

ESTUDOS CINÉTICOS DA AQUAÇÃO DO trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl

Aline O. Moura, Paolla C. Martins, Lucas B. F. R. Cunha, Lucas B. Bolzon, Jonas Pertusatti e Alexandre G. S. Prado*
Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70904-970 Brasília-DF

Recebido em 10/12/04; aceito em 27/7/05; publicado na web em 3/2/06

KINETIC STUDIES OF trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl AQUATION. The trans-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride was synthesized in an undergraduate laboratory and its aquation reaction was carried out at different temperatures. This reaction follows pseudo-first-order kinetics and the rate constants, determined at 25, 35, 45, 55 and 70 °C, are 1.44×10^{-3} ; 5.14×10^{-3} ; 1.48×10^{-2} ; 4.21×10^{-2} and $2.21 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The activation energy is $93.99 \pm 2.88 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Keywords: Arrhenius equation; teaching experiment; activation energy.

INTRODUÇÃO

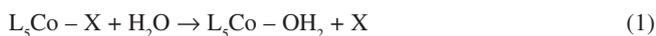
Historicamente, compostos de cobalto têm sido usados como pigmentos de vidros e cerâmicas. Existem registros de cerâmicas egípcias datadas em torno de 2600 A.C. e vidros iranianos em torno de 2200 A.C. que continham pigmentos à base de cobalto. Porém este elemento foi isolado somente em 1780, por T. O. Bergman¹.

O cobalto pertence ao grupo 9 da tabela periódica e está intimamente ligado ao desenvolvimento da química de coordenação. Foi através de complexos de cobalto que Alfred Werner desenvolveu parte de sua teoria, que sucumbiu com as hipóteses de Jorgensen-Blomstrand².

Quimicamente este elemento apresenta os estados de oxidação I, II, III, IV, V e VI, tendo como mais importantes os estados II e III. Os íons Co^{2+} são muito estáveis e podem ser encontrados em vários compostos simples, tais como CoCl_2 , CoSO_4 , CoCO_3 , sendo que todos os sais hidratados apresentam coloração rósea devido ao complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Já os íons Co^{3+} são bastante oxidantes e relativamente instáveis.

Praticamente todos os complexos de Co(III) possuem 6 ligantes dispostos em um arranjo octaédrico. Muitos deles apresentam formas isoméricas, sendo que os ligantes mais comuns são os doadores N (amônia, amina e amida).

Dentre as diversas reações que podem ser estudadas para estes complexos em água, deve-se destacar a aquação como a reação de substituição predominante de complexos octaédricos de cobalto (III)³:



Este tipo de reação é bastante simples e permite seu acompanhamento por alunos de graduação em laboratórios de ensino. Além do mais, muitas reações de substituição podem ser acompanhadas cineticamente, introduzindo aos alunos os conceitos de velocidade de reação.

O objetivo deste trabalho é a síntese de um composto octaédrico de cobalto (III), o trans-diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III) e o acompanhamento cinético da aquação desse composto em diferentes temperaturas para determinação da energia de ativação dessa reação. O experimento é adequado para laboratórios de ensino de química inorgânica.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Todos os reagentes utilizados nas reações apresentadas são de grau analítico e foram usados sem quaisquer purificações prévias.

Síntese do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl

Uma solução aquosa de 10,0 mL, contendo 2,5 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foi preparada. A esta solução foram adicionados 10,0 mL de solução aquosa de etilenodiamina 10%. Em seguida foram colocados 2,0 mL de H_2O_2 , gota a gota. A solução foi posta em banho-maria, à temperatura de 70 °C, até cessar o borbulhamento. Então, foram acrescentados 7,5 mL de HCl concentrado, mantendo o aquecimento até restar 1/3 do volume original. Em seguida, a mistura foi filtrada e seca à temperatura ambiente e lavada com éter etílico para a obtenção dos cristais verdes do composto trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl.

Estudo cinético da aquação do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl

A análise da cinética da aquação do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl foi realizada nas seguintes temperaturas: 25, 35, 45, 55 e 70 °C. Para cada temperatura, foi dissolvida uma alíquota do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl em água. A solução foi separada em 15 diferentes tubos de ensaio e estes foram colocados em banho-maria, com temperatura controlada. A cada intervalo de tempo, um tubo de ensaio foi retirado do banho e a solução foi analisada em um espectrofotômetro Beckman DU-650 para o acompanhamento cinético da reação de aquação.

RESULTADOS

Primeiramente, o complexo trans-diclorobis(etilenodiamina)-cobalto(III) foi sintetizado. Para que esse complexo fosse formado, primeiro o cobalto foi oxidado a cobalto (III) pela H_2O_2 na presença de etilenodiamina. Posteriormente, foi adicionado excesso de HCl para formação da ligação coordenada de cloro com o cobalto, resultando no complexo octaédrico.

Com o complexo formado, foi feito o acompanhamento da reação de aquação deste material. A aquação do complexo trans-

*e-mail: agsprado@unb.br

peratura (Figura 4). Assim, os valores de k foram determinados a partir do coeficiente angular da reta, de acordo com a equação de 1ª ordem:

$$\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = -kt \quad (6)$$

Os valores de k foram obtidos a partir dos coeficientes angulares das retas da Figura 4, e estão apresentados na Tabela 1, nas correspondentes temperaturas de estudo.

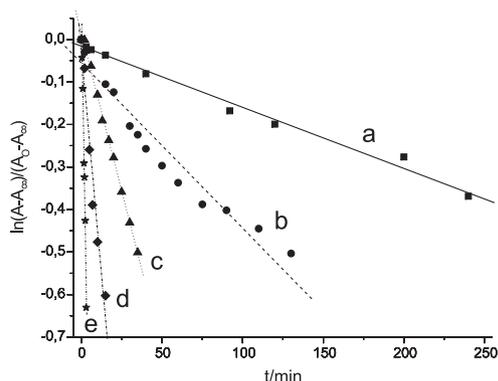


Figura 4. Linearização de cinética de pseudo-primeira ordem para a reação de aqueção do trans-diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III) em diversas temperaturas: 25 (a); 35 (b); 45 (c); 55 (d) e 70 °C (e)

Tabela 1. Valores de constante de velocidade da reação de aqueção do trans-diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III) nas diversas temperaturas de estudo

$T/^\circ\text{C}$	$k/10^{-3} \text{ s}^{-1}$
25	$1,44 \pm 0,06$
35	$5,14 \pm 0,38$
45	$14,84 \pm 0,28$
55	$42,08 \pm 2,32$
70	$221,44 \pm 7,91$

Tendo os valores de k , fez-se o gráfico do logaritmo natural de k em função do inverso da temperatura para se determinar a energia de ativação, E_a , da reação, segundo a Equação de Arrhenius (Figura 5)⁷.

O valor de E_a foi determinado a partir do coeficiente angular da reta da Figura 5, apresentando o valor de $93,99 \pm 2,88 \text{ kJ mol}^{-1}$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta prática permite aos alunos de graduação o contato inicial com a síntese de complexos inorgânicos, bem como a aprendizagem de reações de substituição de ligantes. Mais ainda, ela insere conceitos de cinética química e de energia de ativação.

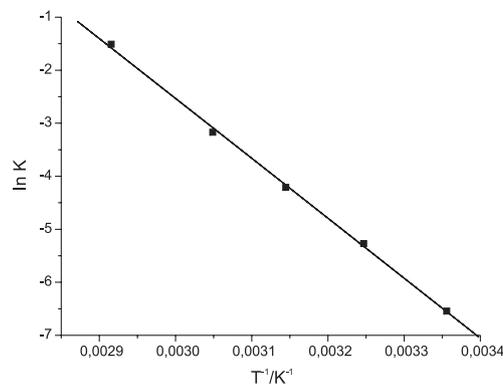


Figura 5. Gráfico da Equação de Arrhenius para a reação de aqueção do trans-diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III)

Assim, o experimento proposto explora diversas áreas da química, tais como química de coordenação, mecanismos de reações inorgânicas, cinética química e permite aos alunos o contato direto com a técnica de espectrofotometria.

Neste experimento, foram sugeridas algumas questões para que os estudantes pudessem consolidar os conceitos desenvolvidos no experimento:

1. Escreva as reações da prática.
2. Escreva a estrutura dos complexos $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ e do composto final obtido.
3. Qual é a função da H_2O_2 na reação química?
4. Qual é a função do HCl na reação química?
5. Qual é o número de oxidação e de coordenação do íon central nos complexos $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ e no complexo final?
6. A constante de velocidade da reação varia com a temperatura?

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/PIBIC pela bolsa cedida a L. B. Bolzon e a A. O. Moura, alunos do 1º semestre 2004 da disciplina de Laboratório de Inorgânica, do período noturno.

REFERÊNCIAS

1. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ª ed., John Wiley & Sons: New York, 1988.
3. Jackson, W. G.; Frasier, B.; Goodyear, K.; Cooper, J. N.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 358, 137.
4. Bailan, J. C.; *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 222.
5. Jolly, W. L.; *Synthetic Inorganic Chemistry*, Prentice Hall: New Jersey, 1960.
6. Atkins, P.W.; Paula, J.; *Atkins' Physical Chemistry*, 7ª ed., Oxford University Press: Oxford, 2002.
7. Avery, H. E.; *Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción*, Editorial Reverte: Barcelona, 1982.