

## Determinação de ordem de reação em alta força iônica. Desvio causado pelo uso de reagentes com coeficientes de atividade diferentes.

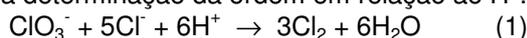
Rafaela T. P. Sant'Anna<sup>1</sup> (IC), Guilherme P. Silva<sup>2</sup> (FM), André P. Oliveira<sup>1</sup> (PG), Carlos E. S. Côrtes<sup>3</sup> (PQ), Roberto B. Faria<sup>1</sup> (PQ)\* [faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

<sup>1</sup>Instituto de Química-UFRJ, <sup>2</sup>Colégio Pedro II, <sup>3</sup>Instituto de Química-UFF

Palavras Chave: cinética, clorato, cloreto, força iônica, coeficiente de atividade.

### Introdução

Embora conhecida há muito tempo<sup>1,2,3</sup>, a reação clorato-cloreto (descrita pelas reações **1** ou **2**, dependendo da razão clorato/cloreto), ainda não teve o seu mecanismo completamente desvendado. Recentemente, mostramos que na determinação da ordem em relação ao Cl<sup>-</sup>, temos um comportamento de primeira ordem em baixas concentrações de Cl<sup>-</sup>, e de ordem zero em concentrações elevadas deste íon, caracterizando um perfil de saturação, e esclarecendo porque a ordem obtida em relação ao H<sup>+</sup> era sempre muito alta, em torno de 11.<sup>4</sup> Neste trabalho apresentamos a continuação deste estudo com a determinação da ordem em relação ao H<sup>+</sup>.



A reação foi acompanhada em 400 nm ( $\epsilon(\text{ClO}_2) = 607 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pela técnica de fluxo interrompido (stopped-flow) utilizando-se o espectrofotômetro HI-TECH SF-61DX2, a 25°C±0,1. Os valores de velocidade inicial para  $[\text{NaClO}_3]_0 = 0,2 \text{ M}$ , a 25 °C e força iônica 4,0 M, foram obtidos após o pequeno período de indução apresentado pela reação.

### Resultados e Discussão

Como a reação apresenta ordens diferentes em relação ao Cl<sup>-</sup>, dependendo da sua concentração, determinamos a ordem em relação ao H<sup>+</sup> nestas duas condições. Assim, para,  $[\text{Cl}^-]_0 = 3,8 \text{ M}$  observou-se uma ordem em relação ao H<sup>+</sup> de 4,24 e para  $[\text{Cl}^-]_0 = 0,5 \text{ M}$  uma ordem de 2,78. Conforme se poderá observar nas Tabelas 1 e 2, ao reduzirmos  $[\text{HCl}]_0$  de um experimento para outro, a  $[\text{Cl}^-]_0$  é mantida pela adição de NaCl, por exemplo.

**Tabela 1.** Velocidades iniciais para  $[\text{Cl}^-]_0 = 3,8 \text{ M}$ .

$[\text{MCl}]_0$	$[\text{HCl}]_0$	$[\text{H}^+]_0$	$v_0/10^{-5} \text{ (M=Na)}$	$v_0/10^{-5} \text{ (M=Li)}$
0,0	3,8	3,8	7,21	7,21
0,2	3,6	3,6	5,77	6,35
0,4	3,4	3,4	4,67	5,70
0,6	3,2	3,2	3,47	4,66
0,8	3,0	3,0	2,67	3,74

Intrigados pela ordens não inteiras obtidas, observamos que os coeficientes de atividade do HCl e do NaCl são bem diferentes em força iônica 4,0 M (1,762 e 0,783, respectivamente) mas para o LiCl o valor de 1,510 é próximo daquele do HCl.<sup>5</sup> Ao substituímos o NaCl pelo LiCl, observamos que as ordens obtidas ficaram ambas próximas de 2 (2,12 e 2,06, para alta e baixa  $[\text{Cl}^-]_0$ , respectivamente).

**Tabela 2.** Velocidades iniciais para  $[\text{Cl}^-]_0 = 0,5 \text{ M}$ ;  $[\text{HClO}_4]_0 = 3,3 \text{ M}$ .

$[\text{MCl}]_0$	$[\text{HCl}]_0$	$[\text{H}^+]_0$	$v_0/10^{-5} \text{ (M=Na)}$	$v_0/10^{-5} \text{ (M=Li)}$
0,0	0,5	3,8	2,08	2,35
0,1	0,4	3,7	2,14	2,23
0,2	0,3	3,6	1,80	2,13
0,3	0,2	3,5	1,66	1,99
0,4	0,1	3,4	1,53	1,87
0,5	0,0	3,3	1,40	

### Conclusões

A ordem em relação ao H<sup>+</sup> para a reação clorato-cloreto é igual a 2 e independe da concentração inicial de cloreto. Estudos cinéticos para determinação de ordem em força iônica elevada devem levar em consideração que para manter a força iônica constante deve-se empregar substâncias que tenham coeficiente de atividade próximos quando uma substitui a outra.

### Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, CAPES.

<sup>1</sup> Sand, J. Z. *Phys. Chem.* **1905**, 50, 465.

<sup>2</sup> Luther, R. e MacDougall, F. H. *Z. Phys. Chem.* **1906**, 55, 477.

<sup>3</sup> Crisci, P.; Lenzi, F. *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 2522.

<sup>4</sup> Silva, G. P.; Oliveira, A. P.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 32ª Reunião Anual da SBQ, **2009**. Painel QI-159.

<sup>5</sup> Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Trans. Faraday Soc.*, **1949**, 45, 612.