_\xi$
12	3	A	→	Ag	1	3
				Bg	1	3
				Au	1	3
				Bu	1	3

$$\Gamma_{\text{ClO}_3^-}^{\text{transl.}} = 3\text{Ag} + 3\text{Bg} + 3\text{Au} + 3\text{Bu}$$

#### REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL PARA AS ROTAÇÕES DO ÍON $\text{ClO}_3^-$

$\text{ClO}_3^-$  Rotações do íon  $\text{ClO}_3^-$   $\Gamma_{\text{ClO}_3^-}^{\text{rotação}}$  com  $Z^B=4$

$f_R^Y$	$R^Y$	Sítio $C_1$	+ correlação	Grupo Fator		
				$C_{2h}$	$C_\xi$	$A_\xi$
12	3	A	→	Ag	1	3
				Bg	1	3
				Au	1	3
				Bu	1	3

$$\Gamma_{\text{ClO}_3^-}^{\text{rotação}} = 3\text{Ag} + 3\text{Bg} + 3\text{Au} + 3\text{Bu}$$

Conhecendo-se as representações irreduzíveis das translações e rotações do íon  $\text{ClO}_3^-$  podemos determinar a representação irreduzível das vibrações moleculares. Sabemos que a simetria do íon é  $C_{3v}$  e que ele possui os seguintes átomos equivalentes: 3 de oxigênio, situados em sítios de simetria  $C_s$  e, 1 de Cloro, situado em sítio de simetria  $C_{3v}$ . Façamos agora a correlação para os átomos de cloro e oxigênio.

#### CORRELAÇÃO PARA O ÁTOMO DE CLORO

fY	tY	Simetria do sítio $C_{3v}$	correlação	Simetria molecular $C_{3v}$	$C_\xi$	$A_\xi$
1	1 ( $T_z$ )	$A_1$	→	$A_1$	1	1
2	2 ( $T_{x,y}$ )	E	→	E	2	1

$$\Gamma^{\text{Cl}} = A_1 + E$$

#### CORRELAÇÃO PARA O ÁTOMO DE OXIGÊNIO

fY	tY	Simetria do sítio $C_s$	correlação	Simetria molecular $C_{3v}$	$C_\xi$	$A_\xi$
6	2 ( $T_{x,y}$ )	$A'$	→	$A_1$	1	2
3	1 ( $T_z$ )	$A''$	→	$A_2$	1	1
			→	E	2	3

$$\Gamma^{\text{O}} = 2A_1 + A_2 + 3E$$

TABELA I-3.- Resumo das vibrações moleculares do íon  $\text{ClO}_3^-$

	$A_1$	$A_2$	E
$\Gamma^{\text{Cl}}$	1		1
$\Gamma^{\text{O}}$	2	1	3
$\Gamma^{\text{rot.}}$		-1	-1
$\Gamma^{\text{transl.}}$			-1
$\Gamma_{\text{ClO}_3^-}^{\text{vib.mol.}}$	$= 2A_1 + 2E$		

Determinada a representação irredutível das vibrações moleculares do íon  $\text{ClO}_3^-$  e, tendo conhecimento da simetria do sítio por ele ocupado, assim como do grupo fator a que está correlacionado no composto  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , podemos determinar a representação irredutível das vibrações intramoleculares deste íon.

### VIBRAÇÕES INTRAMOLECULARES DO ÍON $\text{ClO}_3^-$

$$\Gamma_{\text{ClO}_3^-}^{\text{vib.intramol.}} z^B = 4; \text{ Simetria molecular do íon } \text{ClO}_3^- : C_{3v}$$

fY	Vibrações	Simetria mole	Simetria Grupo		
		cular do íon	do sítio fator	correlação	
		$C_{3v}$	$C_1$	$C_{2h}$	$A_\xi$
8	8	$A_1$	A	Ag	6
16	8	E		Bg	6
				Au	6
				Bu	6

$$\Gamma_{\text{ClO}_3^-}^{\text{vib.intramol.}} = 6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u$$

### I-2.1.2. - Representação irredutível para a molécula de água $\text{H}_2\text{O}$

Usando-se um esquema análogo ao utilizado anteriormente para o íon  $\text{ClO}_3^-$ , passamos agora a determinar a representação irredutível da molécula de água no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$$\text{H}_2\text{O} \text{ TRANSLAÇÃO DA MOLECULA } \text{H}_2\text{O} \quad z^B = 2$$

fY	tY	Site	Grupo Fator		
		correlação		$C_\xi$	$A_\xi$
		$C_2$	$C_{2h}$		
2	1 ( $T_z$ )	A	Ag	1	1
			Bg	1	2
4	2 ( $T_{x,y}$ )	B	Au	1	1
			Bu	1	2

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{transl.}} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$$

H<sub>2</sub>O      ROTACÃO DA MOLÉCULA H<sub>2</sub>O      z<sup>B</sup> = 2

f <sub>R</sub> <sup>Y</sup>	R <sup>Y</sup>	Sítio + correlação		Grupo Fator		
		C <sub>2</sub>		C <sub>2h</sub>	C <sub>ξ</sub>	A <sub>ξ</sub>
2	1(R <sub>z</sub> )	A	→	Ag	1	1
			→	Bg	1	2
4	2(R <sub>x,y</sub> )	B	→	Au	1	1
			→	Bu	1	2

$\Gamma_{H_2O}^{rot.} = Ag + 2Bg + Au + 2Bu$

Vibrações moleculares da água H<sub>2</sub>O

A simetria da molécula de água H<sub>2</sub>O é C<sub>2v</sub> possuindo dois átomos de hidrogênio equivalentes situados em sítios C<sub>s</sub> e um átomo de oxigênio em sítio de simetria C<sub>2v</sub>.

CORRELAÇÃO PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

f <sub>Y</sub>	t <sub>Y</sub>	Simetria + correlação		Simetria molecular		
		C <sub>s</sub>		C <sub>2v</sub>	C <sub>ξ</sub>	A <sub>ξ</sub>
4	2(T <sub>x,y</sub> )	A'	→	A <sub>1</sub>	1	2
			→	A <sub>2</sub>	1	1
2	1(T <sub>z</sub> )	A''	→	B <sub>1</sub>	1	2
			→	B <sub>2</sub>	1	1

$\Gamma^H = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2$

CORRELAÇÃO PARA O ÁTOMO DE OXIGÊNIO

f <sub>Y</sub>	t <sub>Y</sub>	Simetria + correlação		Simetria Molecular		
		C <sub>2v</sub>		C <sub>2v</sub>	C <sub>ξ</sub>	A <sub>ξ</sub>
1	1(T <sub>z</sub> )	A <sub>1</sub>	→	A <sub>1</sub>	1	1
1	1(T <sub>x</sub> )	B <sub>1</sub>	→	B <sub>1</sub>	1	1
1	1(T <sub>y</sub> )	B <sub>2</sub>	→	B <sub>2</sub>	1	1

$\Gamma^O = A_1 + B_1 + B_2$

TABELA I-4. - Resumo das vibrações moleculares da molécula de

água H<sub>2</sub>O

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
Γ <sup>H</sup>	2	1	2	1
Γ <sup>O</sup>	1		1	1
Γ <sup>rot.</sup>		-1	-1	-1
Γ <sup>transl.</sup>	-1		-1	-1

Γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>vib.mol.</sup> = 2A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub>

Determinemos a seguir as vibrações intramoleculares da molécula de água H<sub>2</sub>O.

Γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>vib.intramol.</sup> z<sup>B</sup> = 2

f <sup>Y</sup>	vibrações	Simetria molecular	Simetria Grupo do sítio		Fator
		C <sub>2v</sub>	correlação	C <sub>2</sub>	
4	4	A <sub>1</sub>	→ A	→ Ag	2
				→ Bg	1
2	2	B <sub>1</sub>	→ B	→ Au	2
				→ Bu	1

Γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>vib.intramol.</sup> = 2Ag + Bg + 2Au + Bu

I-2.1.3.- Representação irreduzível para o íon Bário

Ba<sup>++</sup> TRANSLAÇÕES DO ÍON Ba<sup>++</sup> z<sup>B</sup> = 2

f <sup>Y</sup>	t <sup>Y</sup>	Site	Grupo Fator	
		C <sub>2</sub>	correlação	C <sub>2h</sub>
2	1 (T <sub>z</sub> )	A	→ Ag	1
			→ Bg	1
4	2 (T <sub>x,y</sub> )	B	→ Au	1
			→ Bu	1

Γ<sup>Ba<sup>++</sup></sup> = Ag + 2Bg + Au + 2Bu

I-2.1.4.- Súmula da representao irredutível para o  
 $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

	Ag	Bg	Au	Bu
$\Gamma_{trans.}^{ClO_3^-}$	3	3	3	3
$\Gamma_{trans.}^{H_2O}$	1	2	1	2
$\Gamma_{trans.}^{Ba}$	1	2	1	2
$\Gamma_{rot.}^{ClO_3^-}$	3	3	3	3
$\Gamma_{rot.}^{H_2O}$	1	2	1	2
$\Gamma_{intramol.}^{ClO_3^-}$	6	6	6	6
$\Gamma_{intramol.}^{H_2O}$	2	1	2	1
racsticos			-1	-2
$\Gamma_{crystal}^{total} = 17Ag^{(R)*} + 19Bg^{(R)*} + 16Au^{(IV)**} + 17Bu^{(IV)**}$				

I-2.2.- Classificao dos Fonons.

Determinada a representao irredutível do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$   conveniente e usual separarmos os modos em duas regiões distintas: a) a região dos modos intramoleculares do íon  $ClO_3^-$  e da molécula de gua  $H_2O$ , aos quais chamamos de modos internos e que se encontram acima de  $400cm^{-1}$ ; b) a região dos modos que provm das translações e rotações, os quais são chamados modos externos e se encontram abaixo de  $400cm^{-1}$ .

Tomando por base o estudo da simetria dos modos vibracionais que se encontra no livro do Herzberg (10) podemos fazer a classificao do fonons.

(\*) - fonons ativos no Raman

(\*\*) - fonons ativos no infravermelho

Os 17Ag se distribuem em  $\nu_1, \nu_2$  da molécula de água  $H_2O$ ;  $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3$  e  $2\nu_4$  do íon  $ClO_3^-$  e mais 9 modos externos.

Os 19Bg em  $\nu_3$  da água  $H_2O$ ;  $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3$  e  $2\nu_4$  do  $ClO_3^-$  e 12 modos externos.

Os 17Au em  $\nu_1, \nu_2$  da água  $H_2O$ ;  $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3$  e  $2\nu_4$  do  $ClO_3^-$ ; 8 modos externos e 1 acústico.

Os 19Bu em  $\nu_3$  da água  $H_2O$ ;  $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3$  e  $2\nu_4$  do  $ClO_3^-$ ; 10 modos externos e 2 acústicos.

C A P Í T U L O   I I

PARTE   EXPERIMENTAL

## II-1.- ESTUDO DO CLORATO DE BÁRIO MONOHIDRATADO À TEMPERATURA AMBIENTE.

### II-1.1.- Preparação das amostras.

Os monocristais de  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilizado em nossas experiências foram crescidos do seguinte modo: 30g de Clorato de Bário monohidratado provenientes do laboratório K & K, foram dissolvidos em 100g de água destilada, ligeiramente aquecida, depois da solução ser filtrada, a mesma foi colocada em uma capela. Os monocristais foram obtidos pela evaporação lenta da solução aquosa saturada à temperatura ambiente. Os monocristais obtidos tinham dimensões de até 1 cm.

A forma morfológica encontrada é apresentada na figura II.1. Pelo método de Laue e com o difratômetro de monocristal verificamos que os cristais crescem segundo a direção  $[110]$  como se observa na figura. O eixo "b" forma um ângulo  $\theta = 48^\circ 40'$ , com a face natural (110) e o "a" um ângulo  $\phi = 41^\circ 20'$  com a mesma. O eixo "c" é paralelo as arestas do cristal.

### II-1.2.- Equipamento Utilizado.

O sistema utilizado para obtenção do espectro Raman é composto essencialmente de três partes:

- A - a fonte e o sistema óptico.
- B - o analisador espectral ou monocromador.
- C - o sistema de detecção da radiação.

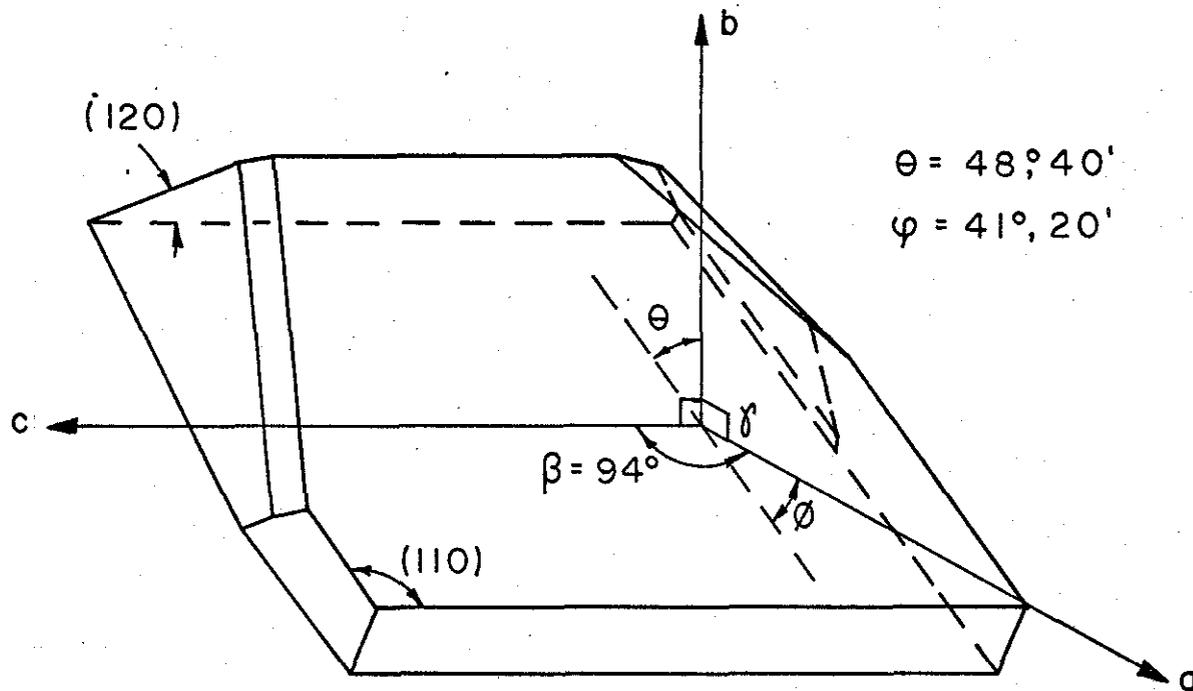


Figura II-1. FORMA MORFOLOGICA DO  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  E OS RESPECTIVOS EIXOS CRISTALOGRAFICOS.

A - As amostras foram excitadas com laser de argônio, modelo 166 da Spectra Physics. A linha utilizada foi a  $5145 \text{ \AA}$ , a uma potência de cerca de 600mW e foram utilizados filtros para remoção das linhas não desejadas.

A luz incide no cristal após passar por um sistema de lentes e prismas. Nas experiências em que necessitavamos conhecer as componentes do tensor Raman, colocamos um rodador de polarização logo após a saída do feixe de luz do laser. A luz detectada tem a sua polarização controlada por um polaróide, colocado antes da fenda do espectrômetro como se vê no esquema da figura II-2.

B - A luz espalhada foi analisada por um monocromador duplo de distância focal 0,75m, modelo 1401 da Spex. Este espectrômetro é suprido com um par de redes de 1800 linhas por milímetro e comprimento de onda "blaze" a  $5000 \text{ \AA}$ , tendo seu movimento calibrado diretamente em comprimento de onda.

A velocidade de varredura pode ser controlada dentro dos limites de 2 a  $1000 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ .

C - A detecção da radiação é feita através de uma fotomultiplicadora ITT FW 130, a qual converte o sinal que vem do monocromador numa série de pulsos de corrente. Esse sinal é então amplificado num eletrômetro modelo 610 da Keithley Instruments e o seu registro é feito por um registrador de dois canais da Hewlett Packard, o qual esboça um gráfico da intensidade versus número de onda.

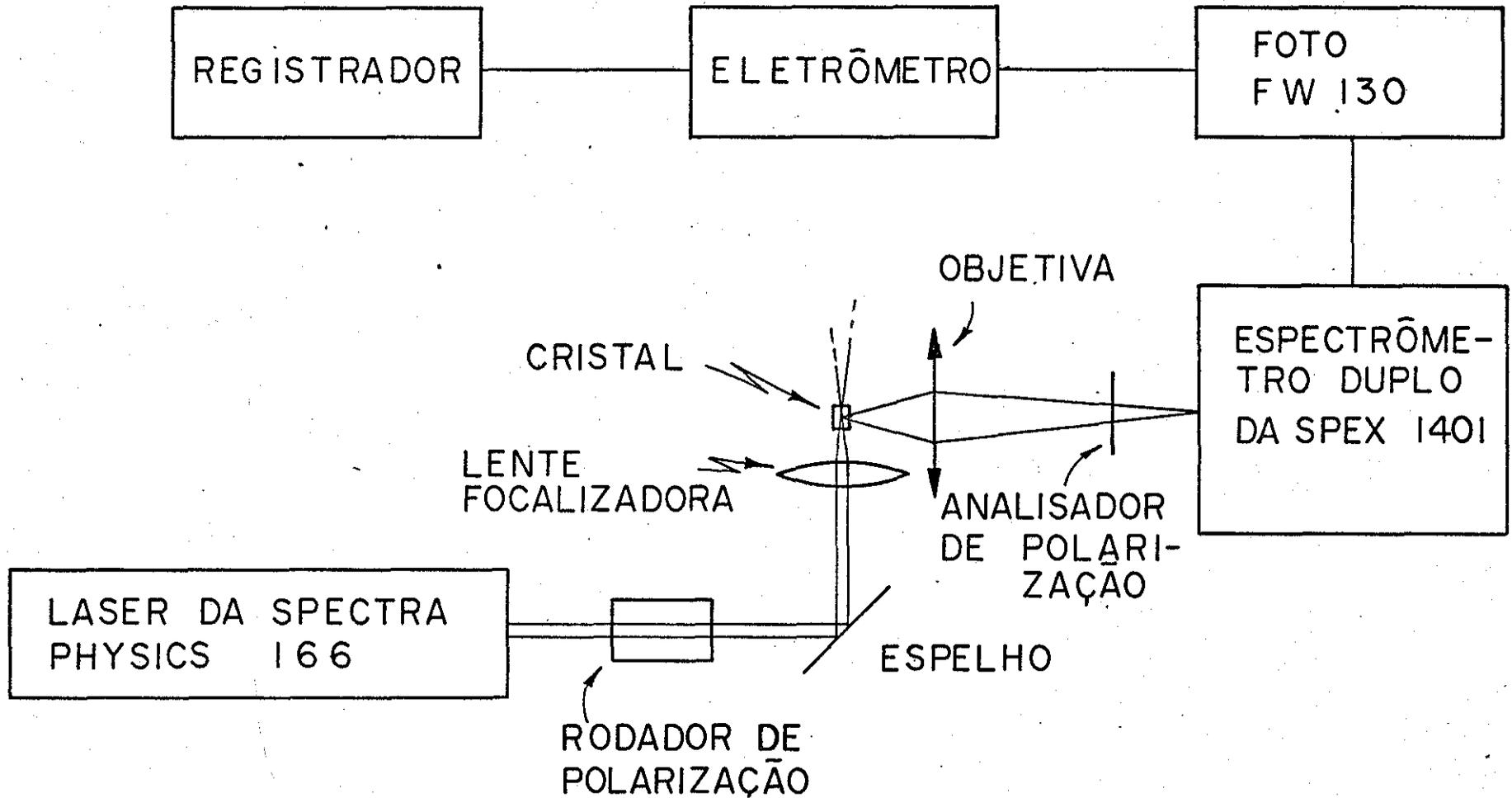


Figura II.2. MONTAGEM PARA DETERMINAR O ESPCTRO RAMAN DO MONOCRISTAL.

II-1.3.- Espectro Raman do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  à temperatura ambiente.

Para a espectroscopia Raman, o melhor alinhamento desses cristais é com o feixe de luz incidente e espalhado propagando-se perpendicularmente ao eixo "b" (11). Todavia, em virtude da forma e dimensão dos nossos cristais, foi mais conveniente obtermos os espectros, com a luz incidente propagando-se perpendicularmente aos eixos "b" e "c", ao longo do eixo que chamaremos de "x", o qual é muito próximo do eixo "a" do cristal, e a luz espalhada propagando-se ao longo do eixo "b". Após o cristal ter sido alinhado cuidadosamente na configuração acima referida, as mudanças necessárias na montagem experimental, para se obter geometrias de espalhamentos diferentes, foram conseguidas simplesmente girando-se o rodador e o analisador de polarização de modo conveniente.

Nos apresentamos na figura II-3 os espectros do monocristal  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ , nos quais consideramos as componentes do tensor Raman, para classificá-los em  $A_g$  e  $B_g$ , sendo que a simetria  $A_g$  aparece em duas geometrias. Os tensores Raman associados a essas geometrias são dados por (12):

$$A_g = \begin{vmatrix} a & o & d \\ o & b & o \\ d & o & c \end{vmatrix} \quad B_g = \begin{vmatrix} o & e & o \\ e & o & f \\ o & f & o \end{vmatrix}$$

A notação utilizada para designar as direções do cristal e das polarizações é a notação de Porto (13). Nesta notação "x (yz)y" significa:

- x(y - polarização do foton incidente na direção y propagando-se em x.
- z)y - polarização do foton espalhado na direção z propagando-se na direção y.

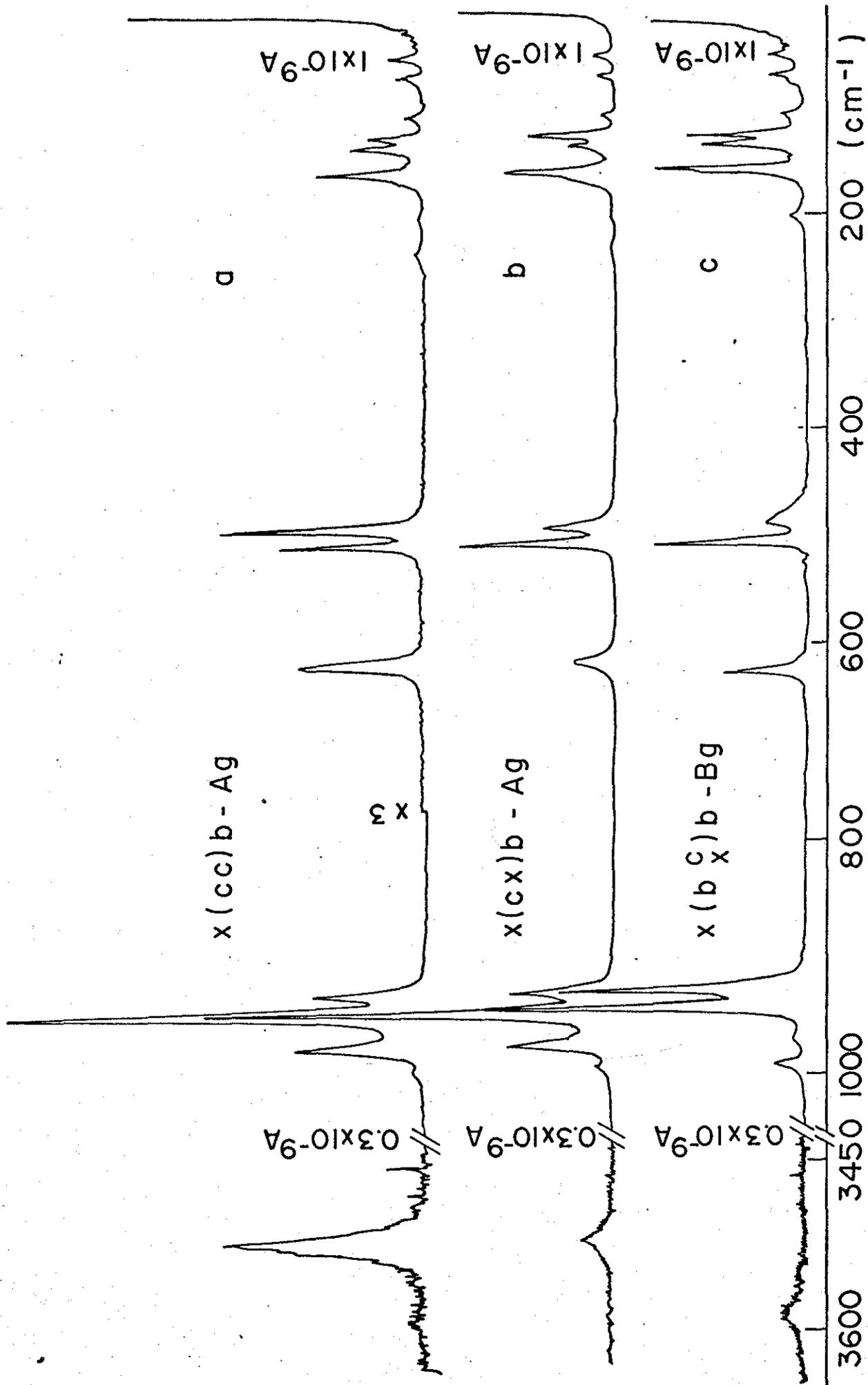


Figura II -3 ESPECTRO RAMAN DO MONOCRISTAL Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

TABELA II-1. - Frequências em  $\text{cm}^{-1}$  e classificação das bandas Raman do monocristal  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $T=300^\circ\text{K}$

$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SIMETRIA	CLASSIFICAÇÃO (*)
3.587	Bg	$\nu'_3$
3.516	Ag	$\nu'_1$
987	Ag, Bg	$\nu_3$
967	Ag	$\nu_3$
962	Bg	$\nu_3$
935	Ag	$\nu_1$
932	Bg	$\nu_1$
917	Ag, Bg	$\nu_1$ ( $^{37}\text{Cl}$ )
623	Bg	$\nu_2$
612	Ag	$\nu_2$
502	Ag, Bg	$\nu_4$
487	Ag	$\nu_4$
485	Bg	$\nu_4$
472	Bg	
234	Ag	
203	Ag, Bg	
-165 ombro	Ag, Bg	
159	Ag	r
156	Bg	i
135	Ag, Bg	u
126	Ag, Bg	b
111	Bg	r
107	Ag, Bg	t
77	Bg	a
72	Ag, Bg	a
52	Ag, Bg	
48	Bg	

(\*) - Os  $\nu'_i$  referem-se aos modos da água e os  $\nu_i$  aos do íon  $\text{ClO}_3^-$

Na tabela II-1 apresentamos as frequências dos diferentes modos. Os modos Ag foram determinados nas geometrias  $x(cc)b$  e  $x(cx)b$ , enquanto que os modos Bg foram observados na geometria  $x(b \begin{smallmatrix} c \\ x \end{smallmatrix})b$ .

As frequências e as intensidades relativas das bandas observadas no espectro Raman polarizado se encontram nas tabelas II-2 e II-3. As intensidades relativas foram determinadas atribuindo-se valor 100 para o pico de maior altura e normalizando a altura dos picos restantes para esse valor. Devido a grande diferença entre as intensidades dos modos externos e internos do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ , as intensidades foram determinadas separadamente em cada região.

De acordo com a representação irredutível para o  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  determinada no capítulo I, devemos registrar 17 frequências para o Ag e 19 para o Bg. Na figura II-3.a., onde se mostra a componente (cc) de Ag observa-se que as 6 frequências internas oriundas do  $ClO_3^-$ , aparecem em  $987(\nu_{3a})$ ,  $967(\nu_{3b})$ ,  $935(\nu_1)$ ,  $612(\nu_2)$ ,  $502(\nu_{4a})$  e  $487cm^{-1}(\nu_{4b})$ . A frequência observada a  $917cm^{-1}$  pode, em uma primeira tentativa de classificação, ser considerada como devida ao modo  $\nu_1$  do  $^{37}ClO_3^-$ , embora esse deslocamento, devido ao isótopo seja bem maior do que aqueles determinados em outras matrizes (11).

Das duas frequências previstas para a água, uma é observada em  $3.516cm^{-1}$ . A frequência  $\nu_2$  da água não aparece. De acordo com Haes (14) esta frequência tem intensidade muito fraca, só aparecendo à temperaturas muito baixas.

Dos 9 modos externos previstos, observamos claramente 8 no espectro, porém notamos um ombro em torno de  $165cm^{-1}$ , o qual deve corresponder ao modo externo que não se encontra claramente definido.

Na figura II-3.b. mostra-se a componente (cx) do Ag registrada em uma escala três vezes maior. Neste espectro observa-se as mesmas frequências do anterior, verificando-se entre tanto, algumas variações nas intensidades relativas. Ver tabelas II-2 e II-3.

A figura II-3.c. mostra as componentes (bc) e (bx) de Bg. As 6 frequências internas devidas ao  $\text{ClO}_3^-$  aparecem em:  $987(\nu_{3a})$ ,  $962(\nu_{3b})$ ,  $932(\nu_1)$ ,  $623(\nu_2)$ ,  $502(\nu_{4a})$  e  $485\text{cm}^{-1}(\nu_{4b})$ . Aqui também aparece a frequência em  $917\text{cm}^{-1}$ , cuja intensidade em relação a do  $\nu_1$  é cerca de  $2/3$ , enquanto que no espectro Ag esta relação é aproximadamente  $1/3$ . Ver tabela II-2.

A frequência  $\nu_3$  prevista para a água é de fato observada em  $3.587\text{cm}^{-1}$ . Dos 12 modos externos previstos, conseguimos observar 11. Ver tabela II-1.

## II-2. - EFEITO DA TEMPERATURA NO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

O espectro Raman do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi investigado à temperaturas superiores a ambiente. Estes espectros foram conseguidos, colocando-se a amostra dentro de um forno, construído no nosso laboratório. Esse forno é ligado a um controlador de temperatura, o qual mantém a temperatura estável com uma precisão de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . O esquema dessa montagem experimental é visto na figura II-4.

TABELA II-2. - Bandas e intensidades relativas observadas no espectro Raman polarizado do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\sim 300\text{K}$  (região dos modos internos. Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ ).

FREQUÊNCIA	INTENSIDADE RELATIVA (*)			CLASSIFICAÇÃO (**)
	$x(\text{cc})b$	$x(b \frac{c}{x})b$	$x(\text{cx})b$	
987	3	2	1	$\nu_3$ (Ag, Bg)
967	31	0	8	$\nu_3$ (ag)
962	0	1	0	$\nu_3$ (Bg)
935	100	0	30	$\nu_1$ (Ag)
932	0	25	0	$\nu_1$ (Bg)
917	27	19	8	$\nu_1$ ( $^{37}\text{Cl}$ )
623	0	6	0	$\nu_2$ (Bg)
612	10	0	3	$\nu_2$ (Ag)
502	11	12	12	$\nu_4$ (Ag, Bg)
487	16	0	5	$\nu_4$ (Ag)
485	0	3	0	$\nu_4$ (Bg)

(\*) - A intensidade foi tomada como a altura dos picos e normalizadas para o valor mais alto do conjunto, em 100. Valores menores que 1 (um) são considerados nulos.

(\*\*) - Classificação baseada no trabalho de Berthie (7).

TABELA II-3. - Bandas e intensidades relativas observadas no espectro Raman polarizado do Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O a -300°K (região dos modos externos). Freqüências em cm<sup>-1</sup>.

FREQUÊNCIA	INTENSIDADE		RELATIVA
	x(cc)b	x(b <sup>c</sup> <sub>x</sub> )b	x(cx)b
234	6	0	2
203	4	11	3
159	71	0	74
156	0	100	0
135	48	71	30
126	36	78	56
111	0	14	0
107	13	17	8
77	0	14	0
72	13	24	12
52	23	24	14
48	0	16	0

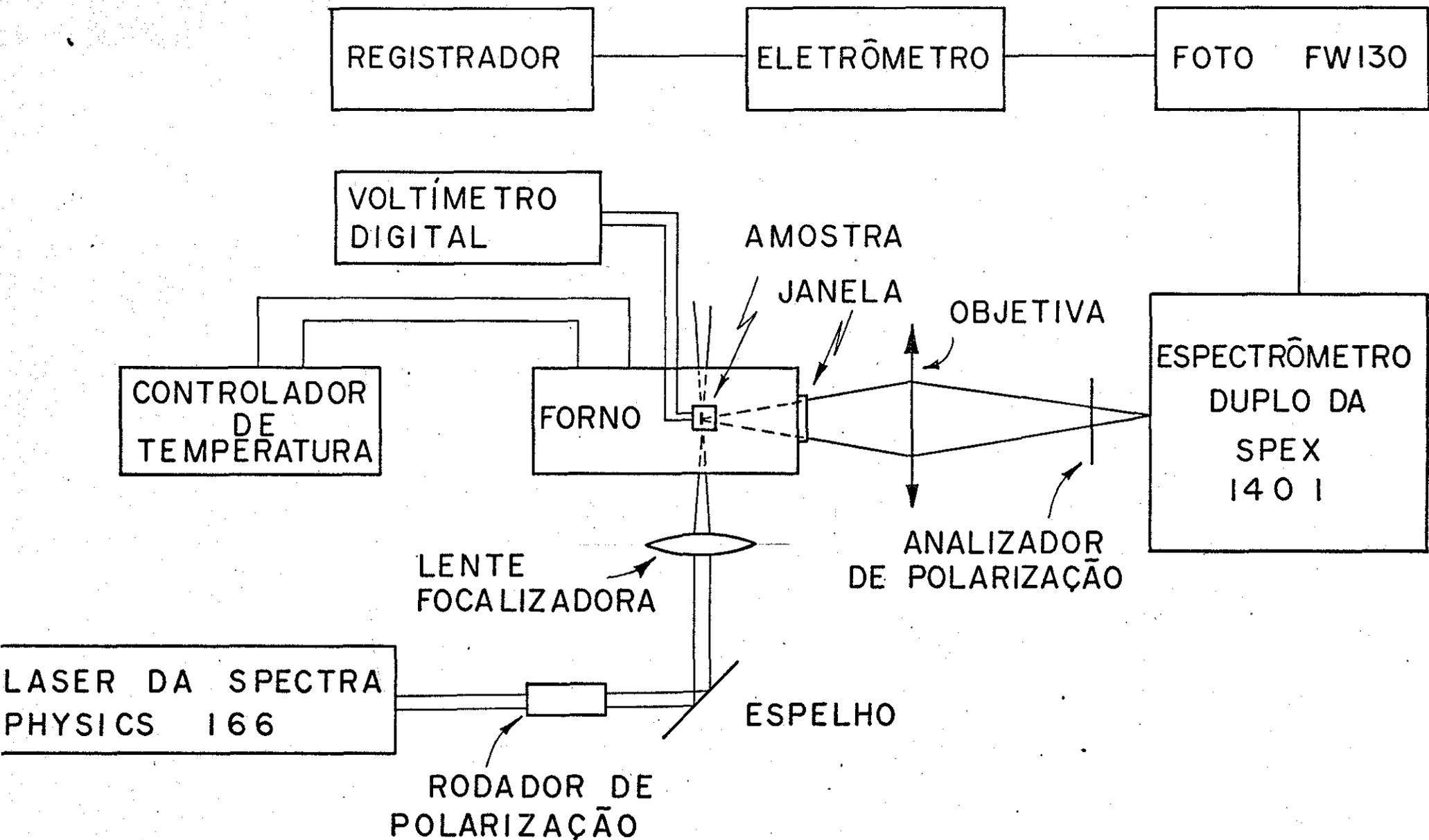


Figura II.4 DIAGRAMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

## II-2.1. - Espectro Raman do $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em função da temperatura.

Tendo em vista que a componente (cc) do modo  $A_g$ , foi a que apresentou os fonons mais intensos quando do estudo do clorato de bário monohidratado à temperatura ambiente; esta componente foi utilizada no estudo da variação do espectro Raman do clorato de bário em função da temperatura.

Os espectros registrados às temperaturas de 25, 60, 90, 115 e 145°C, são mostrados na figura II-5. Estes espectros foram obtidos na escala  $1 \times 10^{-9}$  A, exceto o a temperatura de 115°C, que foi registrado na escala  $0,3 \times 10^{-9}$  A. Observando-se os espectros, verifica-se que eles são idênticos nas duas temperaturas mais baixa, isto é, 25 e 60°C; entretanto a 90°C, nota-se claramente o aparecimento de novas linhas, tanto na região dos modos internos como na região dos externos. A 115°C, observa-se que algumas linhas que existem à temperatura ambiente estão desaparecendo, como é o caso do  $(\nu_{4b})$ , em lugar do qual surge uma linha deslocada para frequência mais baixa. Na região dos modos  $\nu_3$  observa-se também a extinção dos mesmos, surgindo duas novas linhas deslocadas para frequências mais altas.

O espectro registrado a 145°C apresenta-se completamente diferente daquele obtido à temperatura ambiente. Como se verifica, outras linhas surgiram na região dos modos externos e internos, notando-se também o desaparecimento da linha correspondente a frequência  $\nu_3$  da água. Aquecendo-se mais o cristal, os espectros obtidos são idênticos ao registrado a 145°C. Este fato nos indica que perda da água de cristalização leva a matriz a uma nova estrutura estável. A esta conclusão já haviam chegado anteriormente H.Vargas e outros, estudando amostras policristalinas,

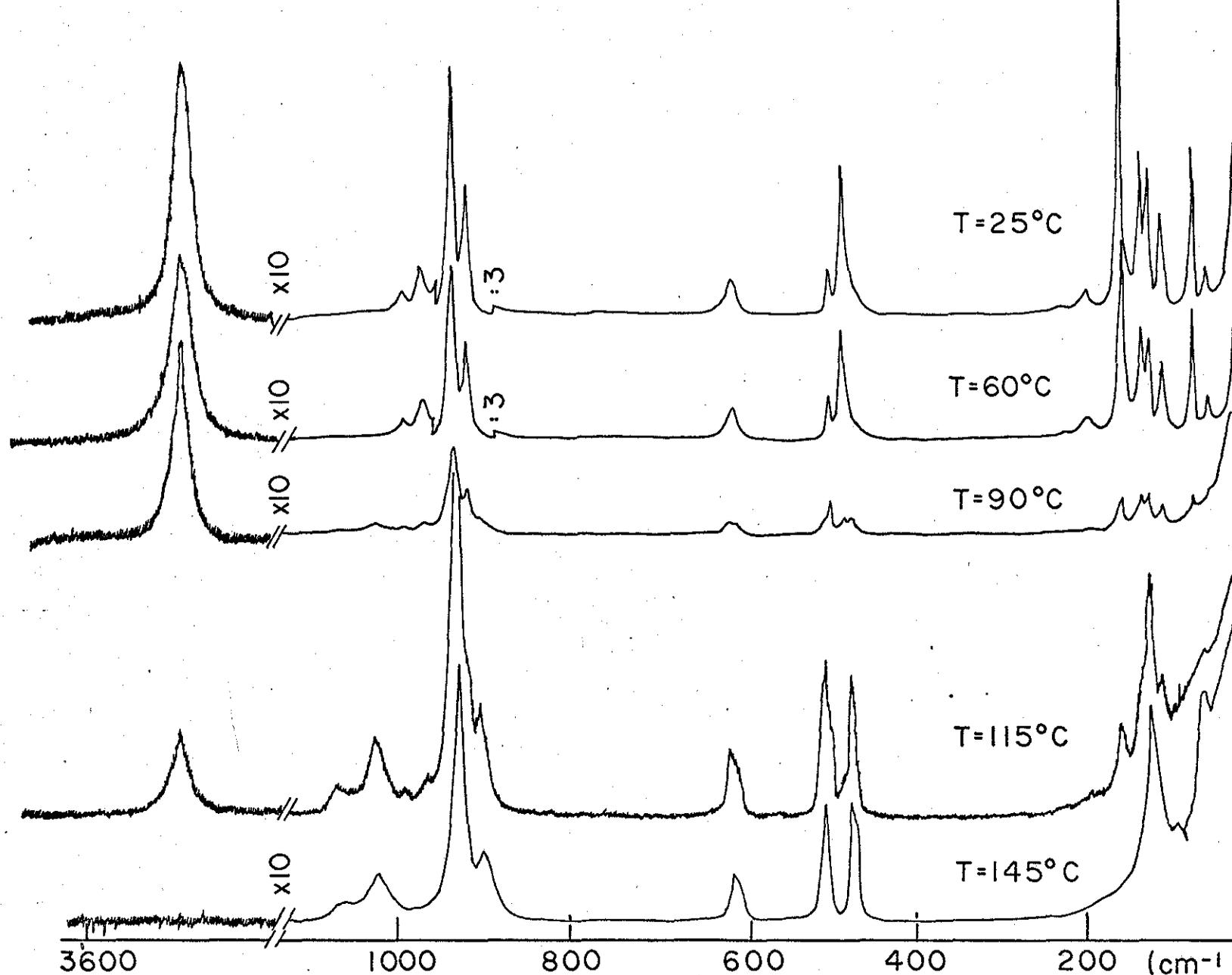


Fig.II.5 ESPECTROS RAMAN DO MONOCRISTAL  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  A DIFERENTES TEMPERATURAS

Na figura II,6, apresentamos a variação que ocorre na intensidade relativa dos modos internos quando a temperatura aumenta. Como se verifica, através dessa figura e da tabela II-4, a intensidade relativa de todos os modos internos decrescem a medida que a temperatura sobe. Até atingirmos a temperatura de 90°C, todos os modos que existiam a 25°C ainda são vistos no espectro. Elevando ainda mais a temperatura, nota-se que a partir de 90°C alguns modos deixam de existir, notando-se porém o aparecimento de novas frequências e o aumento na altura dos modos correspondentes a estas frequências.

Observa-se, portanto de um modo geral que tanto a intensidade relativa como as frequências dos modos, são profundamente modificadas quando o composto  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  perde a molécula de água. Como veremos, outras técnicas são utilizadas neste trabalho no intuito de estabelecer o intervalo de temperatura, no qual pelo que se verificou ocorre uma mudança de estrutura.

A figura II-7, mostra os espectros Raman do Clorato de Bário em pó, em três situações distintas. Na figura II-7.a. temos o espectro à temperatura ambiente; na II-7.b a 150°C e na II-7.c. o espectro foi registrado novamente à temperatura ambiente porém, 72 horas após o forno ter sido desligado. Observando-se os espectros das figuras 7a. e 7c., verificamos que eles são análogos e portanto podemos concluir que o processo de desidratação do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  é reversível. Esta reversibilidade será estudada com mais detalhes em capítulo posterior.

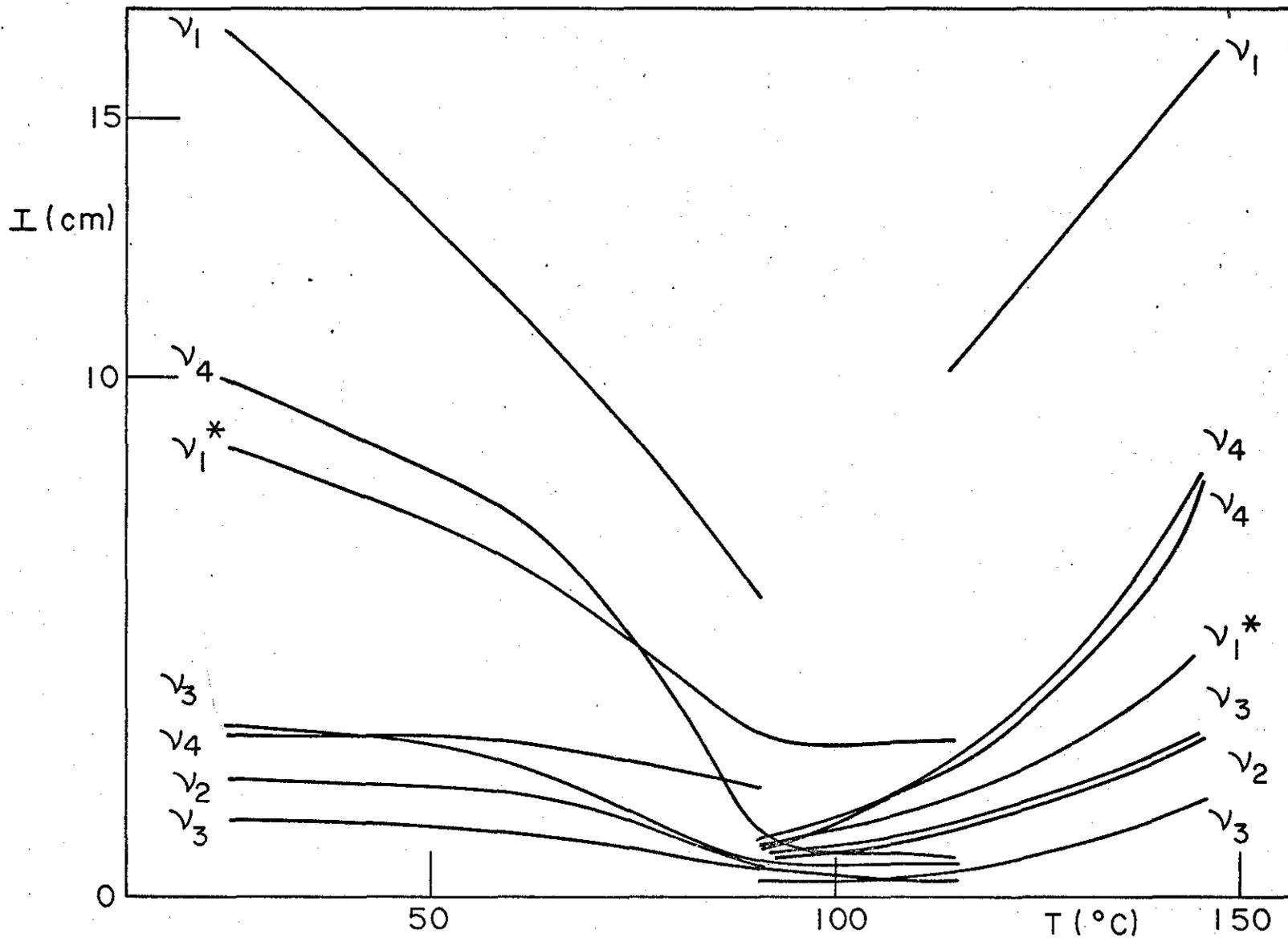


Figura II.6 - VARIACÃO DA INTENSIDADE RELATIVA DOS MODOS INTERNOS DO  $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA II-4. - Bandas e intensidades relativas observadas no espectro Raman do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura.

I N T E N S I D A D E				R E L A T I V A (*)				T
$\nu_3$		$\nu_1$		$\nu_2$		$\nu_4$		(°C)
-	-	1,5	3,3	16,7	8,7	-	-	25
-	-	1,3	2,7	11,6	6,5	-	-	60
0,3	0,8	0,5	0,7	5,8	3,0	1,0	0,8	90
0,5	1,5	0,4	0,7	10,4	3,0	2,0	1,4	115
1,8	3,2	-	-	15,9	-	4,7	3,2	145

(\*) - A intensidade foi tomada como a altura dos picos.

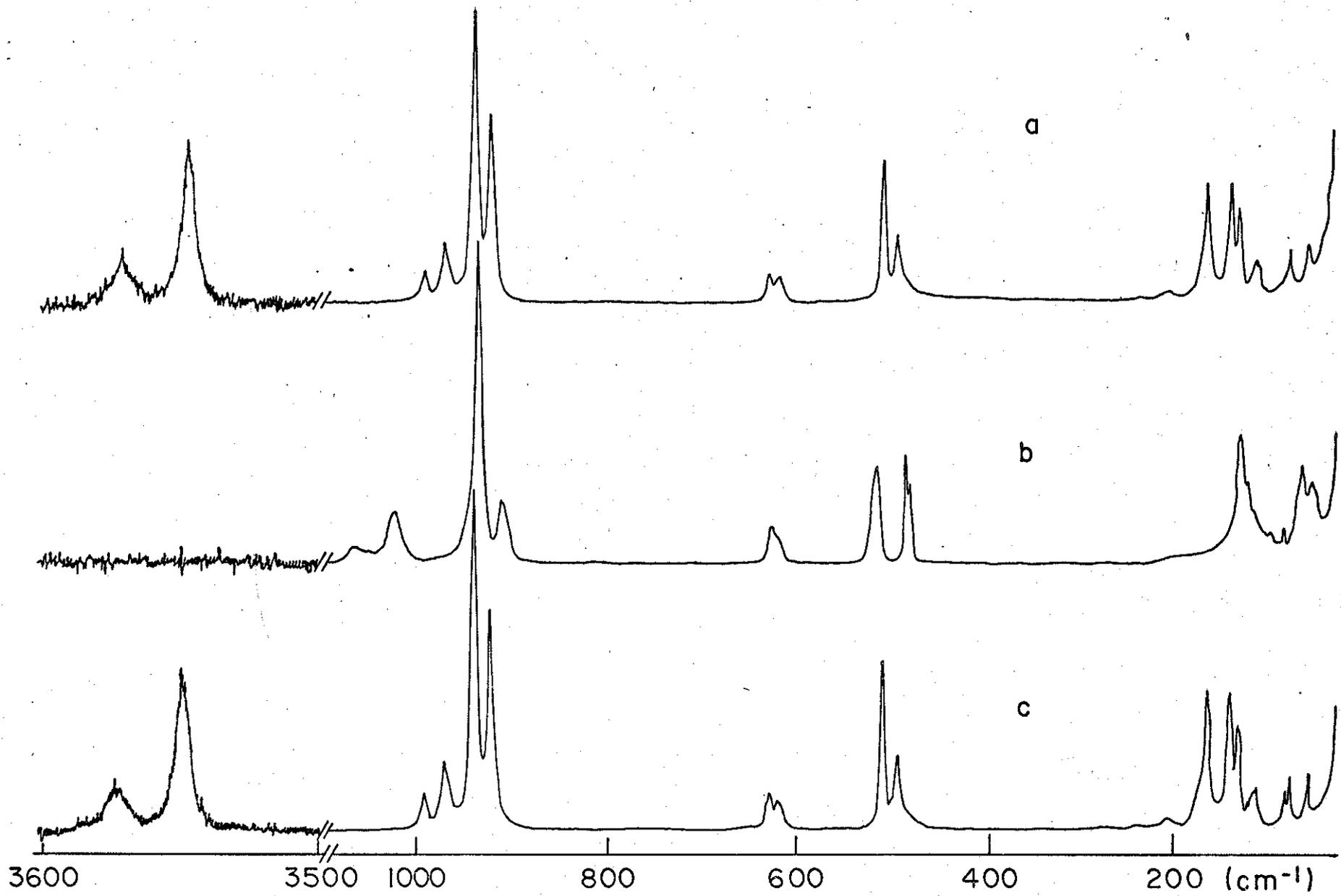


Figura II. 7- ESPECTRO RAMAN DO  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  EM PÓ A DIFERENTES TEMPERATURAS.

### II-3. - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em virtude das modificações reveladas pelos espectros Raman na figura II-6, fomos buscar informações em outras técnicas com a intenção de determinarmos as origens destas alterações.

Nós seguimos por difração de raios x, as modificações da estrutura cristalina do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em função do aumento do grau de desidratação, até obtermos o composto anidro.

A figura II-8 nos mostra a variação da intensidade de uma linha difratada em função da temperatura. Neste gráfico, observa-se o segmento de uma raia sofrendo uma rampa de temperatura de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . A forma desidratada tem a mesma raia, porém com intensidade menor, daí ela não desaparecer completamente, mudando apenas de intensidade.

Podemos ver claramente que a intensidade da raia se mantém constante, até a temperatura de aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  depois do que há uma queda na intensidade. Esta diminuição é observada até que a amostra atinge uma temperatura em torno de  $135^\circ\text{C}$ , após o que se verifica que a intensidade da raia volta a ser novamente constante.

No trabalho realizado por H.Vargas et al (5) em amostras policristalinas do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , verifica-se através dos diagramas de difração dos cloratos anidro e hidratado, que se pode indexar o espectro do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  como de uma rede ortorômbica de face centrada. De acordo com este trabalho, nós podemos considerar que a estrutura do clorato de bário anidro é originada de uma ligeira deformação da célula unitária do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em relação ao eixo comum  $\vec{B}=\vec{b}$ ,  $\vec{A}=\vec{a}+\vec{c}$  e  $\vec{C}=\vec{a}-\vec{c}$ , conforme fig. II-9.

A I

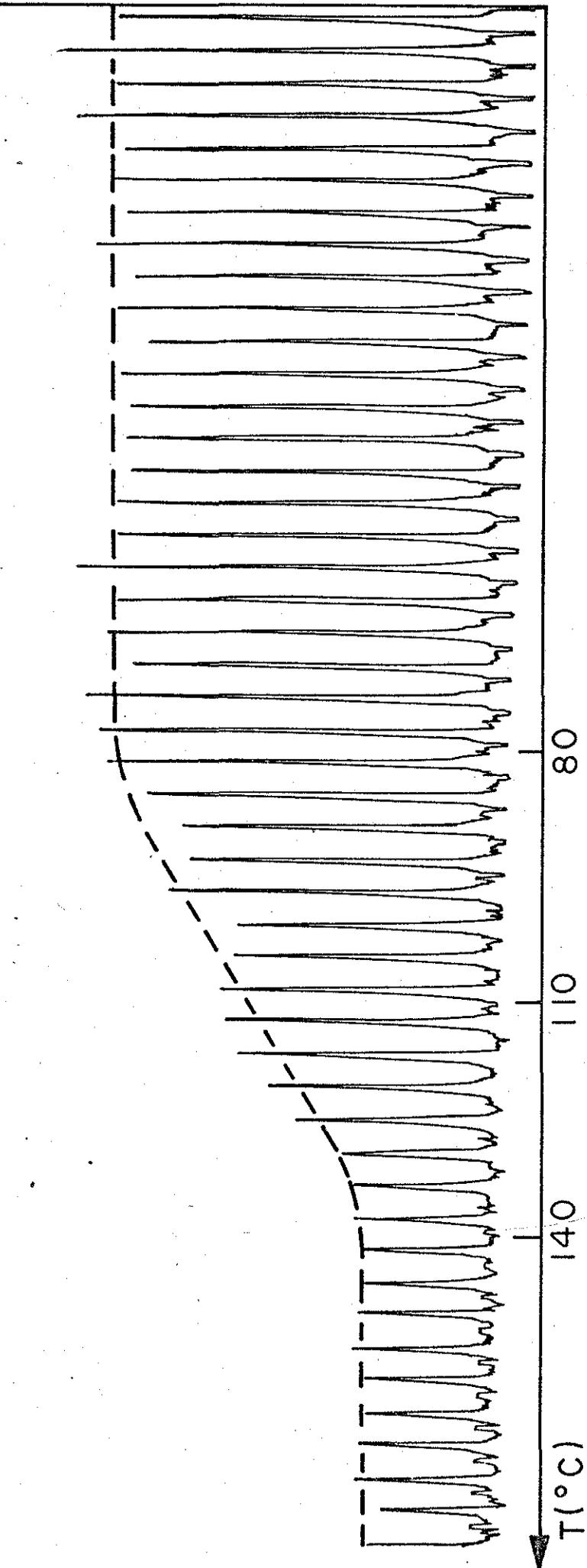


Figura. II. 8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. (INTENSIDADE EM UNIDADES ARBITRÁRIAS.)

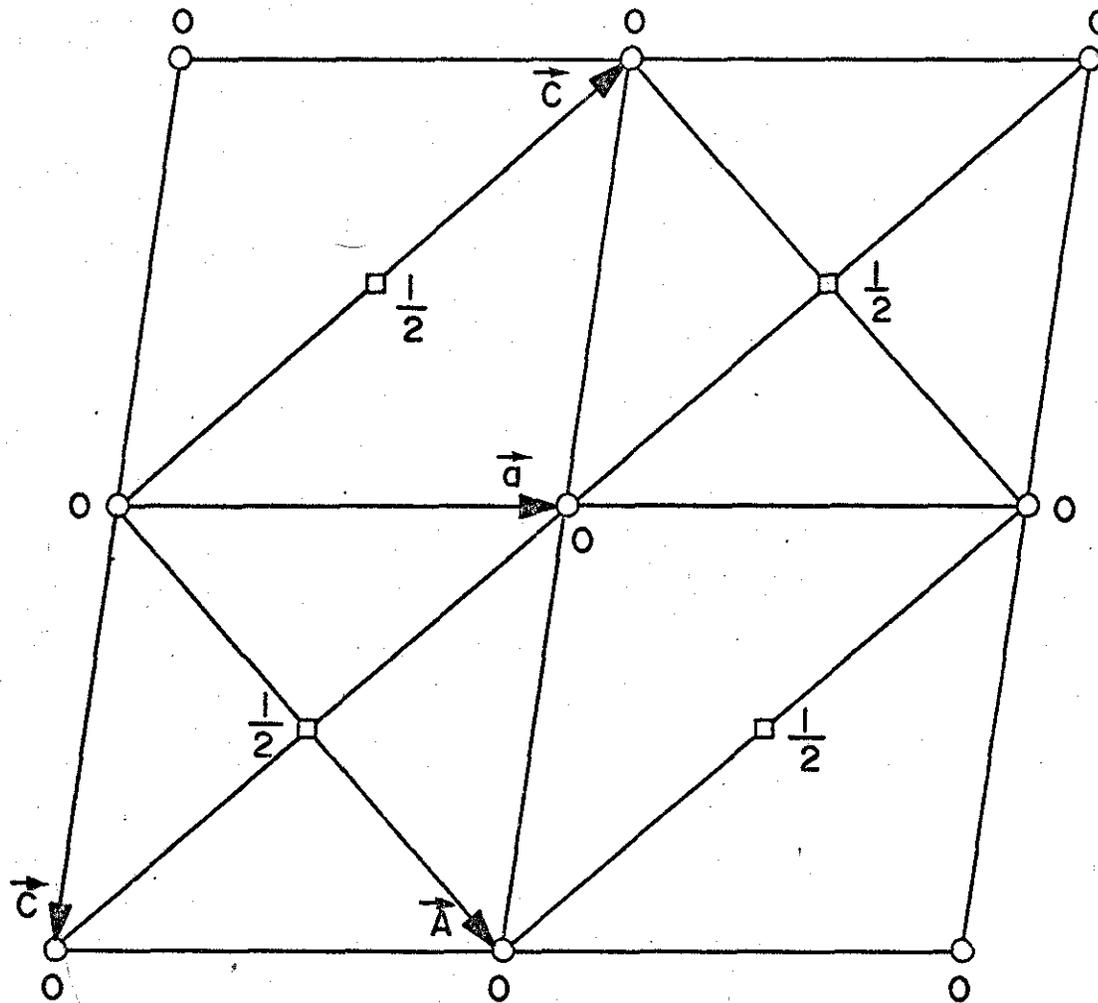


Fig.II-9: PROJEÇÃO DA MALHA MONOCLINICA  
E DA MALHA ORTORRÔMBICA DUPLA, SEGUNDO  
O EIXO COMUM

Se verifica então que a desidratação produz uma contração anisotrópica importante da malha. A saída das moléculas' de água provoca um rearranjo do motivo, de modo a nos apresentarem elementos de simetria do grupo  $Fd2d$ .

#### II-4. - ANÁLISE TERMO-DIFERENCIAL E TERMO-GRAVIMÉTRICA

Nós observamos a desidratação do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  através de um termoflex, Rigaku Denki. O composto foi submetido a um aumento linear da temperatura de  $5^\circ C/min$ .

A figura II-10 mostra os resultados da análise termo-diferencial (A.T.D) e análise termo-gravimétrica (A.T.G.). Neste gráfico, a figura II-10.a. é a curva característica, isto é, a rampa de temperatura utilizada a qual é registrada na ausência da amostra. Na figura II-10.b. observa-se claramente a região em que o composto passa por uma transição, região esta que se encontra compreendida entre  $110^\circ C$  e  $150^\circ C$ . A parte c da figura II-10 mostra o comportamento do gráfico obtido em termo-gravimetria, no qual se observa a perda de massa de água em função da temperatura.

Vemos claramente, através desta experiência que a água de cristalização começa a ser eliminada do composto a partir de  $110^\circ C$  e que este processo tem o seu final em torno de  $150^\circ C$ . Utilizando-se uma taxa de aquecimento mais lenta observa-se que estes extremos são modificados (15). A figura II-11 mostra a percentagem de perda de massa de água em função da temperatura, quando a amostra é submetida a um aquecimento a velocidade constante de  $20^\circ C/h$ . Nesta figura observa-se que a perda é muito lenta no início do aquecimento, sofrendo uma brusca aceleração em torno dos  $100^\circ C$  e atingindo um patamar as proximidades de  $140^\circ C$ , correspondendo a desidratação completa.

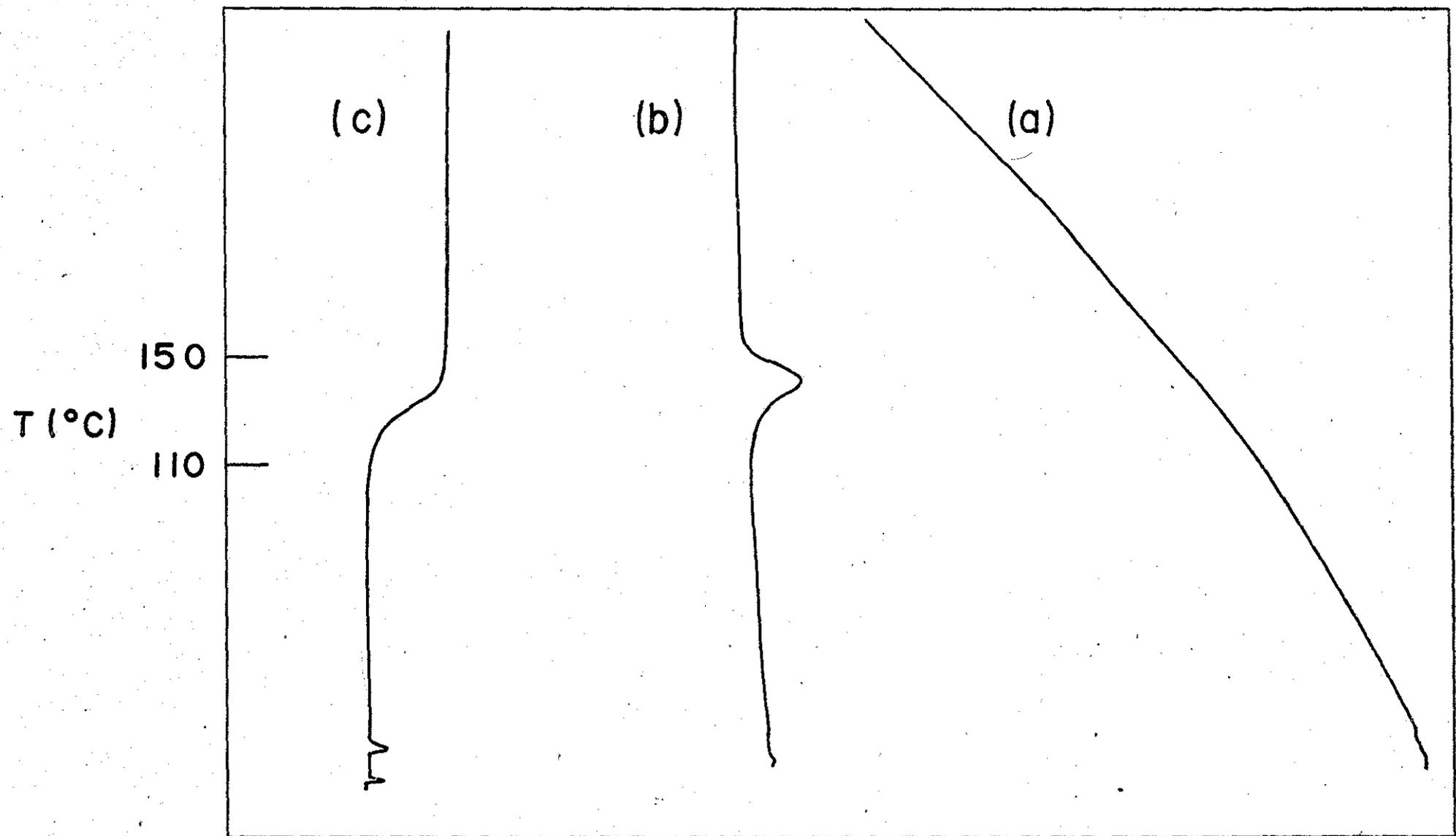


Fig. II-10: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (c) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (b) DO  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

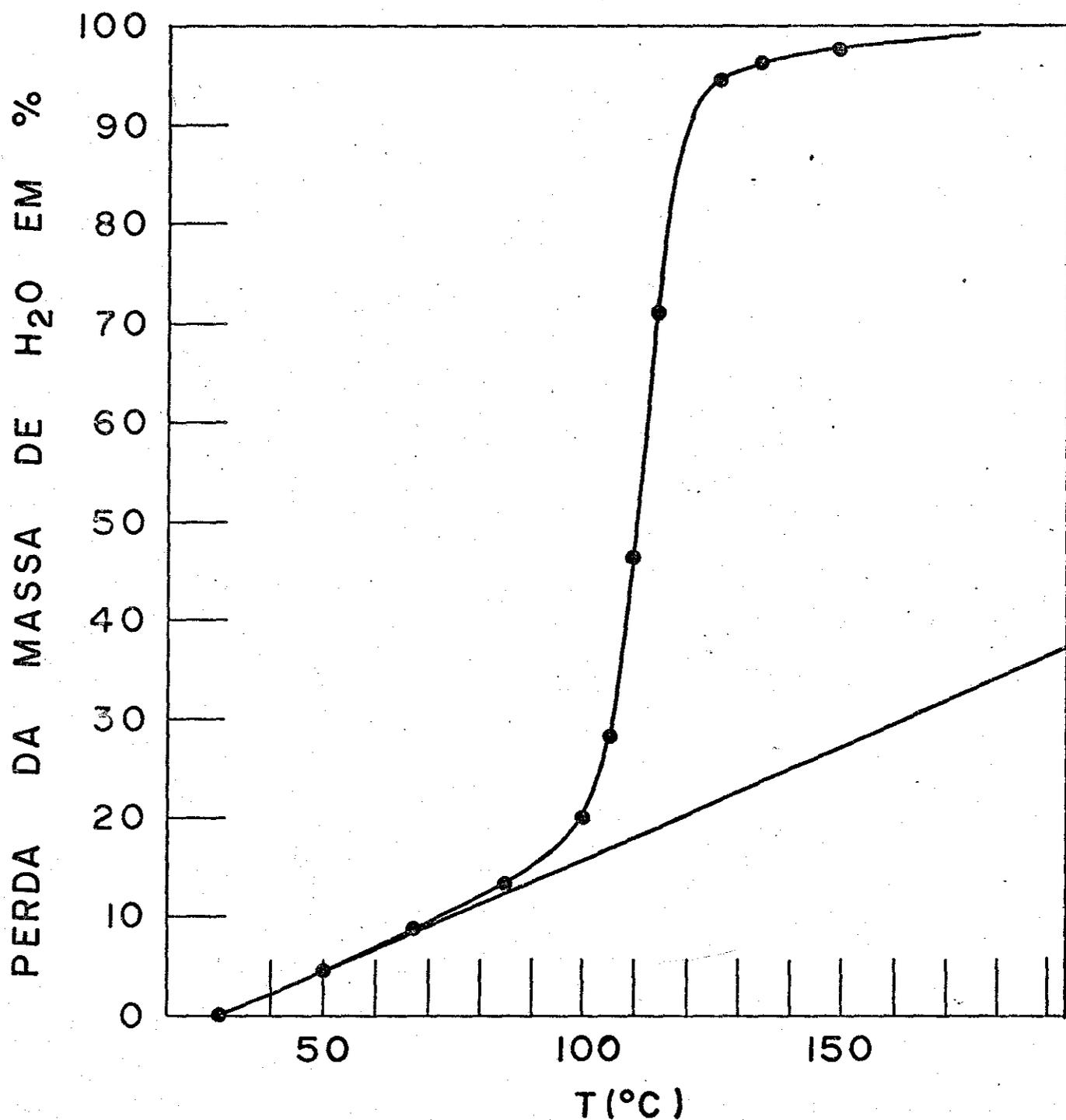


Fig.II-II ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA DO  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A concordância dos resultados obtidos nos vários métodos utilizados (efeito Raman, difração de raios X, análise termo-diferencial e análise termo-gravimétrica) mostra claramente que uma nova fase cristalográfica é revelada quando a água de cristalização começa a ser eliminada do clorato de bário monohidratado.

As variações da perda de massa da água do composto, dão como consequência uma nítida transição de fase a qual ocorre entre 80°C e 130°C.

## II-5. - TRATAMENTO ISOTÉRMICO

Com a intenção de determinarmos a energia de ativação da desidratação do clorato de bário monohidratado, utilizando as técnicas usadas em espectroscopia Raman, realizamos um estudo experimental no qual foi verificado a variação da intensidade da frequência  $\nu_1$  da água com o tempo, mantendo a temperatura constante.

### II-5.1. - Resultados Experimentais.

Três amostras de  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cada uma contendo 4,5cg da substância foram colocadas em três tubos de vidro comum. A eliminação do sinal foi estudada a três diferentes temperaturas: 110°C, 120°C e 130°C. A temperatura foi mantida constante durante toda a duração de cada experiência com uma precisão de cerca de mais ou menos 1°C.

No início da desidratação o sinal correspondente a frequência  $\nu_1$  da água é bastante intenso, todavia rapidamente verifica-se uma diminuição do mesmo, em intensidade. Nós mostramos na figura II-12 a intensidade do sinal no decorrer do tempo. Aqui entendemos por intensidade a altura do pico.

Em virtude das dificuldades experimentais, nem sempre é possível obter a mesma intensidade para os picos portanto, em vista deste fato, as intensidades relativas foram determinadas mantendo-se o valor 8,5cm para a altura do pico da água, valor este registrado no início da experiência realizada a 110°C e normalizando-se por este valor os resultados encontrados nas outras duas experiências, isto é, o valor da altura do pico da água na experiência de 120°C foi 7,1cm e para a de 130°C foi 7,6cm no início das experiências. Para normalizar, multiplicamos toda a sequência de valores encontrados na experiência a 120°C por 1,12 e, aqueles da experiência a 130°C por 1,2. Estes valores já normalizados encontram-se na tabela II-5.

Após um certo tempo a intensidade do sinal tende assintoticamente para o valor zero. Na figura II-13 nós plotamos em função do tempo o logaritmo da intensidade do sinal em função do tempo. Observamos nesta figura que os pontos experimentais se dispõem sobre retas. Se deixamos  $X(t)$  representar a intensidade do sinal no tempo  $t$ , em unidades arbitrárias, temos:

$$X(t) = e^{-t/\tau}$$

Aplicando o método dos mínimos quadráticos aos pontos experimentais obtidos, determinamos para  $\tau$  os valores:

<u>TEMPERATURA</u>	<u>110°C</u>	<u>120°C</u>	<u>130°C</u>
$\tau$	80,78min	25,0min	16,67min

Se vê imediatamente que  $\tau$  varia rapidamente com a temperatura, fato este que nos levou a registrar o primeiro espectro de cada experiência cerca de 10 minutos após a amostra ser colocada no forno.

Fig. II - I2 Intensidade (em unidades arbitrárias) do modo  $\nu_1$  da água em função do tempo.

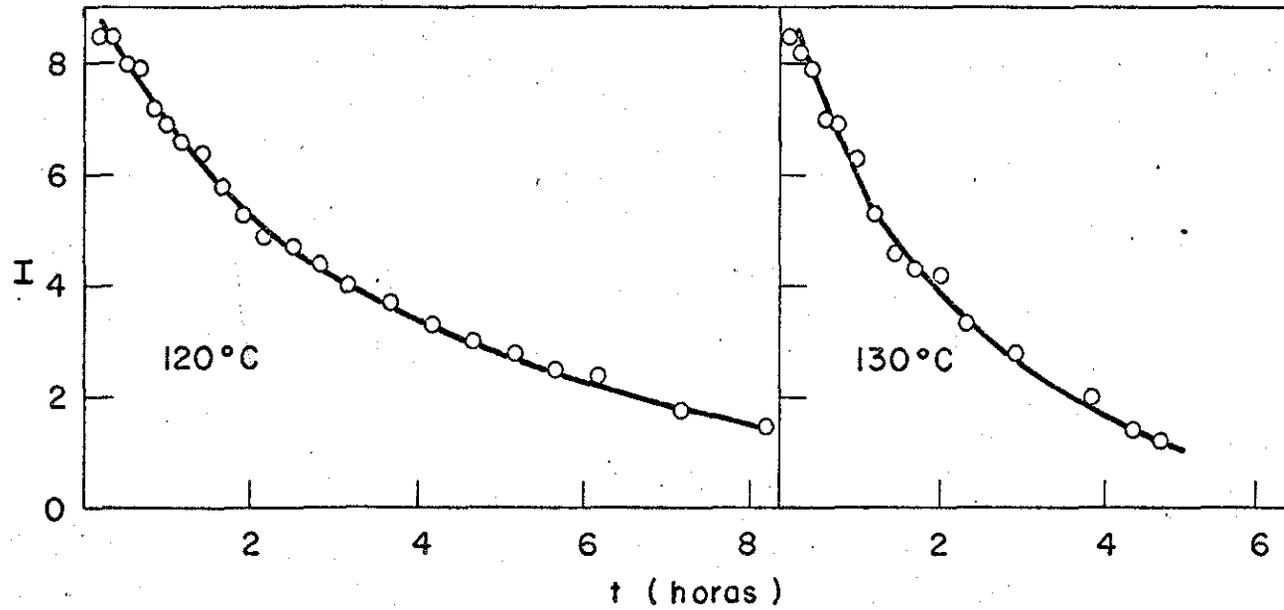
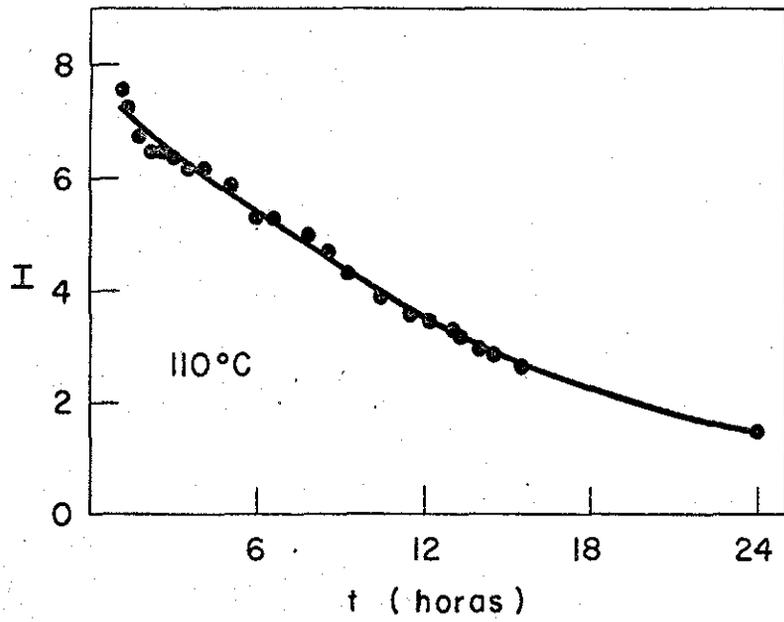


TABELA II-5. - Variações de intensidades relativas da frequência  $\nu_1$  da água no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com o tempo.

T = 110°C		T = 120°C		T = 130°C	
Altura do pico da água em cm	$\Delta t$ min	Altura do pico da água em cm	$\Delta t$ min	Altura do pico da água em cm	$\Delta t$ min
8,5	10	8,5	10	8,5	8
7,6	70	8,5	20	8,0	17
7,3	80	8,0	30	7,9	25
7,0	100	7,9	40	7,0	35
6,8	115	7,2	50	6,9	45
6,5	130	6,9	60	6,3	57
6,5	154	6,6	70	5,3	70
6,4	181	6,4	85	4,6	86
6,2	209	5,8	100	4,3	100
6,2	248	5,3	115	4,2	120
5,9	303	4,9	130	3,3	140
5,3	356	4,7	150	2,8	175
5,3	394	4,4	170	2,0	225
5,0	425	4,0	190	1,4	260
5,0	466	3,7	220	1,2	280
4,7	512	3,3	250		
4,3	563	3,0	280		
3,9	630	2,8	310		
3,6	686	2,5	340		
3,5	733	2,4	370		
3,3	782	1,8	430		
3,2	799	1,5	490		
3,0	841				
2,9	871				
2,7	931				
1,5	1442				

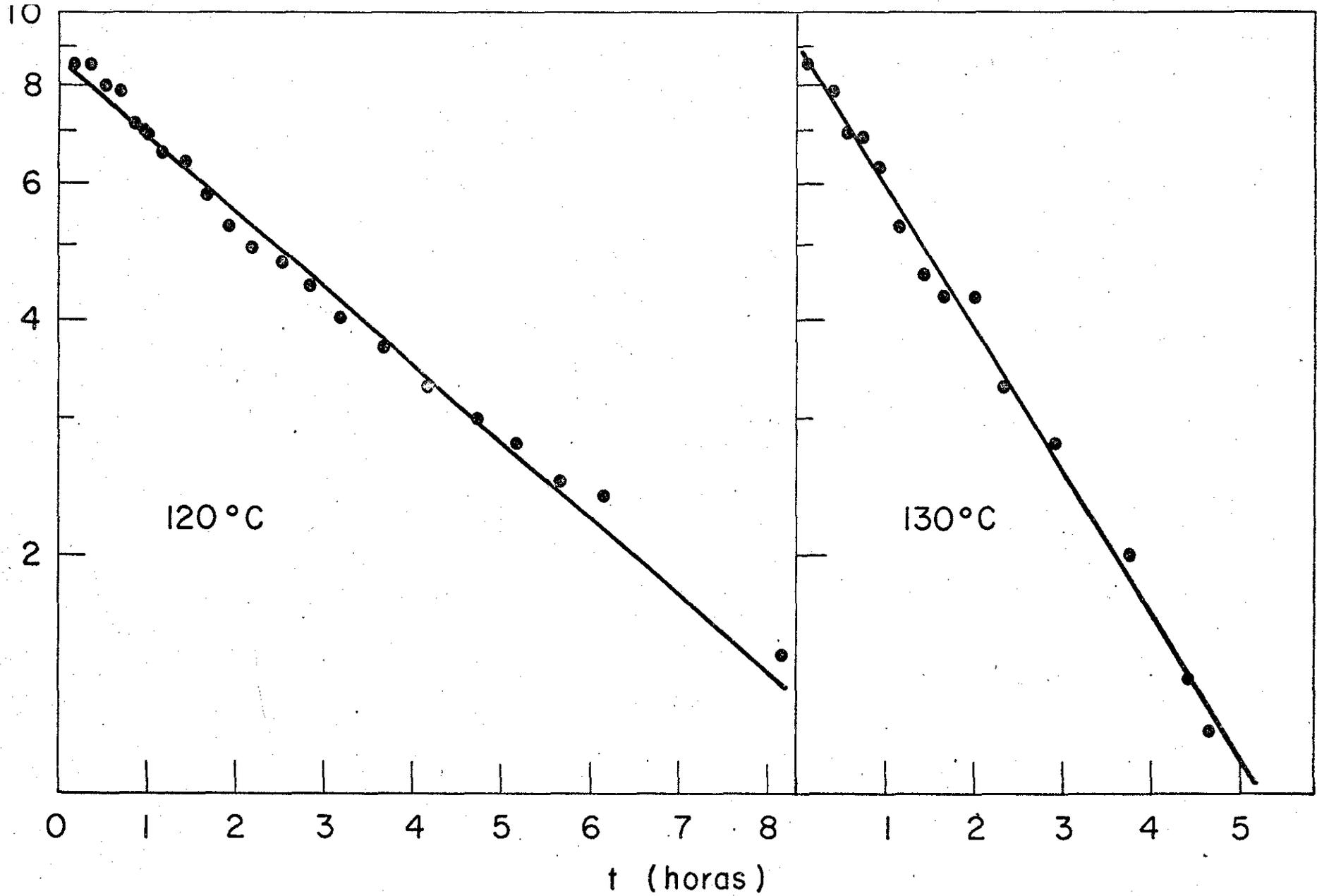


Fig. II-13a Logaritmo da intensidade do sinal no instante  $t$  em função do tempo.

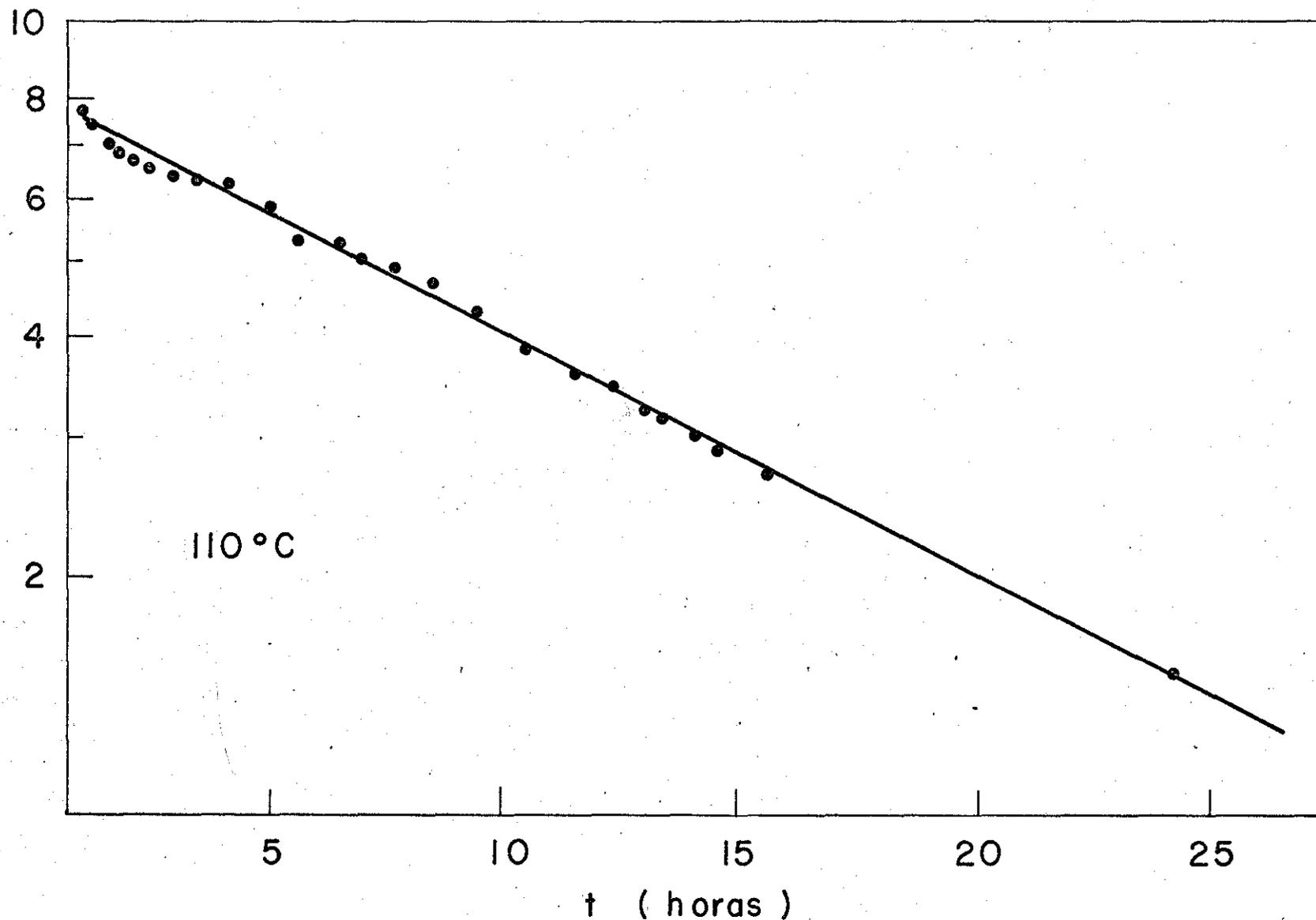


Fig. II - 13 b Logaritmo da intensidade do sinal no instante  $t$  em função do tempo.

Na figura II-14 representamos o logarítmo de  $\tau$  em função do inverso da temperatura absoluta. Os três valores experimentais obtidos definem uma reta. O que nos permite escrever para  $\tau$  a equação:

$$\tau = \tau_0 e^{W/RT}$$

onde  $\tau$  é o inverso do fator de frequência e  $W$  é a energia de ativação.

Aplicando novamente o método dos mínimos quadráticos determinamos para  $W$  o valor 1,41 ev e para o fator de frequência o valor  $5,25 \times 10^{14}$ /segundo.

## II-6. - INFRAVERMELHO

Os espectros infravermelhos para o clorato de bário anidro e hidratado foram obtidos entre  $4.000$  e  $200\text{cm}^{-1}$ , usando-se um espectrofotômetro da Perkin-Elmer modelo 180. Foi usada a técnica de emulsão. Entre  $4.000$  e  $200\text{cm}^{-1}$  foram usadas janelas de ICs sendo que a emulsão de Fluorolube foi utilizada na região  $4000 - 1300\text{cm}^{-1}$  e de Nujol entre  $1300 - 200\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros infravermelhos das amostras policristalinas do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  e  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  são mostrados nas figuras II-15 e II-16 e as frequências e classificação das bandas observadas estão na tabela II-6.

Como se observa nestas figuras os gráficos registrados mostram um comportamento análogo àquele obtido em Raman. Para o composto na forma anídrica, verifica-se o desaparecimento das frequências que correspondem ao modo  $\nu_3$  do hidratado,  $960\text{cm}^{-1}$  e  $975\text{cm}^{-1}$ , surgindo entretanto duas novas linhas deslocadas para frequências mais altas,  $1021\text{cm}^{-1}$  e  $1039\text{cm}^{-1}$ .

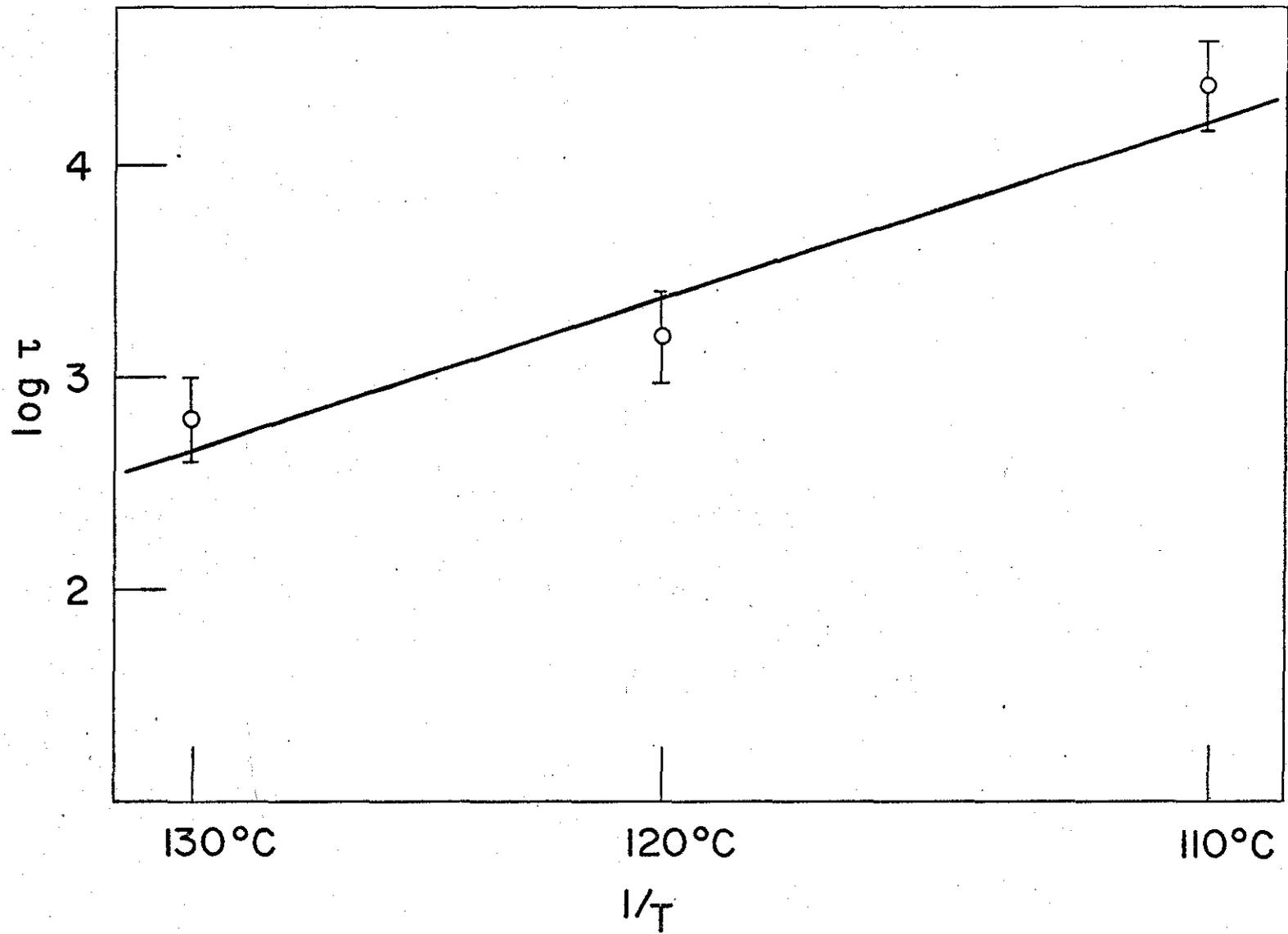


Fig.II-14: LOGARITMO DE  $\tau$  EM FUNÇÃO DO INVER-  
SO DA TEMPERATURA ABSOLUTA

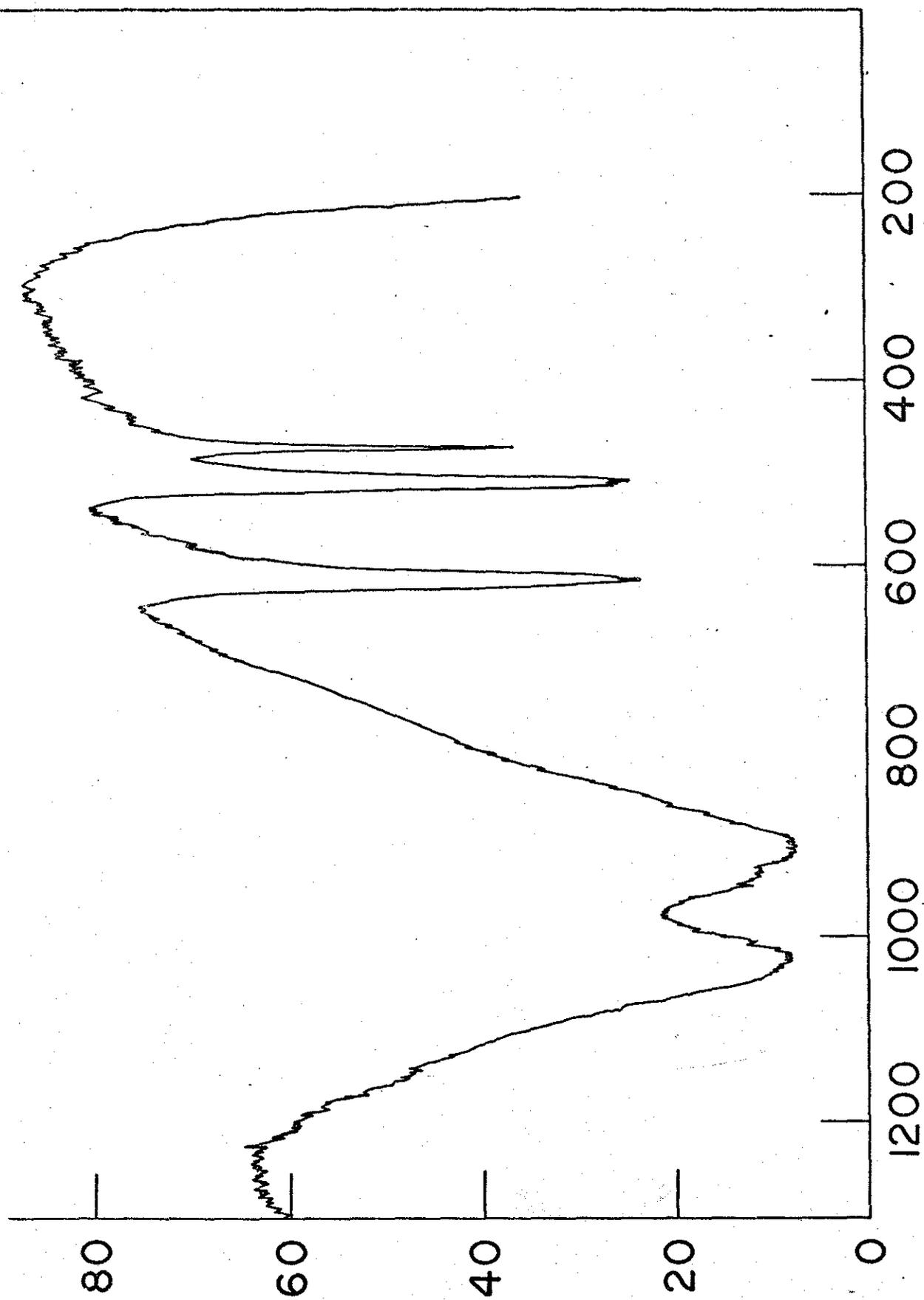


Fig. II-15: ESPECTRO INFRAVERMELHO DO  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$   
FREQUÊNCIA EM  $\text{cm}^{-1}$

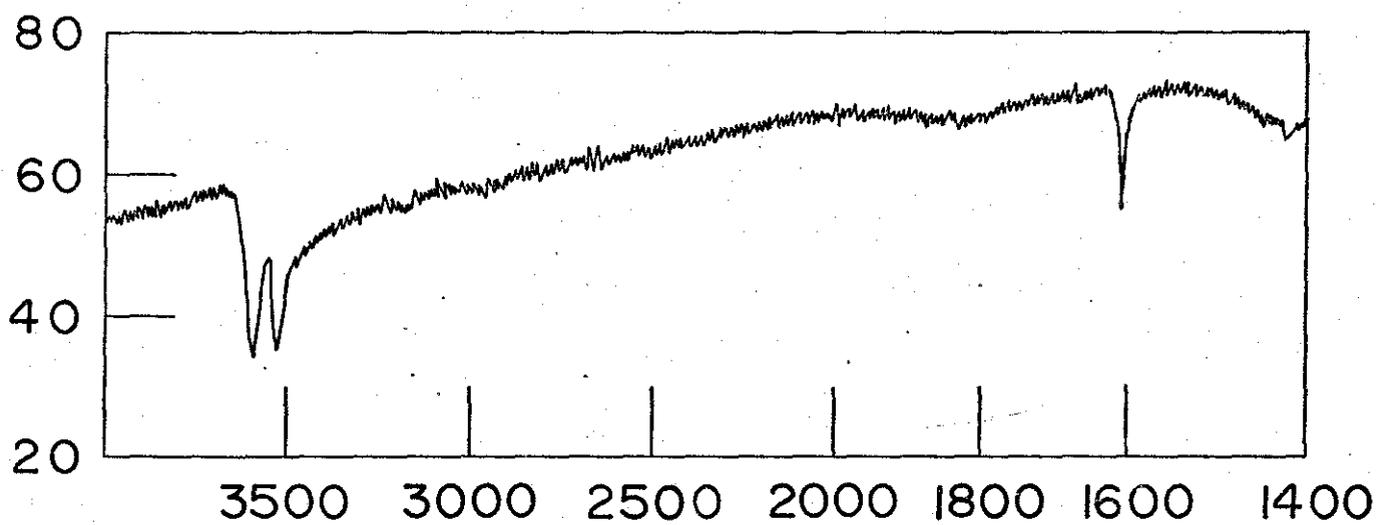
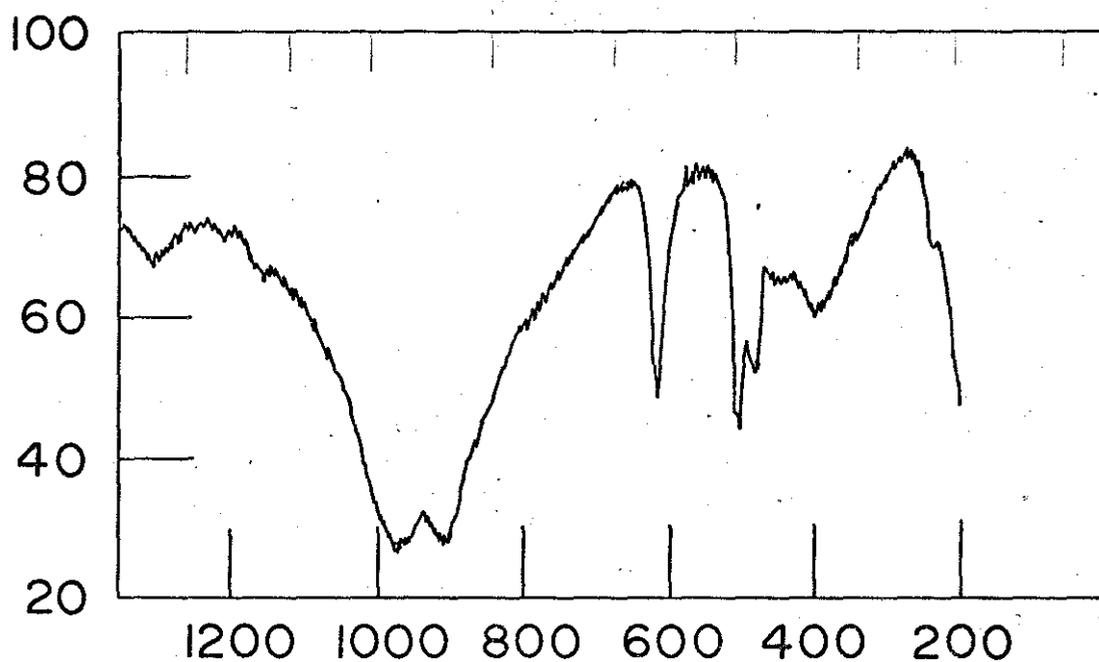


Fig.II-16: ESPECTRO INFRAVERMELHO DO  
 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  A  $300^\circ\text{K}$

TABELA II-6. - Frequências em  $\text{cm}^{-1}$  e classificação das bandas de absorção infravermelho do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$

$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$	
300°K	Intensidade	Simetria( )	300°K	Intensidade
3580	forte	Bu		
3518	forte	Au		
3185	fraca	Au		
1607	forte	Au		
1441	fraca	Bu		
1415	fraca	Au, Bu		
1378	ombro	Au		
1305	forte			
1200	fraca	Bu		
1150	fraca			
1005	ombro			
975	forte		1039	
960	forte		1021	
920	forte		933	
912	forte		915	
			903	
620	forte	Bu	615	forte
615	forte	Au	610	forte
508	forte	Au	512	forte
504	forte	Bu	507	forte
485	forte	Au, Bu	469	forte
454	fraca	Bu		
395	forte	Au, Bu		

CAPÍTULO III

REIDRATAÇÃO

Como mencionamos no capítulo anterior, o processo da desidratação do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é reversível. Vamos nos deter agora no processo de hidratar controladamente o clorato de bário anidro.

### III-1. - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras policristalinas do composto  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  foram obtidas do modo que passamos a descrever.

Colocamos 1g de pó de clorato de bário monohidratado' em um tubo de vidro comum de diâmetro 0,8 cm aberto em uma das extremidades. Este tubo foi colocado em um forno, dentro do qual a temperatura foi elevada lentamente da ambiente até 140°C. A amostra permaneceu no forno durante 72 horas. Com a amostra ainda no forno, o tubo de vidro foi ligado a um sistema de vácuo durante 2 horas, após o que o tubo foi selado.

Após o tubo que contém a amostra, ter atingido novamente a temperatura ambiente, montamos a experiência conforme a figura III-1 e registramos o espectro. Depois o tubo foi aberto em uma câmara seca, com atmosfera de gás inerte e nele colocamos 0,014 ml de água destilada. Selamos novamente o tubo de vidro e esperamos 24 horas para registrar o novo espectro. Continuamos este processo para todas as concentrações que desejávamos.

### III-2. - ESPECTROS RAMAN DO CLORATO DE BÁRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA

Nas figuras III-2 e III-3, estão contidos alguns espectros do clorato de bário em pó, em função da concentração de água. A tabela III-1, nos dá os valores das frequências obtidas' experimentalmente, com as respectivas concentrações de água.

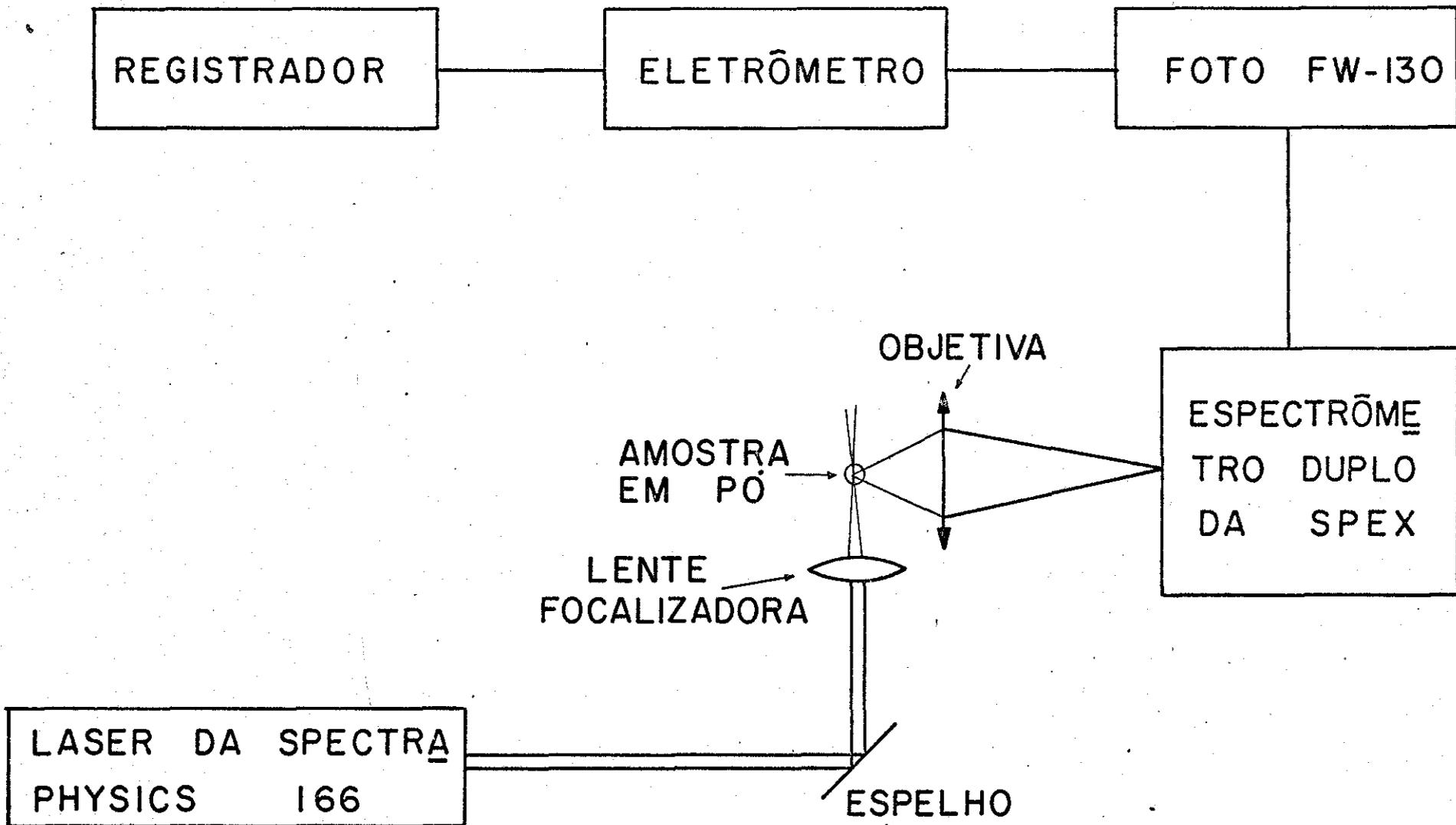


Fig. III - 1: Montagem experimental para determinar o espectro raman da amostra policristalina.

Pelo que se observa na tabela III-1 e nas figuras , é conveniente separar os valores das concentrações obtidas em duas regiões. Região "A", que compreende a solução líquida diluída, desde a forma hidratada do composto até a composição 1.000% hidratada. Região "B", que vai desde a forma anidra até a forma hidratada.

Através da região "A" as bandas de frequência Raman permanecem essencialmente constantes. Os modos internos do íon  $\text{ClO}_3^-$  podem ser classificados com base no modelo  $C_{3v}$ . Como se observa na figura III-3, a separação da banda  $\nu_3$  mostra nitidamente a perda da degenerescência do modo E. Através das composições que pertencem a região "A", os íons  $\text{ClO}_3^-$  ficam rodeados de água e a constância do espectro nesta região nos mostra que estes íons são insuficientemente sensíveis para distinguir entre as moléculas de água que se encontram livres e as que são vizinhas, daquelas que rodeiam o cátion, as quais existem nas concentrações mais altas desta região. Portanto, a separação da banda  $\nu_3$  (E) é a característica espectroscópica mais sensível que se pode avaliar dos resultados aqui apresentados.

Nossas composições pertencentes a região "B" mostram uma nitida tendência das componentes do  $\nu_3$  (E), para frequências maiores (tabela III-1 - figura III-2), observando-se um aumento na separação entre estas componentes. Este último efeito também é observado nas componentes do  $\nu_4$ .

Observamos claramente um deslocamento do espectro em direção a baixas energias, em particular as componentes pares. Para o composto completamente desidratado os modos externos são deslocados para baixas energias. A medida que a concentração de água colocada no composto anidro aumenta, estas frequências vão se aproximando daquelas do composto hidratado. Este comportamento

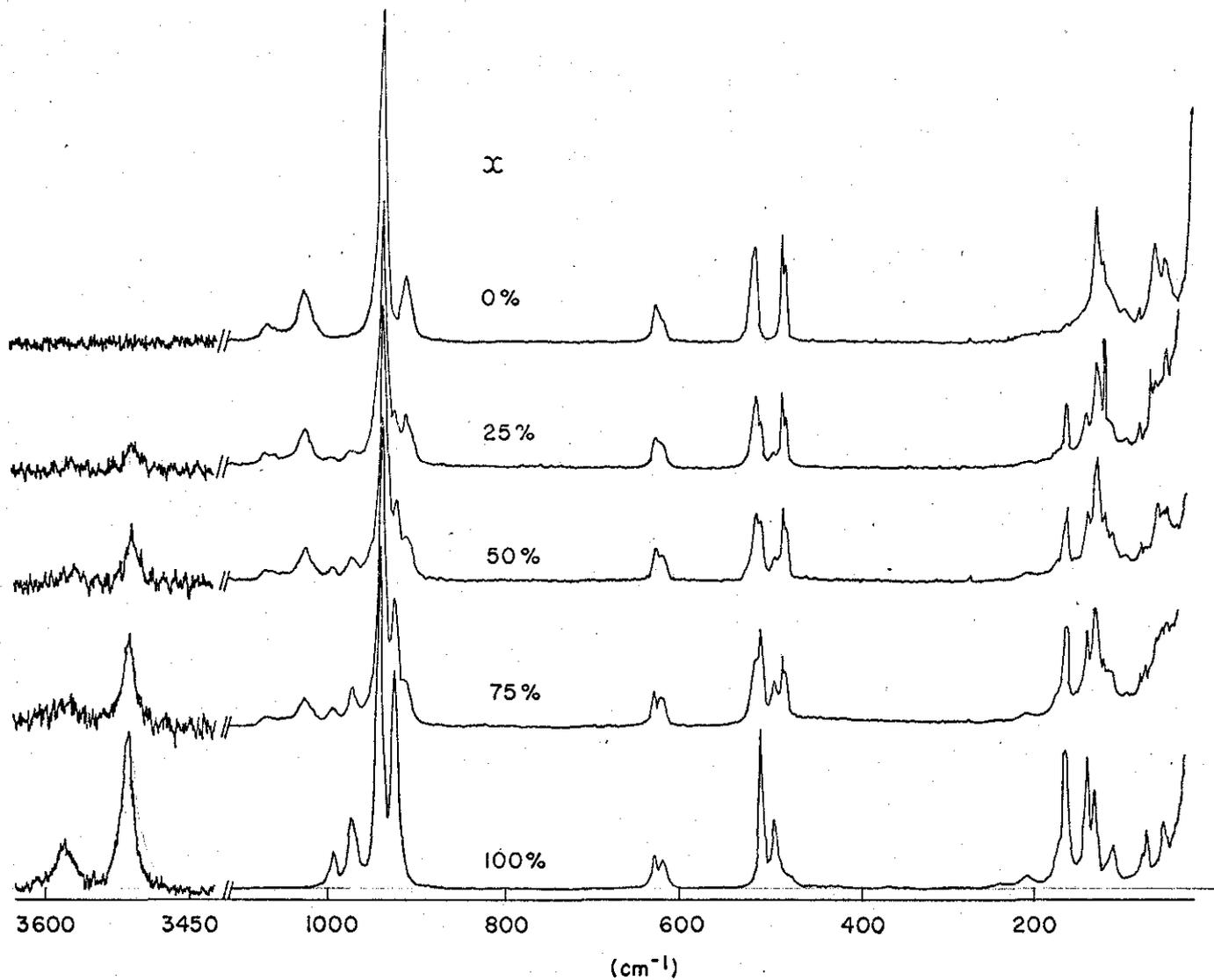


Fig. III - 2 Espectros raman das soluções de  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $x$  é dado em porcentagem de massa de água. (região B)

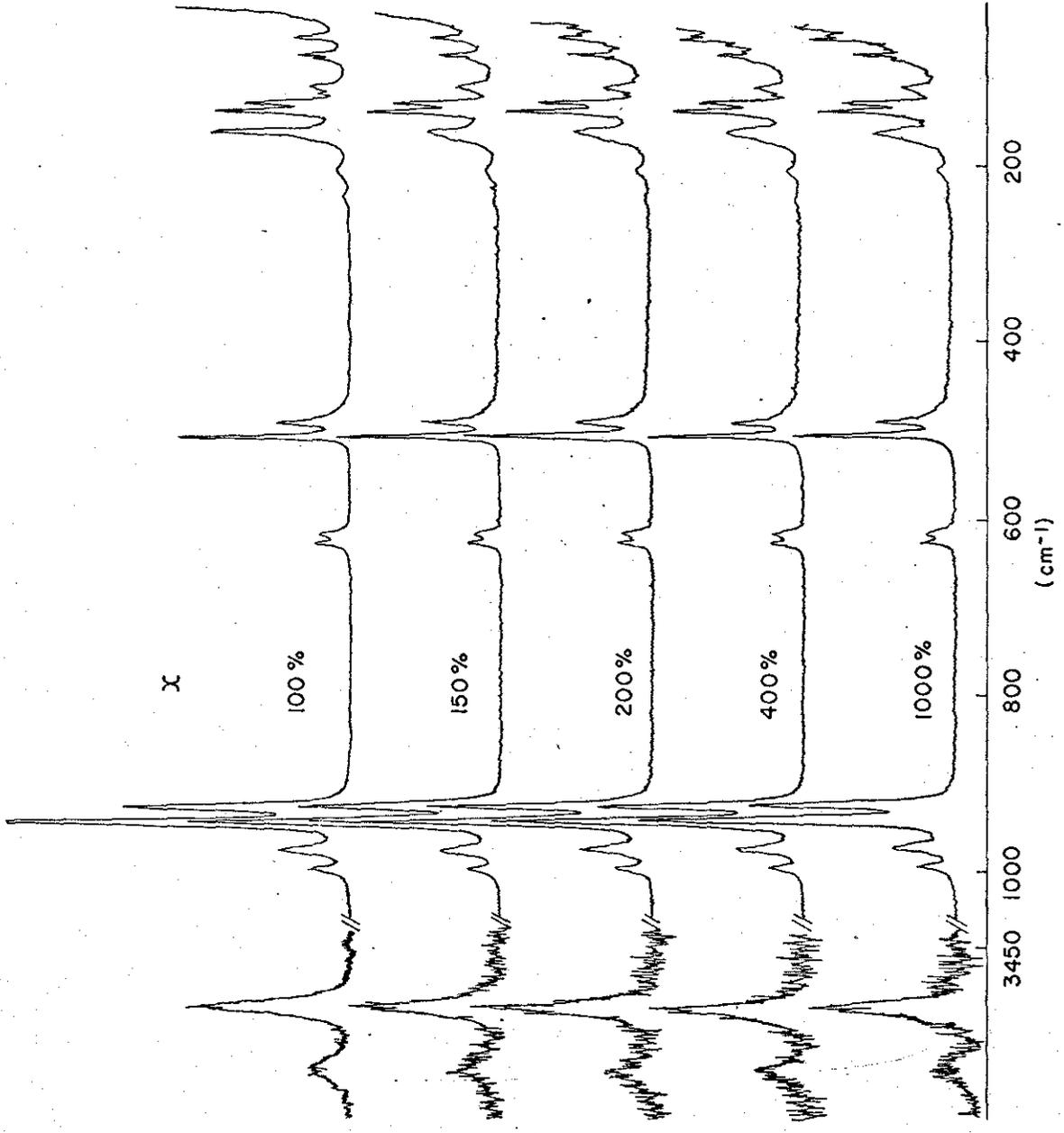


Fig. III - 3 Espectros raman das soluções de  $Ba(ClO_3)_2 \cdot xH_2O$ .  $x$  é dado em porcentagem de água. (região A)

TABELA III-1. - Frequências Raman observadas em várias composições do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

		COMPOSIÇÕES EM PORCENTAGEM								
		0	25	50	75	100	150	200	400	1000
F R E Q U E N C I A S E M C m <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	42	42	42	42
	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
	-	-	51	53	53	53	54	54	54	54
	59	59	59	59	59	59	59	60	60	60
	-	-	-	-	-	-	67	67	67	67
	-	71	71	71	71	71	72	72	72	72
	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77
	92	92	92	92	-	-	-	-	-	-
	-	108	108	108	108	108	108	108	108	108
	111	111	111	111	111	111	111	-	-	-
	116	117	117	117	-	-	-	-	-	-
	124	125	125	125	125	126	126	127	127	127
	-	135	135	135	135	135	135	136	136	136
	157	158	158	158	159	161	159	159	159	159
	201	201	201	203	203	203	203	203	203	203
	-	-	-	-	234	235	233	234	233	233
	473	473	474	474	-	-	-	-	-	-
	477	477	477	477	-	-	-	-	-	-
	-	488	488	488	488	485	486	488	488	486
	-	503	503	503	501	502	502	502	502	501
	508	507	507	507	-	-	-	-	-	-
	614	614	614	614	612	612	611	613	613	612
	619	620	620	621	622	622	624	623	623	623
	904	905	906	908	-	-	-	-	-	-
-	917	917	917	917	916	917	917	917	917	
930	930	931	932	933	933	933	934	934	933	
-	966	966	966	966	965	965	965	965	964	
-	987	987	987	987	987	987	987	987	986	
1019	1019	1019	1019	-	-	-	-	-	-	
1062	1062	1062	1062	-	-	-	-	-	-	
-	3513	3513	3513	3513	3513	3513	3514	3514	3513	
-	3582	3582	3584	3585	3582	3584	3583	3583	3582	

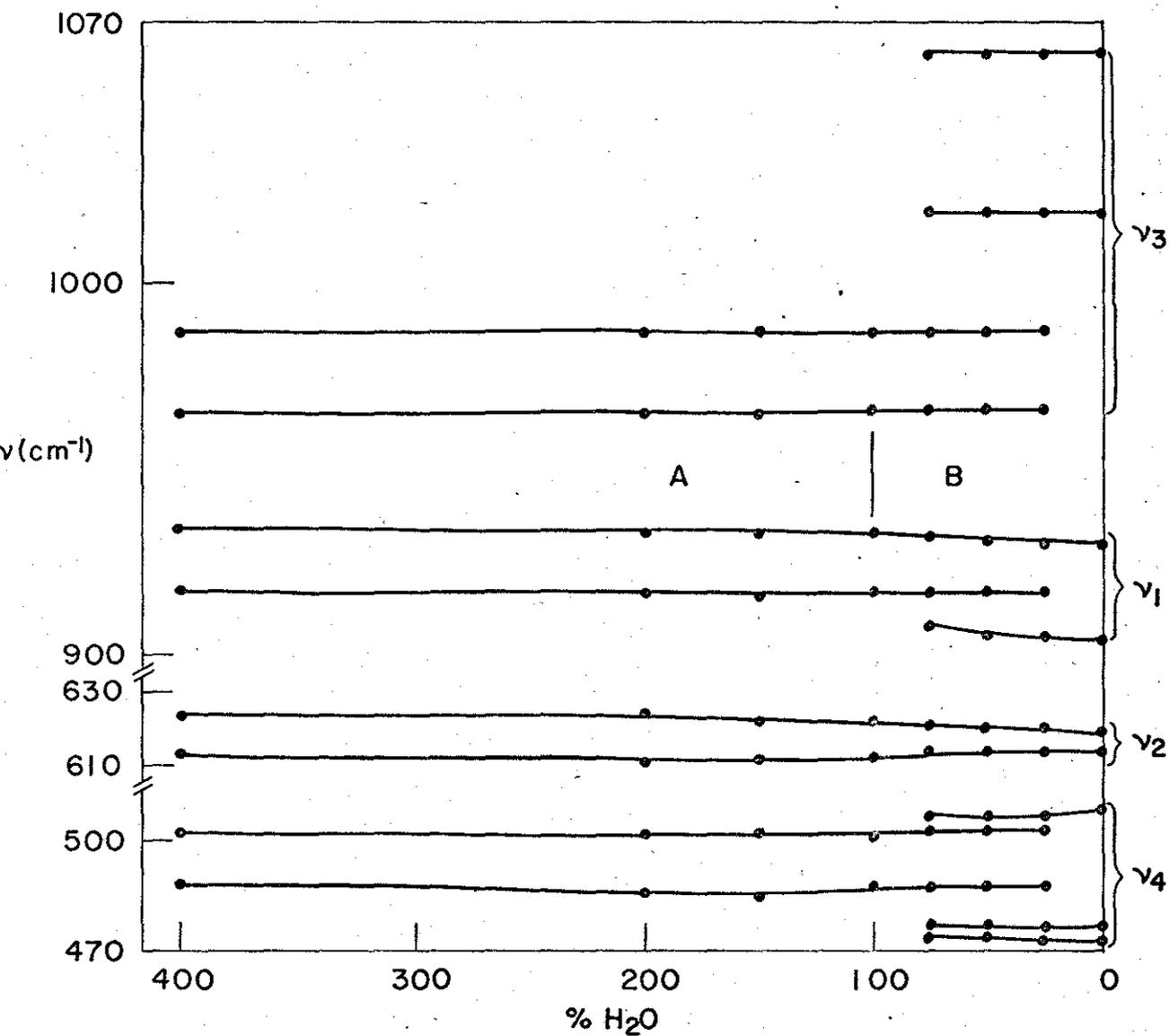


Fig. III - 4 Variação das bandas de frequência observadas experimentalmente em função da percentagem de água colocada no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . As regiões A e B são indicadas.

to, pode ser compreendido em termos de constantes de forças entre ânion e cátion.

As variações das bandas de frequências dos modos internos, observados experimentalmente, com as concentrações de água colocadas no composto anidro são mostradas graficamente na figura III-4, onde a água contida no sistema é expressa em percentagem da massa molecular do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### III-3. - CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORÇA

Como sabemos, os deslocamentos de frequência dos modos internos (ou externos) tem a sua origem no aumento ou diminuição das constantes de forças.

Idealmente, as frequências fundamentais dos íons gasosos livres, devem ser usadas para o cálculo das constantes de forças. Entretanto, na sua ausência as frequências obtidas em soluções aquosas dão uma melhor aproximação do que aquelas obtidas no estado sólido, onde os efeitos do cristal podem causar perturbações significantes (16). As coordenadas internas utilizadas nos nossos cálculos estão definidas na figura III-5.

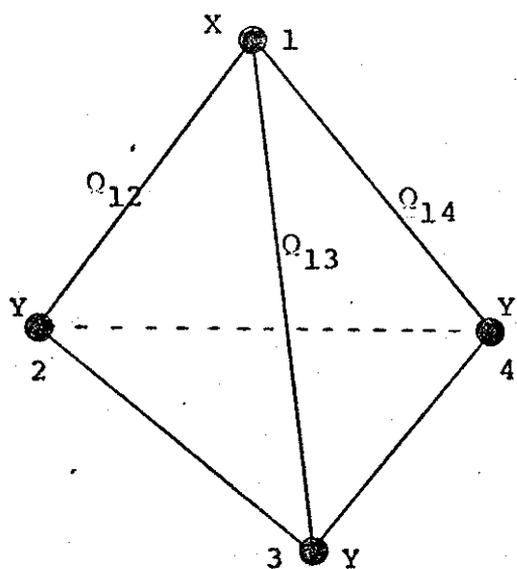


Fig. III-5 - coordenadas internas do íon  $\text{ClO}_3^-$

De acordo com Herzberg (10) a energia potencial para moléculas do tipo  $XY_3$ , admitindo-se um campo de forças geral é dada por:

$$2V = k_1 (Q_{12}^2 + Q_{13}^2 + Q_{14}^2) + 2k'_1 (Q_{12} Q_{13} + Q_{12} Q_{14} + Q_{13} Q_{14}) + k_\delta (\delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2) + 2k'_\delta (\delta_{23} \delta_{24} + \delta_{23} \delta_{34} + \delta_{24} \delta_{34})$$

Onde os  $Q_{ik}$  são as variações nas distâncias XY e os  $\delta_{ik}$  são as variações dos ângulos entre as linhas  $XY_i$  e  $XY_k$ .  $k_1$ ,  $k'_1$ ,  $k_\delta$  e  $k'_\delta$  são as constantes de forças. Desenvolvendo os cálculos, chegamos as seguintes expressões para as frequências:

$$\lambda_{1+\lambda_2} = (1+3 \frac{m_y}{m_x} \cos^2 \beta) \frac{k_1+2k'_1}{m_y} + (1+3 \frac{m_y}{m_x} \sin^2 \beta).$$

$$\frac{12 \cos^2 \beta}{1+3 \cos \beta} \frac{(k_1 + 2k'_1)}{m_y l}$$

$$\lambda_{1+\lambda_2} = \frac{12 \cos^2 \beta}{1+3 \cos^2 \beta} (1+3 \frac{m_y}{m_x}) \frac{(k_1+2k'_1)}{m_y^2} \frac{k_\delta + 2k'_\delta}{l^2}$$

$$\lambda_{3+\lambda_4} = (1+ \frac{3m_y \sin^2 \beta}{2m_x}) \frac{k_1-k'_1}{m_y} + \frac{3(1+\cos^2 \beta + \frac{3m_y \sin^4 \beta}{2m_x})}{1+3 \cos^2 \beta} \frac{(k_\delta - k'_\delta)}{m_y l^2}$$

$$\lambda_{3+\lambda_4} = \frac{3(1+\cos^2 \beta + 3 \frac{m_y}{m_x} \sin^2 \beta)}{1+3 \cos^2 \beta} \frac{k_1 - k'_1}{m_y^2} \frac{k_\delta - k'_\delta}{l^2}$$

Onde,  $l$  é a distância de equilíbrio entre X e Y,  $\beta$  é o ângulo de equilíbrio entre uma ligação X — Y e o eixo de simetria da molécula,  $\sin \beta = (2 \sqrt{3}) \sin \alpha/2$ ; e  $\alpha$  é o ângulo de equilíbrio entre duas ligações X — Y.

Utilizando-se os parametros estruturais determinados por Sikka et al (2) para o  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  e aplicando-se as expressões acima para o íon  $ClO_3^-$  com as frequências por nós observadas no espectro Raman; podemos determinar os valores das constantes de força. Estes valores assim como as frequências usadas nos

cálculos tanto para a forma hidratada como para a anidra, se encontram na tabela III-2.

TABELA III-2. - Constantes de forças determinadas a partir das frequências observadas.

FREQUÊNCIAS OBSERVADAS	CONSTANTES DE FORÇAS CALCULADAS
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$\nu_1 = 933 \text{ cm}^{-1}$	$k_1 = 5,615 \pm 0,002 \times 10^5 \text{ d/cm}$
$\nu_2 = 922 \text{ cm}^{-1}$	$k_1' = 0,293 \pm 0,001 \times 10^5 \text{ d/cm}$
$\nu_3 = 966 \text{ cm}^{-1}$	$k_\delta / l^2 = 1,074 \pm 0,001 \times 10^5 \text{ d/cm}$
$\nu_4 = 488 \text{ cm}^{-1}$	$k_\delta' / l^2 = 0,301 \pm 0,001 \times 10^5 \text{ d/cm}$
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$	
$\nu_1 = 930 \text{ cm}^{-1}$	$k_1 = 7,255 \pm 0,002 \times 10^5 \text{ d/cm}$
$\nu_2 = 619 \text{ cm}^{-1}$	$k_1' = 1,279 \pm 0,001 \times 10^5 \text{ d/cm}$
$\nu_3 = 1019 \text{ cm}^{-1}$	$k_\delta / l^2 = 0,835 \pm 0,001 \times 10^5 \text{ d/cm}$
$\nu_4 = 477 \text{ cm}^{-1}$	$k_\delta' / l^2 = 0,104 \pm 0,001 \times 10^5 \text{ d/cm}$

Como vemos, quantitativamente os resultados por nós desenvolvidos para as constantes de forças, concordam com as variações de frequências observadas nos modos internos.

Na tabela III-1, pode-se observar que a separação entre as duas componentes do modo  $\nu_3$  (E), passa de cêrca de  $20\text{cm}^{-1}$  na forma hidratada para aproximadamente  $40\text{cm}^{-1}$  na forma anídrica. Esta separação de  $40\text{cm}^{-1}$  entre as componentes do modo  $\nu_3$  (E) no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  concorda plenamente com a extensão da separação entre as mesmas componentes determinadas por Gardiner (17) no  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ . Outro fato que se verifica na tabela III-1, é que as duas componentes do modo  $\nu_3$  (E) tem frequências bem maiores na forma anidra do que as suas correspondentes na forma hidratada. De acordo com Gardiner (17) essa marcante tendência para cima de ambas as componentes implica em uma restrição externa, atuando sobre as distensões das distâncias internucleares (stretching), fato este que é refletido no acréscimo das constantes de forças.

Nossa hipótese de que as constantes de forças entre o anion e o cation, são afetadas pela perda da molécula de água, levam provavelmente a malha anídrica a um estado de energia maior que a fase hidratada. Este fato explica a grande tendência que o composto anidro tem em reidratar-se.

## DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os diferentes resultados experimentais, obtidos por efeito Raman, difração de raios X, análise termo-gravimétrica e análise termo-diferencial sobre o composto  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nos mostram essencialmente que:

1- A desidratação do cristal, provoca uma mudança de estrutura do composto. A perda da água de cristalização, leva-o, de uma estrutura inicialmente monoclínica para uma estrutura final ortorrômbica.

2- A temperatura na qual ocorre a mudança de estrutura, está compreendida aproximadamente entre  $80^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$ .

3- A desidratação compreende dois estágios distintos. O primeiro se estende desde a temperatura ambiente, até  $80^\circ\text{C}$  e o segundo estágio de  $110^\circ\text{C}$  a  $135^\circ\text{C}$ , onde a desidratação se completa. Como se observa nas figuras II-5 e II-6, a região de transição entre  $80^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$  se caracteriza, pela brusca diminuição na intensidade de algumas linhas e o aparecimento de novas; passando então o espectro a apresentar uma mistura de linhas das duas fases.

As observações acima nos sugerem a seguinte explicação, apoiada nos trabalhos de Garner (18) e H. Vargas (5), para o processo da desidratação, no qual dois mecanismos são envolvidos.

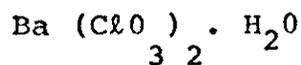
O primeiro está ligado a existência de lacunas de moléculas de água, criadas em diferentes pontos da rede; o segundo mecanismo é aquele em que as lacunas atuam como se fossem núcleos, em torno dos quais, regiões contínuas da fase anidra se desenvolvem.

Na primeira fase da desidratação (25°C a 80°C), o processo é dominado essencialmente pela criação de núcleos. Estes núcleos são responsáveis pela variação da intensidade das linhas Raman conforme se observa nas figuras II-5, II-6 e na ta bela II-4.

Estes núcleos são provavelmente formados na super fície do cristal, ou em sítios associados a outras imperfeições, como por exemplo, deslocações.

A probabilidade de ocorrência de uma lacuna isola da, depende de uma maneira geral, da temperatura, da energia de ativação e do gradiente de pressão sobre as moléculas de água (5). É na superfície dos cristais onde os defeitos estruturais são importantes, que a eliminação das moléculas de água se pro cessa de maneira mais fácil.

Os fatos acima mencionados podem ser observados na figura II-12, onde se verifica uma variação rápida, da in tensidade da linha correspondente à água, no início da desidratação. Pode-se observar na mesma figura, que a magnitudo relati va desse efeito, depende da temperatura na qual, a desidratação foi mantida. Estes mesmos efeitos foram observados por H.Vargas et al, trabalhando com ressonância quadripolar nuclear no



O segundo estágio da desidratação (acima de 110°) está relacionado com as difusões das moléculas e a sua elimina ção do composto. Neste estágio, a desidratação é dominada pelo crescimento de núcleos que formam aglomerados na fase monohidra tada.

Assim nesta etapa da desidratação, as perturbações no espectro Raman, em função da temperatura, são menos pronunciadas conforme se observa na figura II-5.

A passagem do primeiro estágio ( $80^{\circ}\text{C}$ ) para o segundo ( $110^{\circ}\text{C}$ ) é acompanhada por uma transição de fase estrutural, figuras II-5, II-6 e II-8. Esta transição ocorre todas as vezes que surge uma decomposição de fases sólidas (18).

Os resultados experimentais obtidos com o tratamento isotérmico realizado no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  figuras II-12, II-13a, II-13b e II-14 nos mostram que a desidratação é um processo de 1ª ordem que se completa a  $135^{\circ}\text{C}$ , possuindo uma energia de ativação de 1,41 ev e fator de frequência de cerca de  $5,25 \times 10^{14}$ /segundo.

Com relação a reidratação podemos verificar que os espectros Raman do  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  registrados na região B, definida na parte experimental fig. III-2 é muito similar àqueles espectros registrados em função da temperatura fig. II-5.

Observa-se de maneira nítida que nas concentrações intermediárias da região B, aparecem nos espectros quatro frequências na região do modo  $\nu_3$  (E), mostrando claramente uma coexistência entre duas fases cristalográficas.

É de especial interesse notar na região B o que ocorre com o modo  $\nu_3$  (E). No composto totalmente anidro observamos que as componentes do modo  $\nu_3$  (E) se encontram nas frequências  $1019$  e  $1062 \text{ cm}^{-1}$  (tabela III-1). Quando hidratamos o composto com 25% de água, notamos que estas frequências permanecem embora, suas intensidades relativas tenham diminuído. Todavia, o fato mais importante que se observa aqui, é o surgimento de dois novos fonons deslocados para frequências mais baixas  $966$  e  $987 \text{ cm}^{-1}$  (tabela III-1)

Este fato continua a ser verificado a medida que aumentamos o grau de hidratação do composto anidro; observando-se sempre uma diminuição da intensidade relativa dos fonons, que correspondem às antigas frequências, e um acréscimo na intensidade relativa dos fonons que correspondem as novas frequências. Para o composto já totalmente hidratado apenas as novas frequências do modo  $\nu_3$  (E) permanecem, sendo que as suas intensidades relativas tem aproximadamente a mesma ordem de grandeza daqueles, que correspondem ao modo  $\nu_3$  (E) no composto anidro.

Observando-se o estudo realizado no  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura (II-2.1) nota-se que este composto apresenta o mesmo tipo de comportamento verificado na hidratação controlada em sentido inverso, o que vem a confirmar novamente que o processo da desidratação é reversível. Na figura II-5 pode-se verificar que os espectros registrados, mostram que a região do modo  $\nu_3$  (E) se comporta de maneira análoga àquela descrita acima, com relação a hidratação controlada. Além disto observa-se também nesta figura, que os espectros referentes as temperaturas de  $90^\circ\text{C}$  e  $115^\circ\text{C}$ , apresentam o mesmo número de modos internos, registrados, nos espectros referentes às concentrações de água intermediárias da região B.

Como vimos anteriormente, os espectros registrados a partir de  $135^\circ\text{C}$ , nos mostram que uma nova estrutura estável é determinada para a matriz, em virtude da perda da molécula de água. A estrutura do clorato de bário anidro é ortorrômbica de face centrada, e possui 2 moléculas por célula de Bravais.

Este cristal pertence ao grupo espacial  $C_{2v}^{19}$  (5).

Usando a teoria de grupo e o método de Fateley (6), podemos determinar a representação irredutível do clorato de bário anidro:

$$13 A_1 + 13 A_2 + 14 B_1 + 14 B_2$$

Todos os modos são ativos no Raman exceto os tres acústicos ( $1 A_1 + 1 B_1 + 1 B_2$ ) e os fonons ativos no infravermelho são ( $12 A_1 + 13 B_1 + 13 B_2$ ).

A verificação experimental dessa representação ainda não foi por nós conseguida, em virtude de não termos obtido até o momento, a orientação do cristal através de raios X, devido ao grande problema que a reidratação espontanea representa neste caso. Tentativas neste sentido estão sendo por nós realizadas, com a intenção de apresentar em futuro próximo a solução, isto é, obter experimentalmente os fonons por nós previstos.

### CONCLUSÕES FINAIS

O espectro Raman do clorato de bário monohidratado, experimentalmente, concordou com as previsões teóricas, quanto ao número, tipo e atividade dos fonons.

O estudo da desidratação do  $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$  em função da temperatura e o da reidratação controlada, a temperatura ambiente mostram que o processo de desidratação é reversível.

A perda da água de cristalização provoca uma mudança estrutural, a qual ocorre entre 80°C e 110°C. Os resultados experimentais obtidos, usando-se outras técnicas (A.T.D., A.T.G., Difração de raios X e Infravermelho) comprovaram a transição estrutural verificada, por espectroscopia Raman.

O tratamento isotérmico realizado, revelou que o processo da desidratação obedece uma cinética de primeira ordem, com energia de ativação 1,41 ev e fator de frequência  $5,25 \times 10^{14}$ /s.

R E F E R E N C I A S

- 1 - G. KARTHA, Proc. Indian Acad. Sci.Sce. A 36, 501 (1952)
- 2 - S.K.SIKKA, S.N.MONIN, H.RAJAGOPAL and R.CHIDAMBARAM, J. Chem. Phys. 48, 1883 (1968)
- 3 - A.A.SILVIDI and J.W.McGRATH, J.Chem. Phys. 33,1789(1960)
- 4 - R.K.KANNA and J.SOBONADRI, Phys. Statis Solidi (a), 17 65 (1973)
- 5 - H.VARGAS, J.PELZL, J.LAUGIER, D.DAUTREEPPE and J.P.MATTIEU, Journal of Magnetic Resonance vol.20, 269 (1975)
- 6 - W.G.FATELEY & F.R.DOLLISH, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method. Wiley-Interscience
- 7 - JOHN E. BERTHIE, ANTON M.HEYNS and OSCAR OEHLER, Can. J. Chem. vol. 51 2275 (1973)
- 8 - G.M.GUALBERTO, Tese de Doutorado, Univ. Estadual de Campinas (1976)
- 9 - International Tables for X-ray Cristallography vol.I
- 10 - G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure: II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton, N.J. (1945)
- 11 - J.B.BATES, J. Chem. Phys. 55, 494 (1971)
- 12 - R.LOUDON, Adv. in Phys. 13, 423 (1964)
- 13 - T.C.DAMEN, S.P.S.PORTO and B.TELL, Phys. Rev. 142,570 (1966)
- 14 - C.HAES and D.F.HORNING, J.Chem. Phys. 32, 1763 (1960)
- 15 - J.P.MATTIEU, Thèse d'Etat, Université de Grenoble, (1975)

- 16 - D.J.GARDINER, R.B.GIRLING and R.E.HESTER, J. Mol.Structure 13, 105 (1972)
- 17 - D.J.GARDINER, R.B.GIRLING and R.E.HESTER, J. Phys.Chem. 77 ,640 (1973)
- 18 - W.E.GARNER, Chemys<sup>y</sup> of the Solid State, Butterworths, Londres (1955)