

alimentícias com formação de água e anidrido carbónico, garantindo assim a economia energética do organismo. Procurou esclarecer porque estas substâncias, que fora da célula não sofrem esta oxidação — o que seria aliás o fim do mundo orgânico — são gradualmente «fermentadas» na célula viva. Hoje, que já temos luzes sobre o mecanismo destes processos, sabemos que são de natureza biocatalítica sendo os seus agentes os enzimas, ou seja proteínas que actuam cataliticamente por adsorção e elução alternadas dos substratos assim fermentados. Ora já Bach e Godat pensaram em substâncias proteicas da célula que pudessem passar a peróxidos fixando oxigénio molecular. Segundo Bach, o oxigénio peroxidico poderá ser transportado por enzi-

mas especiais, as peroxidases, a outras substâncias realizando-se assim uma oxidação. Estudou não só estes fermentos mas também as catalases que decompõem a água oxigenada. Assim Bach foi precursor das teorias da oxiredução enzimática de Wieland, Warburg, Thunberg, Keilin e outros, e isto não só no que respeita à vida oxibiontica mas também à anaerobiose, reconhecendo já no seu tempo que a activação do hidrogénio, mais tarde defendida por Wieland, é um mecanismo essencial do metabolismo. Bach publicou ainda muitos e muitos trabalhos que se distinguiram pela sua originalidade e precisão. O seu nome não será esquecido.

KURT JACOBSON
1.º ASSISTENTE DA F. C. L.

PROBLEMAS DE EXAMES UNIVERSITÁRIOS

F. C. L.— Curso Geral de Química e Curso de Química F. Q. N.—Janeiro de 1946.

15—Determinar o paracor dum líquido ($d=1$) que se eleva num tubo capilar, de 0,8 mm de raio, à altura de 20 mm e que apresenta, a 27° C., a pressão osmótica de 0,246 atm., quando 1 g é dissolvido em 2000 cm³ dum dissolvente adequado. R: Como é $\gamma=rhd/2=78,4$ dines/cm e de $PV = nRT = (m/M) RT$ se tira $M=50$, vem para o paracor o valor: $p=M \gamma^{1/4}/d=149$.

16—Em que proporção se deve misturar um soluto 0,1 N de acetato de sódio e um soluto N de ácido acético, para se obter um tampão de $P_H=4,52$. O P_H do ácido acético normal (ácido fraco) é 2,4. R: De $P_H = -\log [H^+] = 2,4$, tira-se $[H^+] = 4 \times 10^{-3}$ e portanto $K_a = [A^-][H^+]/[AH] = 16 \times 10^{-6}$ ou $P_{K_a} = -\log K_a = 4,8$. Substituindo valores em $P_H = P_{K_a} + \log ([sal]/[ácido])$, acha-se $[sal]/[ácido]=1/2$ e, portanto, atendendo aos valores dos títulos dos solutos, vê-se que as proporções, em volume, serão 1 do soluto ácido para 5 do soluto do sal.

17—Pela reacção de 100 g do composto B ($M=200$), segundo: $A_s+B_l \leftrightarrow C_l+D_l$, formam-se 25 g do composto C ($M=100$). Determinar a isotérmica e calcular a quantidade de B, em grammas, para se obterem 100 g de C. O que aconteceria num recipiente aberto se B fosse volátil? R: No 1.º caso, os valores das concentrações no momento de equilíbrio são: $[B] = 0,5-0,25$ e $[C] = [D] = 0,25$ e, portanto, a isotérmica será: $K = [C] \cdot [D]/[B]=0,25$. No 2.º caso as concentrações são: $[C]=[D]=1$ e $[B]=x-1$

e teremos portanto $0,25(x-1)=1$, donde $x=5$ moles, ou seja, 1000 g de B.

18 — Fez-se a combustão de uma certa massa de metano, numa bomba calorimétrica. A quantidade de calor libertada e a massa de água formada são respectivamente 9,56 C e 1,61 g. Sabendo que, a volume constante, é: $(C,O_2) = 94$ C e $(O,H_2) = 69$ C, calcular o calor de formação do metano a volume constante e a pressão constante, a 15° C. R: Determinado o calor de combustão do metano, a volume constante, que, a partir dos dados, se acha igual a 214 C, estabelecem-se dois sistemas, dos quais se deduz, para o calor de formação do metano, a volume constante, o valor: $Q_v=138+94-214=18$ C. O calor de formação, a pressão constante e a 15° C, calcula-se a partir da expressão $Q_v=Q_p \pm nRT$ e é $Q_p=18,576$ C.

19 — À temperatura de 17° C, o cianeto de amónio apresenta uma tensão de vapor de 24 cm de mercúrio. Considerando este completamente dissociado, calcule: a) a constante de equilíbrio; b) a massa de cianeto que sublima num recinto de 8,2 litros, com amoniaco, sabendo que, no equilíbrio, a pressão do amoniaco é tripla da do ácido cianídrico. R: a) A constante do equilíbrio: $CNNH_4 \leftrightarrow CNH+NH_3$ é $K = p \cdot p' = 12 \times 12=144$. b) Neste caso, é $p'=3p$ e portanto $K=3p^2$ donde $p=6,93$ cm de mercúrio. A massa de cianeto sublimada corresponde à quantidade de CNH que, sob o volume de 8,21, tinha uma tensão de $12-6,93=5,07$ cm de mercúrio, e é portanto, 1,01 g.

Resoluções de MARIETA DA SILVEIRA

F. C. L. — Análise Química, 1.^a Parte — Fevereiro de 1946.

20 — 10 cm³ dum soluto de ácido sulfúrico foram neutralizados por 37,5 cm³ de soda, aq, N/5.

a) Que volume de água se deve juntar a 300 cm³ daquela solução ácida, para a tornar N/2?

b) Em que proporções devemos misturar o soluto ácido primitivo com outro cujo título é de 62,25 g/l para que resulte um soluto N?

R: a) 150 cm³; b) Em volumes iguais porque: o factor de normalidade para o soluto primitivo é $f=0,75$ e para o outro soluto é $f'=1,25$.

Resolvendo o sistema formado pelas equações $v+v'=1$ e $f \times v + f' \times v' = F(v+v')$, em que F é o factor de normalidade do soluto N, vem $v=v'$.

21 — Pretende-se dosear uma água oxigenada, utilizando um soluto ácido de permanganato de potássio, cujo título se determina a partir dos seguintes dados: 10 cm³ de ácido oxálico, aq, de concentração igual a 25,20 g/l, necessitam 16,0 cm³ desse Mn O₄ K, aq, até cor rósea persistente.

A água oxigenada em estudo é primeiramente diluída a 1 para 5. Tomam-se 14,0 cm³ que decompõem 20,0 cm³ do soluto de permanganato. R: Para o MnO₄K, aq determina-se o factor de normalidade $f=0,25$. A partir das correspondências

Mn O₄ K/5 <> O₂ H₂/2 <> O/2 (5,61),
calcula-se o título da água oxigenada: 10 volumes.

22 — Sabendo que a solubilidade do cloreto de prata é 0,005 gel, calcule: a) O produto de solubilidade do Cl Ag. O peso de Cl Ag que fica em solução quando se trata a amostra com um litro de Cl H, N/50. R: a) $P=[Cl^-] \times [Ag^+] = 1,091 \times 10^{-10}$. b) Resolvendo a equação $(x+0,02)x = 1,091 \times 10^{-10}$ tem-se $x = 5 \times 10^{-9}$ moles ou seja $7,18 \times 10^{-7}$ g de Cl Ag.

23 — 1,1 g duma mistura de bórax anidro e de soda cáustica foram dissolvidos em água e titulados com SO₄ H₂, N/2 em presença de heliantina. Gastaram-se 32,7 cm³ de soluto ácido. Indique as reacções que se passam e calcule a composição da mistura inicial. R: B₄O₇Na₂ + SO₄H₂ + 5OH₂ + 4BO₃H₃ + SO₄Na₂. Resolvendo o sistema formado pelas equações $p+p'=1,1$ e $v+v'=32,7$ obtém-se $p=0,739$ g de bórax e $p'=361$ g de soda.

Resoluções de ALICE MAGALHÃES

I. S. T. — Química Inorgânica I — Janeiro de 1946.

24 — Explique à luz da teoria iónica, a electrólise das soluções aquosas, diluídas e concentradas dos ácidos Cl H e SO₄ H₂, indicando os produtos obtidos e

a aplicação técnica destas electrólises como processos preparativos na química inorgânica.

25 — Tendo presente a *classificação periódica dos elementos* resolva as seguintes questões: 1.^a) Achar a solubilidade do cloreto de rádio na água, sabendo que o cloreto de cálcio é deliquescente, e o cloreto de bário solúvel na água. Aplicação do conhecimento destas solubilidades. 2.^a) Quais serão os elementos que se encontrarão associados nos minérios de cádmio?

26 — Como se procede para obter grandes cristais de cada um dos seguintes sais, partindo de soluções com 50 g/l à temperatura de 30° C. Tabelas de solubilidade em g de substância anidra em 100 g de água.

Temp.	10°	30°	50°	70°	90°
Cl Na	35,8	36,3	37,0	37,8	39,0
SO ₄ Mn			58	52	42
SO ₄ K ₂ , (SO ₄) ₃ Al ₂ , 24 OH ₂	8	17	40	109	

R: 1.^o Caso: Evaporar por aquecimento, rapidamente até reduzir o volume a cerca de 1/5 e depois lenta e cuidadosamente para que a formação dos cristais se possa fazer nas condições pedidas. A segunda fase pode conseguir-se por evaporação espontânea. Separação dos cristais feita depois do líquido frio. 2.^o Caso: Evaporar por aquecimento, rapidamente até reduzir o volume a cerca de 1/10 e em seguida mais lentamente, por ex., em banho-maria. Separação dos cristais feita por filtração a quente. 3.^o Caso: Reduzir o volume até cerca de 1/20 mantendo o líquido quasi à ebulição, deixar em seguida arrefecer muito lentamente.

I. S. T. — Química inorgânica II — Janeiro de 1946.

27 — No estudo cinético da reacção base do processo de contacto para a preparação do ácido sulfúrico: $2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3$, foram obtidos experimentalmente os seguintes resultados: Concentrações iniciais: $[SO_2]=1$; $[O_2]=3$. Rendimentos obtidos ao fim de 2 minutos para diferentes temperaturas: 350° 86 %, 400° 97 %, 450° 98 %, 500° 95 %.

Pergunta-se: Como varia a constante de velocidade com a temperatura. Representação gráfica. Qual deve ser, à temperatura de 420 a duração, da reacção para se obter um rendimento de 90 %. R: Calculam-se os k para as várias temperaturas com auxílio da expressão $k=v/(a-x)^2 \cdot (b-x)$ sendo a, b, conc. iniciais e v a velocidade média. Valores obtidos 10,2 270, 610 e 93 min⁻¹c⁻². Por interpolação gráfica achamos o valor de k correspondente à temperatura 420° que é 460 min⁻¹c⁻². Resolvendo agora a equação anterior em função de t ($v = x/t$) para $k = 400$ e $x = 0,9$ vem $t=6$ s aproximadamente. Cálculos feitos com régua de cálculo.

Resoluções de AFONSO MORGENSTERN

As ideias que a «Gazeta de Física» defende e propaga tornam a sua expansão do maior interesse para todos os seus leitores. Tragam-nos pois novos assinantes.