

Mecanismo da reação clorato-cloreto envolvendo o equilíbrio de formação do $\text{Cl}_2\text{O}_3^{2-}$ e o intermediário assimétrico ClOClO

Rafaela T. P. Sant'Anna (IC), Cristina M. P. Santos* (PQ), Roberto B. Faria (PQ)
(santos.cmp@gmail.com)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Palavras Chave: clorato, ClO_2 , cloro, ClOClO , dióxido de cloro

Introdução

Mesmo sendo conhecida há bastante tempo¹⁻³, a reação clorato-cloreto (1), que forma ClO_2^\bullet e Cl_2 geralmente na proporção de 2:1, ainda possui seu mecanismo como objeto de debate e, por isso, continua sendo estudada pelo nosso grupo.⁴⁻¹⁰

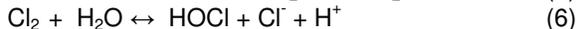
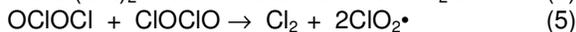


Além da conhecida primeira ordem em relação ao clorato e ordem fracionária variável em relação ao H^+ , entre 3,5 e 4,5, observamos,⁴⁻¹⁰ empregando a técnica de *stopped-flow*, um período de indução e um perfil de saturação de cloreto (em $[\text{Cl}^-]$ baixo a reação é de primeira ordem em relação ao Cl^- , mas a ordem tende a zero para $[\text{Cl}^-]$ alta).

Os mecanismos propostos na literatura não explicam estes fatos e nem foram submetidos à modelagem cinética por integração numérica. Neste trabalho propomos um novo mecanismo que reproduz corretamente, pela primeira vez, as curvas de absorvância contra tempo para diferentes concentrações de H^+ , em condições de alta e baixa concentração de cloreto, em 358 nm e 400 nm, onde ClO_2^\bullet , Cl_2 e Cl_3^- apresentam absorvância (ϵ) de 1250 (λ_{max}); 33,5 e 81 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ para 358 nm e 607; 4 e 8 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ para 400 nm, respectivamente.

Resultados e Discussão

Mecanismo proposto:



Constantes de velocidade: $k_2 = 2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-2} = 0,4 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0,0002 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $k_{-3} = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 800 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-4} = 8000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_5 = 900 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 22 \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 0,00022 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_7 = 1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-7} = 1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$

O equilíbrio rápido (2) permite reproduzir o perfil de saturação do cloreto e, juntamente com os equilíbrios (3) e (4), que precedem a etapa lenta (5), produzem o período de indução observado experimentalmente. A Fig. 1 mostra a boa concordância entre o modelo e os resultados experimentais. Vale ressaltar que a formação de duas moléculas de ClO_2^\bullet e uma de cloro pela reação

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

(5), além de ser uma proposta inovadora, torna o mecanismo relativamente simples, quando comparado com outras propostas da literatura.

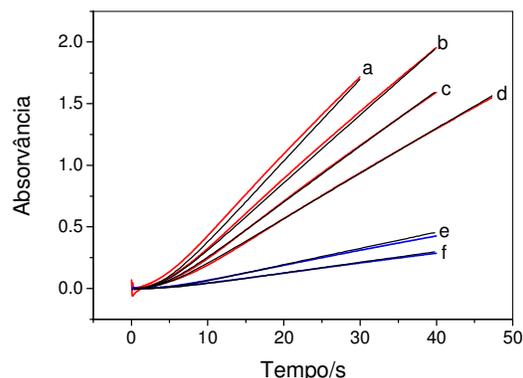


Figura 1. Modelagem da reação clorato-cloreto. Em vermelho e azul são os resultados experimentais em alto e baixo cloreto, respectivamente. Em preto são as curvas geradas pelo modelo. $[\text{ClO}_3^-] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 3,8 \text{ M}$ (a,b,c,d) e $0,5 \text{ M}$ (e,f); $[\text{H}^+] = 3,2; 3,4; 3,6; 3,8 \text{ M}$ (a,b,c,d) e $3,3; 3,7 \text{ M}$ (e,f).

Conclusões

O modelo apresentado, de apenas 4 etapas, seguidas dos equilíbrios (6) e (7), reproduziu os efeitos de variação de $[\text{H}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$.

Agradecimentos

CNPq e FAPERJ.

¹ Sand, J. *Z. Phys. Chem.* **1905**, *50*, 465.

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

³ Crisci, P.; Lenzi, F. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2522.

⁴ Ferreira, R.J.R.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 27ª Reunião Anual da SBQ, **2004**. Painei QI-042.

⁵ Ferreira, R.J.R.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 28ª Reunião Anual da SBQ, **2005**. Painei QI-143.

⁶ Ferreira, R.J.R. Estudo cinético da reação clorato-cloreto, Dissertação de Mestrado, IQ-UFRJ, 2005.

⁷ Ferreira, R.J.R.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 13º Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, **2006**. Painei BMIC-203.

⁸ Ferreira, R.J.R.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 30ª Reunião Anual da SBQ, **2007**. Painei QI-060.

⁹ Silva, G.P.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 31ª Reunião Anual da SBQ, **2008**. Painei QI-137.

¹⁰ Silva, G.P. Reação clorato-cloreto. Cinética e Mecanismo, Dissertação de Mestrado, IQ-UFRJ, 2009.