

Cinética e mecanismo da reação clorato-ácido nitroso

Rafaela T. P. Sant'Anna (PG), R. B. Faria* (PQ)

*faria@iq.ufrj.br

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: clorato, ácido nitroso, cinética, mecanismo

Introdução

A reação clorato-ácido nitroso tem sido pouco estudada. Emeish¹ estudou esta reação obtendo a lei de velocidade, $v = k[\text{ClO}_3^-][\text{HNO}_2][\text{H}^+]$, a mesma descrita por Edwards.² Recentemente observamos pela primeira vez a formação de NO_3^- e ClO_2^\cdot , em pH ácido.³ Apresentamos agora um estudo cinético completo desta reação, onde obtivemos uma lei de velocidade diferente daquela descrita na literatura.^{1,2}

Metodologia Experimental

A reação foi acompanhada por espectroscopia UV-vis em 358 nm (λ_{max} do HNO_2), à $25 \pm 0,1$ °C, no espectrofotômetro AGILENT 8453 usando apenas a lâmpada de tungstênio para evitar a incidência de luz ultravioleta. O HNO_2 foi gerado in situ pela adição de NaNO_3 no meio ácido (HClO_4) da reação.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o consumo de HNO_2 (λ_{max} em 347, 358, 372 e 386 nm), a produção inicial de NO_3^- ($\lambda_{\text{max}} = 302$ nm, ombro) e a produção final do ClO_2^\cdot ($\lambda_{\text{max}} = 358$ nm).

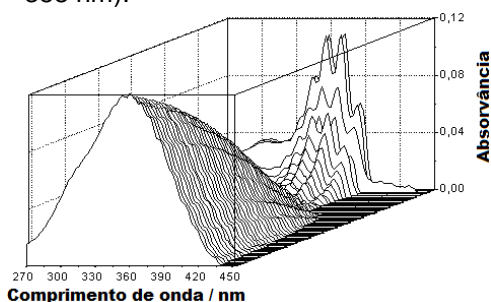


Figura 1: $[\text{NaClO}_3]_0 = 0,1645 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HNO}_2]_0 = 4,19 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,300 \text{ mol L}^{-1}$. Tempo total = 620 s

Através das medidas de velocidade inicial em diferentes concentrações dos reagentes foram obtidos os valores das ordens apresentados na Tabela 1, levando à lei de velocidade $v = k[\text{ClO}_3^-][\text{HNO}_2]^{-1}[\text{H}^+]^2$ ($k = 8,2 \pm 1,8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A ordem 2 do H^+ é provavelmente efeito do pH empregado, que foi bem mais ácido que o empregado por Emeish.¹

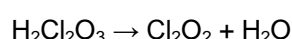
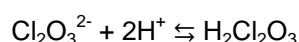
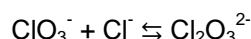
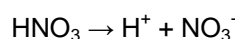
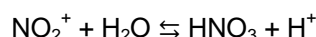
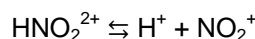
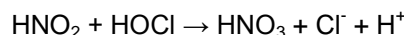
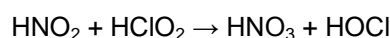
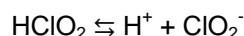
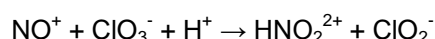
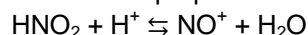
Cabe ressaltar a ordem negativa do nitrito (ácido nitroso), que evidencia o seu efeito inibidor na velocidade da reação. Para explicar a lei de

velocidade obtida é proposto o mecanismo a seguir, onde as últimas 4 reações levam à formação do ClO_2^\cdot pelo mesmo mecanismo da reação clorato-cloreto.⁴

Tabela 1: Ordem dos reagentes ácido perclórico, clorato de sódio e nitrito de sódio, interpretadas como H^+ , clorato e ácido nitroso.

Espécies	Ordem	R ²
H^+	$2,18 \pm 0,07$	0,9989
ClO_3^-	$1,00 \pm 0,05$	0,9962
HNO_2	$-1,08 \pm 0,03$	0,9989

Mecanismo proposto:



Conclusão

A reação clorato-ácido nitroso foi estudada, obtendo-se a lei de velocidade $v = k[\text{ClO}_3^-][\text{HNO}_2]^{-1}[\text{H}^+]^2$ onde $k = 8,2 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, CNPq, PGQu.

1-Emeish, S. S.; *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 902.

2-Edwards, J.O. *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 455.

3- Sant'Anna, R.T.P.; Faria, R.B. "Production of ClO_2^\cdot by the chlorate-nitrous acid reaction" XVII BMIC, 2014.

4-Sant'Anna, R.T.P.; Santos, C.M.P.; Silva, G.P.; Ferreira, R.J. R.; Oliveira, A.P.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1543.