

INFORME-SE SOBRE A QUÍMICA

Eduardo Leite do Canto

Autor de *Química na Abordagem do Cotidiano* – Editora Saraiva

Quem comanda, a rapidez ou o equilíbrio?

Quando reações competem, é importante compreender se há controle cinético ou controle termodinâmico.

Quando substâncias são reagentes de duas ou mais reações que podem ocorrer simultaneamente, diferentes produtos serão formados, conduzindo a uma mistura de produtos. A proporção entre os diferentes produtos na mistura final depende da relação entre as velocidades de formação desses produtos. A isso dá-se o nome de **controle cinético**.

Um caso clássico de controle cinético é o da nitração do tolueno, a 0°C. A distribuição dos produtos (*orto*-, 61,5%; *meta*-, 1,5%; *para*- 37,0%) é reflexo da diferente rapidez com que são formados.

Nem sempre, contudo, se observa o resultado previsto pelo controle cinético. Isso porque, nas condições experimentais, as reações podem atingir o equilíbrio e, assim, a distribuição relativa dos produtos dependerá não das velocidades relativas com que são formados, mas da estabilidade termodinâmica relativa dos produtos no meio reacional. Nesse caso, tem-se o chamado **controle termodinâmico** (ou **controle de equilíbrio**).

A alquilação de Friedel-Crafts do tolueno com brometo de benzila, a 25°C, com GaBr₃ como catalisador, é um caso que permite compreender a distinção entre controle cinético e controle termodinâmico. Veja os dados:

Tempo (s)	% <i>orto</i> -	% <i>meta</i> -	% <i>para</i> -
0,01	40	21	39
10	23	46	31

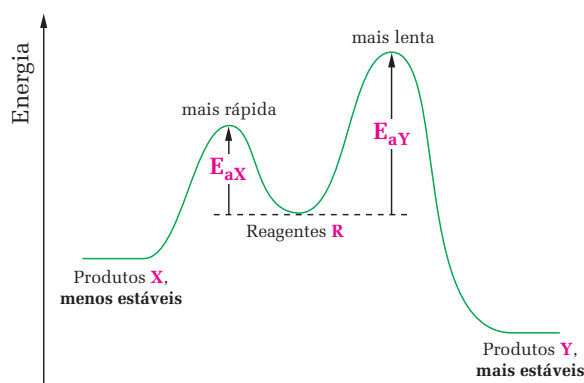
Após 0,01 s, as porcentagens de produtos formados revelam predominância do controle cinético (o grupo metil é *orto-para*-dirigente). Após 10 s, contudo, as porcentagens expressam a situação de equilíbrio, com predominância do isômero mais estável.

Um exemplo interessante é o da sulfonação do naftaleno que, a 80°C, conduz quase que exclusivamente ao isômero 1-substituído (posição anteriormente denominada α). Nessa temperatura, sob controle cinético, a obtenção do 2-substituído é desprezível. A 160°C, por outro lado, obtém-se uma mistura com 20% do 1-substituído e 80% do

2-substituído. O isômero 1-substituído é menos estável devido à interação estérica repulsiva entre o grupo $-SO_3H$ e o hidrogênio da posição 8.

Um dos casos mais clássicos é o da adição de HBr ao buta-1,3-dieno. A -80°C há controle cinético e forma-se uma mistura com 80% do produto de adição-1,2 e 20% do produto de adição-1,4. Por outro lado, a 40°C , sob controle termodinâmico, formam-se 20% do produto de adição-1,2 e 80% do produto de adição-1,4. E, mais interessante, se a mistura obtida a -80°C for aquecida até 40°C , a composição se altera exatamente para aquela correspondente ao controle termodinâmico.

O gráfico permite entender porque o aquecimento favorece o controle termodinâmico. O aumento da energia cinética molecular torna mais rápidas todas as reações envolvidas (diretas e inversas), propiciando a situação de equilíbrio químico. A reversibilidade das reações permite que os produtos de uma reação se convertam nos reagentes, e estes, por sua vez, nos produtos da outra reação.



E isso tem a ver com...

- Cinética química — v. 2, unidade G, e vu, cap. 22
- Equilíbrio químico — v. 2, unidade H, e vu, cap. 23
- Adição conjugada — v. 3, cap. 16
- Substituição aromática — v. 3, cap. 15, e vu, cap. 29
- Substituição no naftaleno — v. 3, cap. 15

Química na Abordagem do Cotidiano, 3 volumes.
Química na Abordagem do Cotidiano, volume único.

