

Controlo cinético e controlo termodinâmico

CITAÇÃO

Corrêa, C. (2016)

Controlo cinético e controlo termodinâmico,

Rev. Ciência Elem., V4(02):016.

doi.org/10.24927/rce2016.016

EDITOR

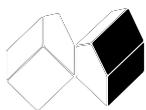
José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2018.

Este artigo é de acesso livre, distribuído sob licença Creative Commons com a designação [CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite a utilização e a partilha para fins não comerciais, desde que citado o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Carlos Corrêa

Universidade do Porto

ccorrea@fc.up.pt

As reações químicas podem ser mais ou menos completas e mais ou menos rápidas. A Termodinâmica trata das questões de equilíbrio e a Cinética trata das questões de velocidade. Em muitos casos as reações mais completas são mais rápidas, mas muitas vezes as reações incompletas são rápidas e as completas são lentas.

O que é que realmente controla uma reação química?

1. Controlo cinético

Quando uma reação é controlada cineticamente, os produtos que se formam mais rapidamente obtêm-se em maiores quantidades. Por exemplo, na nitração do tolueno, a 0°C, obtêm-se os isómeros orto-, meta- e para- nitrotoluenos em percentagens que refletem as respetivas velocidades de formação.

A nitração do tolueno é uma substituição eletrófila semelhante à nitração do benzeno. O agente de nitração é vulgarmente o catião nitroílo, NO_2^+ , obtido da reação entre o ácido sulfúrico e o ácido nítrico (FIGURA 1).

O ácido nítrico protonado perde uma molécula de água e origina o catião NO_2^+ . A este nível elementar pode considerar-se que a substituição se efetua em dois processos elementares, o primeiro mais lento (limitante da velocidade de nitração) e o segundo, perda de um protão, muito rápido.

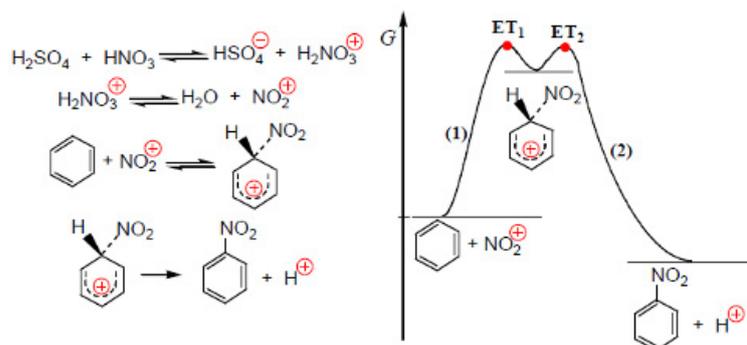


FIGURA 1. Mecanismo da nitração do benzeno.

No primeiro processo forma-se um carbocátion estabilizado por deslocalização eletrônica, o intermediário de Wheland, com a carga positiva deslocalizada sobre o anel (FIGURA 2). No processo (2) o próton sai por ação de HNO_3 e HSO_4^- .

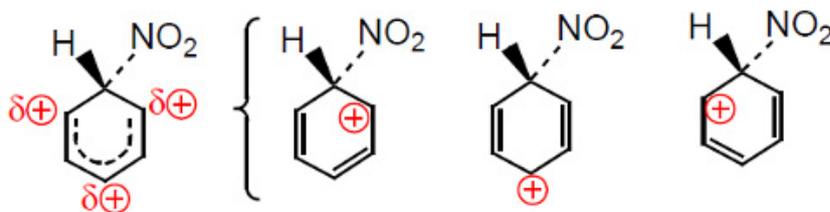


FIGURA 2. Estabilização do cátion nitrobenzenônio por deslocalização eletrônica.

A nitração do tolueno é mais rápida do que a nitração do benzeno (o grupo CH_3 é ativante e orto/para diretor), isto é, favorece a entrada do grupo nitro nas posições orto e para. A FIGURA 3 mostra um diagrama correspondente à substituição.

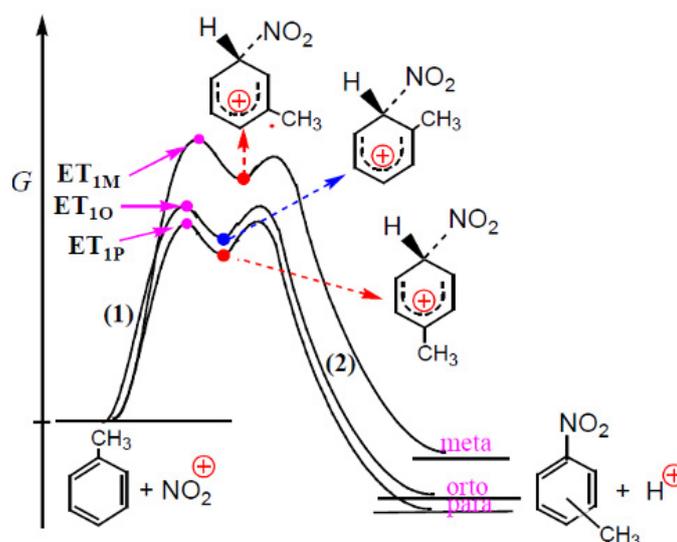


FIGURA 3. Diagrama de energia relativo à nitração do tolueno.

Os estados de transição dos processos (1), $\text{ET}_{1\text{M}}$, $\text{ET}_{1\text{O}}$ e $\text{ET}_{1\text{P}}$, conducentes aos intermediários nitrometilbenzenônio são estabilizados do mesmo modo que os intermediários a que conduzem (FIGURA 4). A estabilização processa por **hiperconjugação**, que consiste na interação da orbital p_z do anel (vazia) com orbitais σ do grupo metilo, mas só ocorre quando o ataque se dá nas posições orto e para.

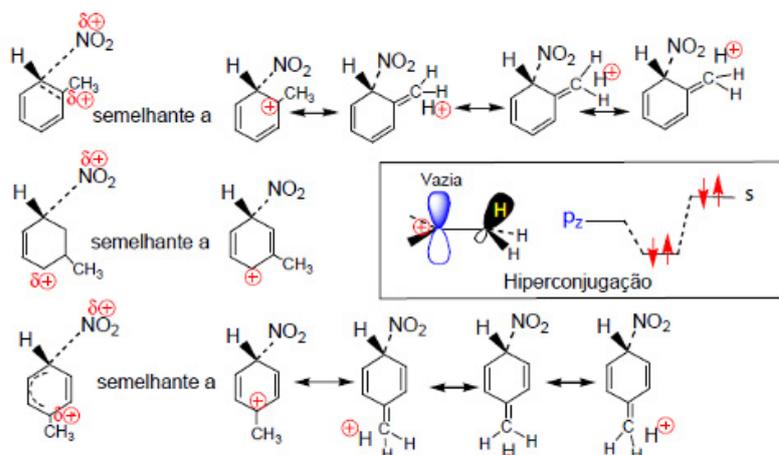


FIGURA 4. Os estados de transição conducentes aos intermediários de Wheland orto, meta e para são semelhantes aos respectivos intermediários, quer dizer, os estados de transição são estabilizados pelos mesmos fatores que estabilizam os intermediários. O grupo metilo só introduz estabilização por hiperconjugação quando o ataque se dá nas posições orto e para.

A velocidade de nitração do tolueno é cerca de 20 a 25 vezes maior do que a nitração do benzeno devido à presença do grupo metilo. A 0°C, a distribuição de isómeros nitrotoluenos é a seguinte: *o*-nitrotolueno – 43%, *m*-nitrotolueno – 4% e *p*-nitrotolueno – 53%, o que correlaciona bem com as velocidades relativas de ataque nas mesmas posições (FIGURA 5).

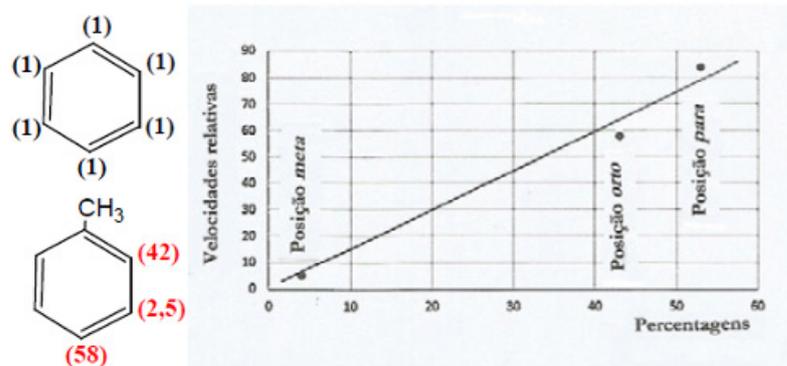


FIGURA 5. Velocidades relativas de nitração das posições do tolueno em relação a uma posição do benzeno.

2. Controle termodinâmico

A constante de equilíbrio de uma reação, K , está relacionada com a variação da energia livre de Gibbs, ΔG° , pela expressão $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Quanto menor (mais negativo) for ΔG° mais completa é a reação. Assim, a reação $A \rightarrow B$ é mais completa que a reação $A \rightarrow C$ que é mais completa que a reação $A \rightarrow D$.

De um modo geral, para uma série de reações semelhantes, as variações de entropia, ΔS° , não diferem muito de reação para reação e, por isso, as variações de ΔG° dependem fundamentalmente das variações de ΔH° ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$).

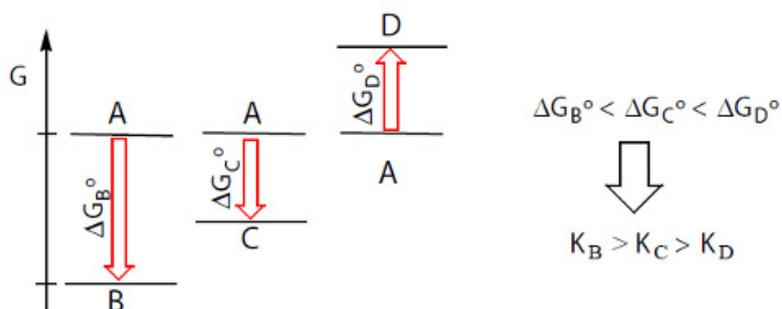


FIGURA 6. As reações são tanto mais completas quanto menor (mais negativa) for a variação de sua energia livre.

A extensão de muitas reações pode comparar-se com base na análise dos efeitos de estabilização/instabilização resultantes da introdução de átomos e grupos na molécula. Por exemplo, a protólise de ácidos carboxílicos é afetada pela presença de átomos e grupos dadores e atraidores de elétrons (FIGURA 7).

Embora os dois ácidos tenham energias livres de formação diferentes, a saída de um próton do grupo carboxílico dos dois ácidos em meio aquoso deveria envolver uma igual variação da energia livre (a azul), quer dizer a energia livre do anião cloroacetato devia situar-se no nível tracejado da figura. No entanto, dada a capacidade do cloro para atrair elétrons, ou seja dado o seu **efeito indutor** negativo, a carga negativa do anião, em vez de se deslocar somente sobre o grupo carboxílico, é também dispersa sobre o cloro. Tal como a **deslocalização** de carga, a sua **dispersão** também contribui para estabilizar os sistemas. No caso da FIGURA 2, a estabilização é de cerca de 10 kJ/mol. O átomo de cloro também exerce o seu efeito no estado inicial (ácido) mas o seu efeito é especialmente importante no anião, por ter uma carga elétrica.

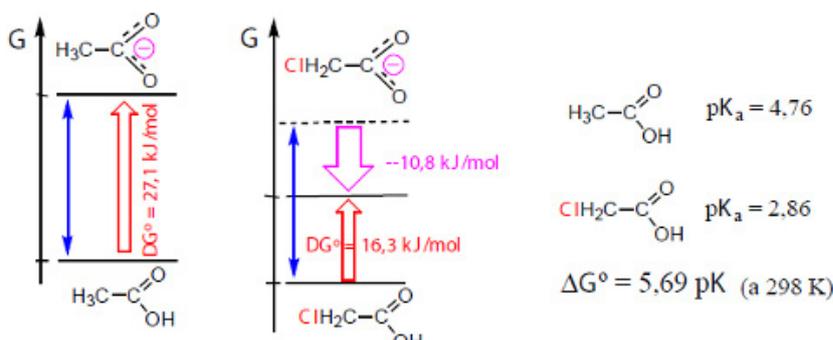


FIGURA 7. Comparação das protólises dos ácidos acético e cloroacético.

Um exemplo mais elucidativo, por partir do mesmo composto inicial, é a protólise do ácido málico (ácido hidroxibutanodióico), que origina em maior percentagem o anião resultante da protólise do grupo carboxílico vizinho do grupo hidroxilo, por ter uma extra-estabilização $\Delta\Delta G$ por ação do grupo OH (fortemente atraidor de elétrons por efeito indutor negativo), o que sucede em menor grau quando o grupo OH está mais afastado (FIGURA 8).

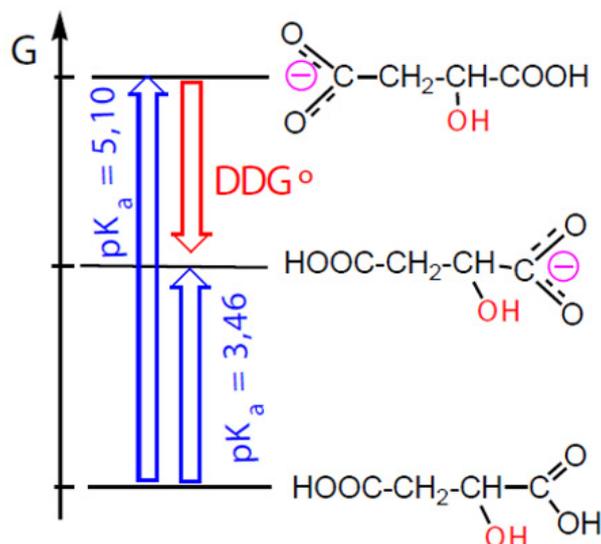


FIGURA 8. Controle termodinâmico na protólise do ácido málico.

Neste caso, a relação entre as constantes de equilíbrio é a mesma que a relação entre as concentrações dos produtos formados o que significa que o controle da reação é termodinâmico.

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{[\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COO}^-]}{[\text{COOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}$$

As reações de protólise de ácidos carboxílicos são bastante rápidas, e os produtos mais estáveis obtém-se em maiores quantidades. São reações controladas termodinamicamente.

3. Controle cinético versus controle termodinâmico

Nos exemplos apresentados encontramos reações controladas cineticamente e reações controladas termodinamicamente. Vamos agora analisar casos em que, para a mesma reação e para o mesmo composto, o controle cinético passa a termodinâmico e vice-versa, conforme as condições da reação.

Consideremos uma reação em que uma substância **A** se pode transformar em **B** ou **C** segundo duas reações paralelas **A**→**B** e **A**→**C**. Pode suceder que a reação **A**→**C** seja mais rápida mas menos completa e que a reação **A**→**B** seja mais lenta mas mais completa.

Qual dos produtos, **B** ou **C**, se formará em maior quantidade? O controle será cinético ou termodinâmico? A FIGURA 9 resume a situação e apresenta um diagrama de energias para as duas reações.

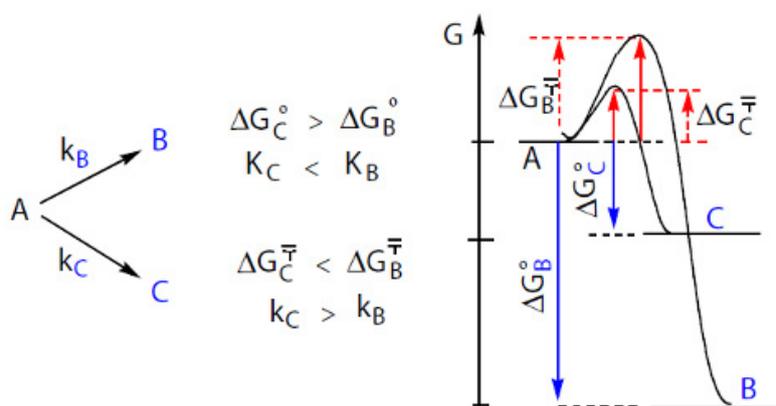


FIGURA 9. A reação $A \rightarrow B$ é mais completa, mas mais lenta. A reação $A \rightarrow C$ é menos completa, mas mais rápida. Qual dos produtos, B ou C, se formará em maior quantidade?

Um caso típico desta situação é a adição de HBr a dienos conjugados em que a adição pode ocorrer nos carbonos 1 e 2 ou nos carbonos 1 e 4. A reação efetua-se via carbocátions resultantes da adição rápida de H^+ à ligação dupla terminal conforme se mostra na FIGURA 10.

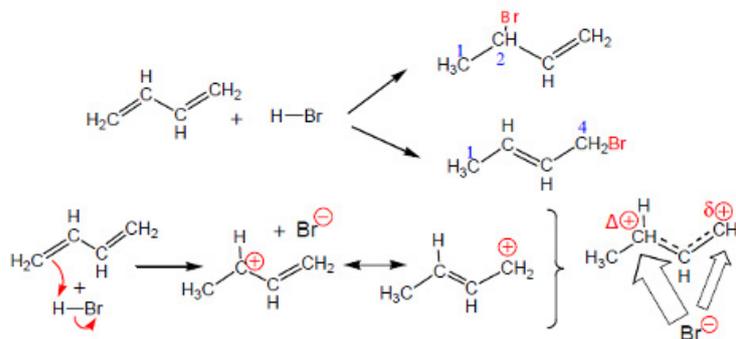


FIGURA 10. Adição de HBr a 1,3-butadieno.

A reação inicia-se pela adição rápida de H^+ à ligação dupla dando um carbocátion estabilizado por deslocalização eletrônica seguida do processo limitante da velocidade (ataque do anião brometo). A primeira estrutura contribuinte do carbocátion é mais importante do que a segunda por ter a carga localizada num carbono secundário, ou seja, o híbrido é mais parecido com esta estrutura do que com a segunda. À direita representa-se o híbrido com uma carga positiva maior no carbono 2 do que no carbono 4. Sendo assim, o ataque do brometo no carbono 2 é mais frequente do que o ataque no carbono 4, ou seja, o ataque no carbono 2 é mais rápido. A adição 1,2 é mais favorecida por questões cinéticas.

Sucede que os alcenos terminais, com a ligação dupla no início da cadeia, são menos estáveis termodinamicamente que os alcenos com a ligação dupla no meio da cadeia, quer dizer, o aduto de adição 1,2, o que se forma mais rapidamente, é menos estável. Pelo contrário, o aduto 1,4, que se forma mais lentamente, é mais estável. O controlo da reação, cinético ou termodinâmico, depende da temperatura (TABELA 1).

Reação	- 80 °C	40 °C
Aduto 1,2	80%	20%
Aduto 1,4	20%	80%

TABELA 1. Percentagem de produtos de adição 1,2 e 1,4 a diferentes temperaturas.

A temperaturas mais altas predomina o aduto 1,4, o mais estável; o controlo é termodinâmico. A temperaturas mais baixas predomina o aduto 1,2, o que se forma mais rapidamente; o controlo é cinético. Jogando com a temperatura pode-se desviar a reação numa direção ou noutra.

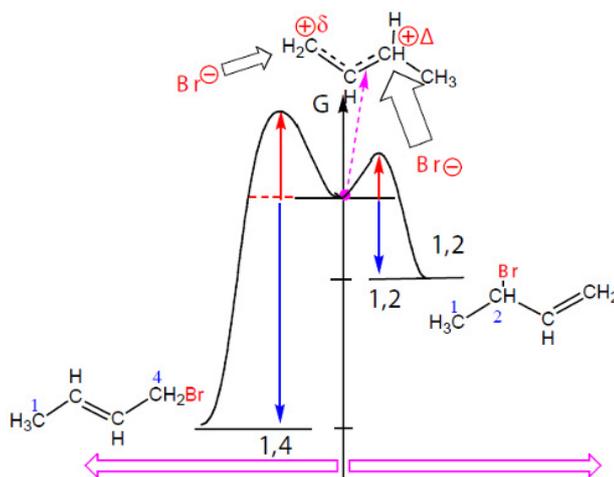


FIGURA 11. Adição de HBr a butadieno. Controlo cinético e termodinâmico.

Qual a razão da temperatura ser determinante no tipo de controlo verificado?

A velocidade específica de um processo elementar relacionase com a energia de ativação pela equação de Arrhenius. Aplicando logaritmos teremos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{ativ.}}{RT}$$

Se representarmos graficamente $\ln k$ em função de $1/T$ obtemos uma reta de coeficiente angular $E_{ativ.}/R$. Como a energia de ativação da reação que origina o aduto 1,4 é maior do que a produz o aduto 1,2, a reta correspondente a $k_{1,4}$ é mais inclinada do que a que corresponde a $k_{1,2}$ (FIGURA 12).

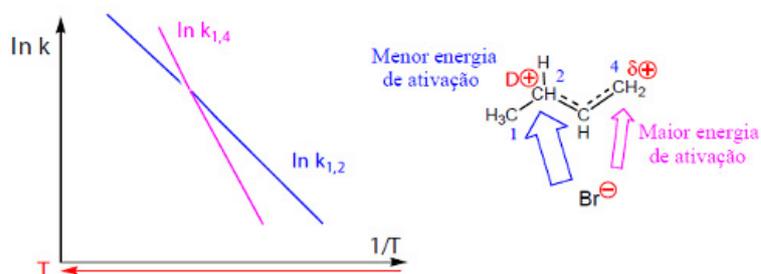


FIGURA 12. Adição de HBr a butadieno. Controle cinético e termodinâmico.

A elevação da temperatura aumenta a velocidade de ambas as reações, favorece até mais a adição 1,4 (maior energia de ativação) em relação à adição 1,2. A cinética deixou, assim, de ser dominante, porque ambas as reações são rápidas, acabando por predominar o produto mais estável. O controle é termodinâmico.

Se aquecermos a mistura de produtos obtidos a -80°C (80% de 1,2 e 20% de 1,4) até 40°C a mistura transformase em 20% de aduto 1,2 e 80% de aduto 1,4 mostrando a reversibilidade das reações. Assim, a temperaturas mais baixas o controle é cinético; a temperaturas mais altas o controle é termodinâmico.

A TABELA 2 mostra outros exemplos.

<chem>C=CC=C</chem> + HCl	25 °C	200 °C
Aduto 1,2	60%	30%
Aduto 1,4	40%	70%
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem> + SO ₃	80 °C	160 °C
Posição 1	91%	15%
Posição 2	9%	85%

TABELA 2. Efeito da temperatura na adição de HCl a butadieno e na sulfonação do naftaleno.

No caso do alceno, o mais estável é o aduto 1,4. No caso do naftaleno, o ácido 2-naftale-nossulfônico é o mais estável por questões estereoquímicas. O ataque de SO₃ na posição 1 do naftaleno é mais rápido devido a maior deslocalização eletrônica do aduto, ao qual o estado de transição se assemelha. Embora se possa escrever o mesmo número de estruturas contribuintes para os dois adutos, no ataque na posição 1 há duas estruturas que conservam a aromaticidade e no outro caso só há uma (FIGURA 13).

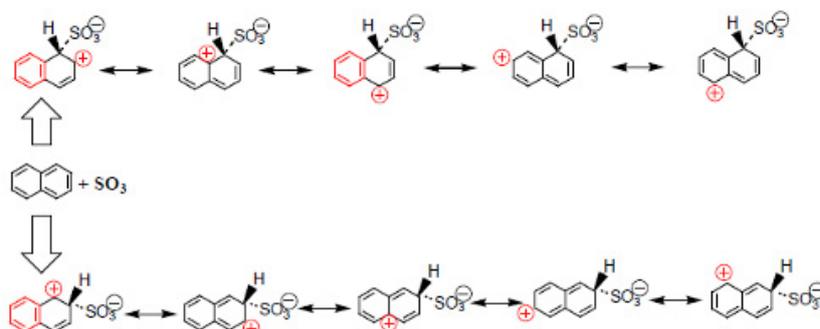


FIGURA 13.

Na FIGURA 14 pode ver-se que o passo limitante de velocidade é o ataque do anel (1), que é mais rápido quando se dá na posição 1. O segundo passo, (2), mais rápido e reversível, conduz aos ácidos sulfônicos correspondentes, sendo o ácido 2-naftalenossulfônico o mais estável por sofrer menores repulsões estereoquímicas pelos átomos vizinhos.

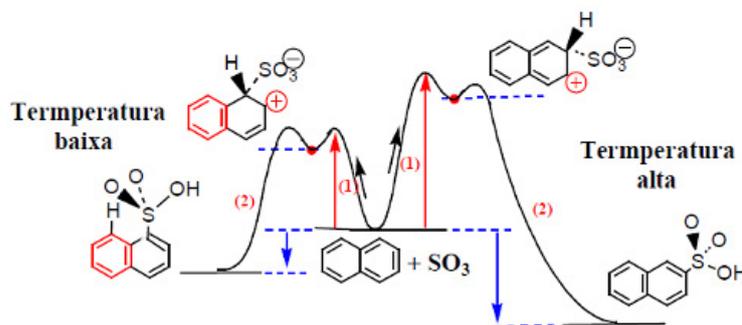


FIGURA 14. Controlo cinético e termodinâmico na sulfonação do naftaleno.