

Cinética e mecanismo da reação clorato-brometo

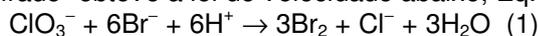
Rafaela T. P. Sant'Anna (IC) e Roberto B. Faria* (PQ)
e-mail:faria@iq.ufrj.br

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFRJ

Palavras Chave: cinética, mecanismo. clorato, brometo, $\text{BrCl}(\text{OH})_3^+$

Introdução

As reações envolvendo oxoânions e íons haleto são estudadas há muito tempo. Do ponto de vista termodinâmico são bem compreendidas, mas os mecanismos ainda são pouco compreendidos. A reação clorato-brometo, Eq. (1), é um exemplo desse tipo e sobre a qual existem poucos estudos. Hirade¹ obteve a lei de velocidade abaixo, Eq. (2).



$$-d[\text{ClO}_3^-]/dt = k[\text{ClO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2 \quad (2)$$

Grieger² confirmou esta lei de velocidade, mas na presença de H_3AsO_4 obteve

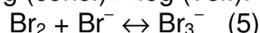
$$-d[\text{H}_3\text{AsO}_3]/dt = k_1[\text{ClO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2[\text{H}_3\text{AsO}_4] + k_2[\text{ClO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+][\text{H}_3\text{AsO}_4]^2 \quad (3)$$

Villata *et alli*³ estudaram a catálise por Mo(V), obtendo a lei de velocidade dada pela Eq. (4).

$$-d[\text{Br}_2]/3dt = k_{\text{Mo}}[\text{ClO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2 \quad (4)$$

Neste trabalho apresentamos a determinação da lei de velocidade dessa reação na presença e ausência de ácido arsênico.

A reação foi acompanhada, medindo-se a velocidade inicial, a $25^\circ\text{C} \pm 0,1$, no ponto isobéptico $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$; ($\lambda = 446 \text{ nm}$; $\epsilon = 111 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), devido a reação (5), empregando-se o espectrofotômetro HP 8452A. A ordem dos reagentes foi determinada pelos gráficos $\log(\text{conc.}) \times \log(\text{vel.})$.



Resultados e Discussão

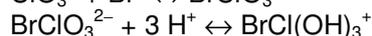
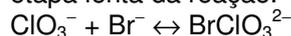
Diferentemente de Grieger², não observamos qualquer efeito catalítico do íon arseniato. Isso pode ser explicado considerando-se que o H_3AsO_4 usado por Grieger, é um ácido monoprótico ($\text{p}K_1 = 2,2$) nas condições empregadas ($[\text{H}^+] \approx 1 \text{ M}$), o que causaria um aumento da velocidade devido ao aumento de $[\text{H}^+]$. Não há, portanto, função específica para o ânion arseniato. Esta interpretação é confirmada pelo fato observado por Grieger de que o ácido arsenioso, H_3AsO_3 , não apresenta efeito catalítico, o que se explica pelo seu $\text{p}K_1$ muito alto (9,2).

A determinação da velocidade inicial da reação clorato-brometo em meio de ácido perclórico, levou às seguintes ordens: clorato = $0,88 \pm 0,01$; brometo = $1,01 \pm 0,02$; H^+ = $3,00 \pm 0,06$. Esses valores levam a lei de velocidade, Eq. (6).

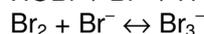
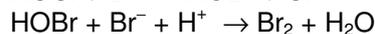
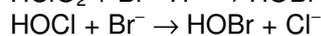
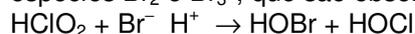
$$-d[\text{Br}_2]/3dt = k_{\text{Mo}}[\text{ClO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^3 \quad (6)$$

A terceira ordem do H^+ difere da segunda ordem encontrada pelos outros autores. Entretanto, o método experimental usado por Hirade é pouco preciso, envolvendo a titulação do Br_2 liberado, borbulhando-se ar através da solução e os dados de Villata *et alli*. na verdade indicam primeira ordem para o H^+ , levantando dúvidas sobre os seus resultados. Por outro lado, a lei de velocidade (3) obtida por Grieger, concorda com os nossos resultados desde que consideremos que cada H_3AsO_4 atua como fonte de um H^+ , levando a ordem do H^+ para três em ambos os termos.

A partir da lei de velocidade (6), propomos o mecanismo abaixo, que se baseia na formação do intermediário $\text{BrCl}(\text{OH})_3^+$, cuja decomposição é a etapa lenta da reação.



Tanto o HOBr quanto o HClO_2 , através das reações rápidas abaixo, levam à formação final das espécies Br_2 e Br_3^- , que são observadas.



A espécie $\text{BrCl}(\text{OH})_3^+$ é semelhante ao $\text{Cl}_2\text{O}(\text{OH})_2$ proposto como intermediário em reações envolvendo clorato, onde um dos Cl foi substituído por Br. Observa-se assim, a diferença entre a química do cloro e a do bromo, pois o $\text{Cl}_2\text{O}(\text{OH})_2$ se decompõe liberando água e formando Cl_2O_2 mas com a troca de um Cl por Br, entra mais um próton e, ao invés da liberação de água ocorre a formação de HOBr e HClO_2 , tal como ocorre na decomposição do $\text{Br}_2\text{O}(\text{OH})_2$ na reação bromato-brometo.⁴

Conclusões

A reação clorato-brometo, não apresenta afeito catalítico de arseniato. A lei de velocidade obtida sugere o envolvimento do intermediário $\text{BrCl}(\text{OH})_3^+$.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ.

¹ Hirade, J. J. *Chem. Soc. Jpn.* **1935**, 10, 97.

² Grieger, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3045.