

tindo da hipótese de um mecanismo normal de condução para os iões em solução (4) e (5).

De posse destes conhecimentos parece ser, então, de admitir, numa tentativa de coordenação da teoria com a experiência, um mecanismo misto de condução para os hidrogeniões: alguns hidrogeniões mover-se-ão por saltos protónicos e os restantes hidrogeniões terão um mecanismo normal, hidratados com uma ou mais moléculas de água, sendo o mecanismo anormal o responsável pela alta mobilidade apresentada pelo hidrogenião (2). No nosso trabalho pretendíamos, primeiramente, fazer um estudo da variação da condutibilidade equivalente de soluções clorídricas com a concentração, a diferentes temperaturas.

Com base nos resultados de OWEN e SWEETON (6) obtivemos os gráficos da fig. 1.

Antes de mais, dada a regularidade das curvas, umas em relação às outras, parece-nos poder con-

cluir que o mecanismo de condução se mantém invariável dentro das temperaturas exploradas. Fazemos notar, seguidamente, na diferente aproximação relativa das curvas referentes às diferentes temperaturas, diferença essa que se torna bem visível a partir dos 45° C.

Para apreciar quantitativamente essas aproximações, calculámos as taxas de variação da condutibilidade equivalente limite com a temperatura, encontrando os valores indicados na Tabela II.

Tabela II

$\Delta T = 15^\circ - 5^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 64,3$
$\Delta T = 25^\circ - 15^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 64,1$
$\Delta T = 35^\circ - 25^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 63,0$
$\Delta T = 45^\circ - 35^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 61,2$
$\Delta T = 55^\circ - 45^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 59,0$
$\Delta T = 65^\circ - 55^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 57,4$

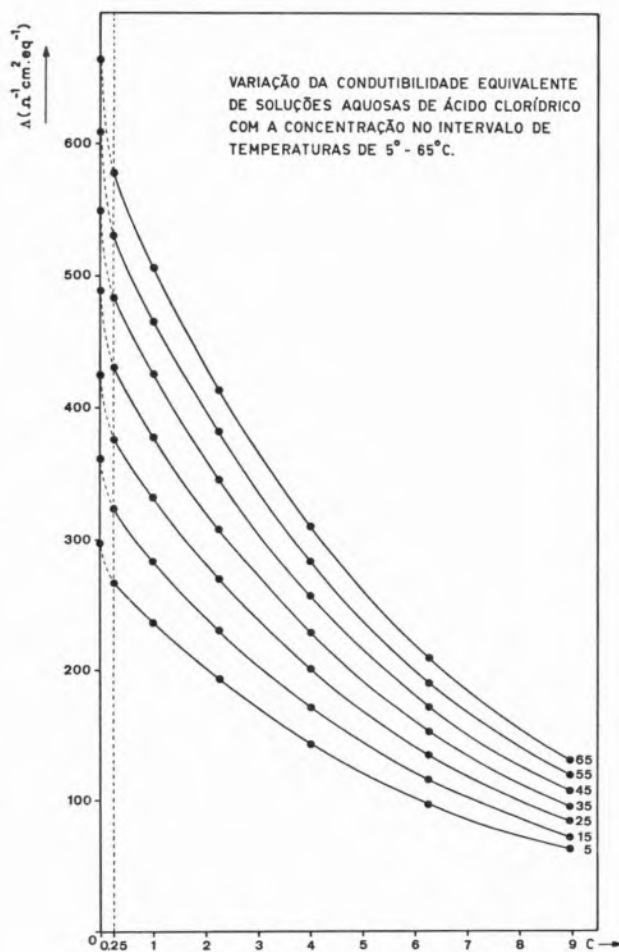


Fig. 1

Parece não restar dúvida que a taxa de variação da condutibilidade equivalente limite começa a diminuir, mais sensivelmente, a partir dos 45° C, aproximadamente.

A diminuição desta taxa parece-nos reflexo de algo que se passa à escala estrutural.

Pensamos assim porque ao analisarmos as taxas de variação da condutibilidade equivalente limite de soluções aquosas de diferentes cloretos, às mesmas temperaturas, tais taxas aumentam pouco.

Se para o ácido clorídrico as taxas diminuem parece ser de admitir que alguma coisa se passa de diferente em relação aos outros cloretos.

Analisámos, então, as taxas de variação da condutibilidade equivalente limite do cloretião e do hidrogenião às mesmas temperaturas e verificámos que para o cloretião as taxas aumentam, embora pouco, ao passo que as taxas para o hidrogenião diminuem sensivelmente, principalmente a partir dos 45° C, aproximadamente (2). Deste modo, fomos levados a pensar que a diminuição que fizemos notar nas taxas de variação da condutibilidade equivalente limite de soluções aquosas clorídricas é devida, principalmente, ao hidrogenião.

Para a explicar recorreremos, então, à teoria dos saltos protónicos. Tais «saltos» serão favorecidos, certamente, por determinadas conformações estru-

turais do solvente, neste caso da água, nomeadamente pelas pontes de hidrogénio características deste solvente.

Ora, um aumento de temperatura implicará, por efeito de agitação térmica, distorções nas moléculas do solvente, rompimento das pontes de hidrogénio e, conseqüentemente, deverá desfavorecer os saltos protónicos. Daí, então, a diminuição das taxas de variação de condutibilidade.

Considerando estas observações e, tendo por base o modelo Cinético, que descreve o processo translacional conductimétrico inferimos que as taxas da energia de activação do processo para as soluções aquosas clorídricas também deveriam diminuir. A partir do referido Modelo Cinético calculámos as energias de activação às temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C e encontramos os valores indicados na Tabela III.

Tabela III

Temperaturas	Energias de Activação cal. mol ⁻¹
15	3.683
25	3.377
35	3.029
45	2.762
55	2.548
65	2.483

Daqui tirámos as respectivas taxas de variação:

$$\Delta E_{15-25} = 306 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{25-35} = 348 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{35-45} = 267 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{45-55} = 214 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{55-65} = 65 \text{ cal mol}^{-1}$$

Na verdade a diminuição das taxas de variação da energia de activação é nítida, principalmente, no intervalo de 55° C a 65° C.

Devemos notar que é precisamente na zona dos 60° C que começam a quebrar-se as pontes de hidrogénio da água.

Do que dissemos, parece-nos que o aumento de temperatura desfavorece os saltos protónicos a partir de certa altura. Isto não passa de uma

hipótese, claro. Mas se assim se passar, será de admitir que a altas temperaturas o comportamento do ácido clorídrico se deverá aproximar do dos outros cloretos.

É claro que não poderemos esquecer que, à pressão normal, as soluções aquosas clorídricas entrarão em ebulição a temperaturas relativamente baixas o que é uma limitação experimental.

Resta-nos, então, o caminho de aplicar pressões suficientemente elevadas.

Têm sido publicados alguns trabalhos sobre a condutibilidade de soluções aquosas de vários cloretos, a altas temperaturas e sob pressão (7, 8, 9). Relativamente ao ácido clorídrico, desconhecemos tais estudos e por isso os iniciámos.

Os resultados obtidos serão comparados com os dos outros cloretos, orientados pelas ideias que apresentámos anteriormente.

BIBLIOGRAFIA

1. Shedlorsky, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1411 (1932).
2. Robinson, R. A. e Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London, 1958, pp. 463, 121, 371, 372, 138, 319, 373.
3. Eigen, M. e Malyer, L., «The Structure of Electrolytic Solutions», Ed. Walter J. Hamer, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959, p. 64.
4. Onsager, L., *Z. Physik*, **28**, 277 (1927).
5. Onsager, L. e Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2689 (1932).
6. Owen, L. e Sweeton, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2811 (1941).
7. Ovenden, P. J., «Ph. D. Thesis», Univ. Southampton, 1965.
8. Ng, W. Y., «Ph. D. Thesis», Univ. Southampton, 1966.
9. Hills, G. J., Ovenden, P. J. e Whitehouse, D. R., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 207, (1965).

CÉSAR A. NUNES VIANA

ANTÓNIO SILVEIRA RAMOS

FERNANDO S. SILVA FERNANDES

Centro de Estudos de Radioquímica
Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Faculdade de Ciências
Lisboa 2