

mais fácil e mais conveniente de realizar, qual a vantagem em substituir a soda cáustica pela cal sodada, e justifique as respostas dadas.

I. S. A. e Licenciaturas em Ciências Biológicas e em Ciências Geológicas — Agosto de 1947.

17 — 1.º) Enunciar a lei de Avogadro e a lei dos volumes de Gay-Lussac; descrever uma experiência que illustre esta última lei. 2.º) Mostrar que a lei de Avogadro não explica convenientemente a combinação do hidrogênio e cloro, na formação de ácido clorídrico, a não ser que aquelas moléculas sejam diatómicas. 3.º) 15 cm³ dum hidrocarboneto requerem para combustão completa 30 cm³ de oxigênio; obtêm-se 15 cm³ de anidrido carbônico. Qual é a fórmula do hidrocarboneto? R: CH₄.

18 — 1.º) Descreva, pormenorizadamente, os métodos que deveria empregar para preparar, a partir duma amostra de pólvora seca, enxofre e nitrato de potássio cristalizados.

2.º) Descreva experiências que provem: a) Que uma planta seca contém carbono; b) Que o ar expirado contém cerca de 4 por cento, em volume, de anidrido carbônico.

Licenciaturas em Ciências Matemáticas, Ciências Físico-químicas e Ciências Geofísicas, e Preparatórios para as Escolas Militares e Curso de Engenheiros Geógrafos — Agosto de 1947.

19 — 100 cm³ de uma solução de soda cáustica são diluídos com água prefazendo-se o volume de 200 cm³. Desta última solução tomam-se 25 cm³ que foram neutralizados por 21,6 cm³ de ácido clorídrico de factor de normalidade 1,033. Calcular a quantidade de soda cáustica existente num litro da solução primitiva. (Na=23; O=16; H=1). R : 71,4 g/l de OHNa.

20 — Responda, o mais concretamente possível, ao indicado nas alíneas seguintes: a) Que se entende por fórmulas empíricas e por fórmulas moleculares? Exemplifique com a glucose. b) Que se entende por fórmulas de estrutura? c) Qual a necessidade das fórmulas de estrutura? Justifique a sua resposta com exemplos.

Resoluções de MARIETA DA SILVEIRA

F. M. L. e E. F. L. — Agosto de 1947

21 — Uma solução contendo 16 gramas de cloreto de bário, adiciona-se a uma outra, contendo 10 gramas de nitrato de prata, filtrando-se, em seguida, a mistura. Que substâncias deverão existir no líquido filtrado e quanto de cada uma?

(Ag=108; N=14; C1=35,5; Ba=137; O=16)

R: A equação da reacção mostra que o cloreto de bário e o nitrato de prata se combinam na proporção de 208 para 340. Com os 10 g dados de nitrato combinar-se-ão 6,1 g do cloreto. Ficam por combinar 16-6,1=9,9 g de cloreto que aparecem no líquido filtrado, e mais 7,6 g do nitrato de bário que se formou. O cloreto de prata, por ser insolúvel, não figura no líquido filtrado.

22 — 1.º) Que gás se obtém quando se aquece a mistura do nitrito de potássio e cloreto de amónio? Escreva a respectiva equação química e diga como, analiticamente, se pode reconhecer o gás produzido. 2.º) Que entende por éteres? Defina éteres-óxidos e éteres-salinos ou ésteres e apresente exemplos. 3.º) Que são, quimicamente, as nitroglicerinas? Escreva a fórmula de constituição da trinitroglicerina, enumere algumas das suas propriedades mais importantes e escreva a equação química que traduz a sua preparação. 4.º) Enuncie as leis de Raoult relativas á ebulioscopia e deduza, baseando-se nelas, a fórmula que permite determinar a massa molecular.

Resolução de RÓMULO DE CARVALHO

PROBLEMAS DE EXAMES UNIVERSITÁRIOS

F. C. L. — Curso Geral de Química e Curso de Química F. Q. N. — Julho de 1947.

46 — Num fotocolorimetro, a intensidade de um feixe luminoso reduz-se de 1/5, quando atravessa uma tina com 1 cm de espessura. Calcular a redução quando o feixe atravessa uma tina de 2 cm de espessura. R: Aplicando a lei de Lambert e Beer, $I = I_0 e^{-kcd}$, tem-se, para $I=4/5 I_0$ e $d=1$, $kc=2,303 \log 5/4$. Aplicando de novo aquela lei, mas entrando com o valor achado para kc e fazendo $d = 2$, calcula-se $I/I_0 = 2/3$. A redução provocada no feixe luminoso pela tina de 2 cm de espessura é portanto de 1/3.

47 — Uma solução de 0,417 g de SO₄Na₂ anidro em 500 cm³ de água congela a -0,0280°C. Calcular a concentração em iões Na⁺ e em iões SO₄⁻ por litro: (K_{OH2} = 1860). R: Da expressão

$$\Delta t = K_n [1 + \alpha(n_1 - 1)] / P,$$

tira-se $\alpha = (P \cdot \Delta t - K_n) / K_n (n_1 - 1) = 0,78$;

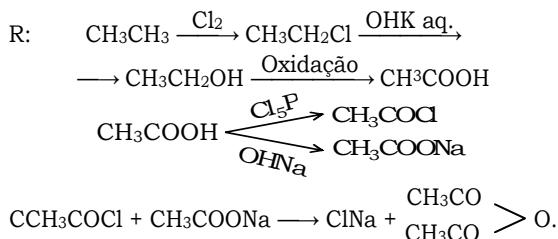
e, conhecido α , calcula-se: $[SO_4^{--}] = n' \alpha = 0,00458$ iões/litro e $[Na^+] = 2n' \alpha = 0,00916$ iões/litro, sendo n' o número de moléculas de SO₄Na₂ por litro.

48 — O P_H do butirato de sódio 0,1 N é 8,91. Calcular a constante de dissociação do ácido butírico

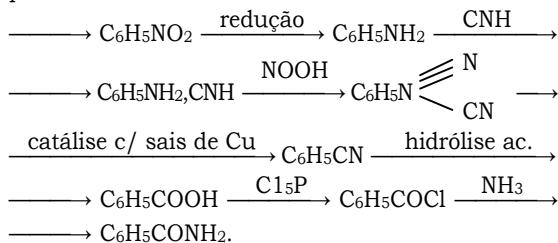
a 23° (hidrólise fraca). R: De $P_H = -\log [H^+] = 8,91$, tira-se $[H^+] = 1,23 \times 10^{-9}$ e, portanto, como a 23° é $K_w = 10^{-14}$, tem-se: $[OH^-] = K_w/[H^+] = (1/1,23) \times 10^{-5}$. Como se trata dum sal dum ácido fraco, o grau de hidrólise é $h = [OH^-]/n = (1/1,23) \times 10^{-4}$, mas, por a hidrólise ser fraca, é $h = \sqrt{K_h/n}$ e, portanto, $K_h = nh^2 = (1/1,5) \times 10^{-9}$. Por outro lado, como é também $K_h = K_w/K_a$, tem-se $K_a = K_w/K_h = 1,5 \times 10^{-5}$.

49 — Determinar o peso de ácido acético ($K_a = 2 \times 10^{-5}$) a dissolver em 1 litro de acetato de sódio 0,1N, para se obter um soluto com $P_H = 4,4$. R: De $P_H = P_{ka} + \log ([sal]/[ácido])$, tira-se $\log [ácido] = P_{ka} - P + \log [sal] = 1,30$, ou seja $[ácido] = 0,2$ moles. O peso de ácido acético a empregar é portanto $p = 0,2 \text{ M} = 0,2 \times 60 = 12 \text{ g}$.

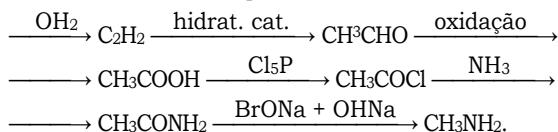
50 — Indique, esquematicamente, como faria a síntese do anidrido acético a partir do etano.



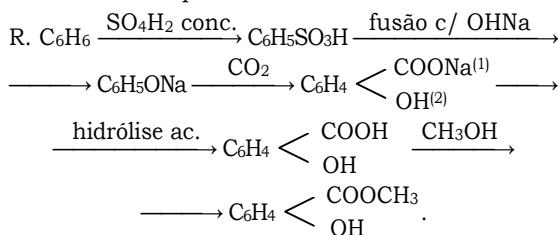
51 — Esquematize uma síntese da benzamida a partir do benzeno. R: $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{NO}_2\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2}$



52 — Indique, esquematicamente, como faria a síntese da metilamina a partir da carbite. R: $\text{C}_2\text{Ca} \rightarrow$



53 — Esquematize uma síntese realizável do salicilato de metilo a partir do benzeno e do metanol.



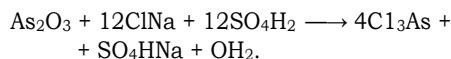
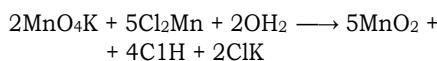
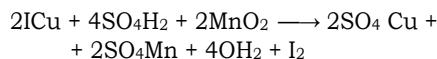
Resoluções de MARIETA DA SILVEIRA

I. S. T. — Química Inorgânica, 1.ª Parte — Julho de 1946.

54 — Achar a expressão que dá o volume de água a adicionar a um certo peso P dum líquido de densidade d, para que esta passe para d'. Admite-se que não há contracção nem expansão. Aplicar a expressão achada ao caso do ácido azótico, para este passar da densidade 41,5° Bé para 33,4° Bé. Neste caso é muito aproximadamente verdadeira a hipótese feita.

$$\text{R: } V = P \cdot (d' - d) / d(1 - d'); V = P \cdot 0,34.$$

55 — Indicar quais das seguintes equações são de Redox e quais os elementos oxidados e reduzidos em cada caso, bem como a variação de valência sofrida. Acertar uma delas pelo método das valências positivas e negativas.



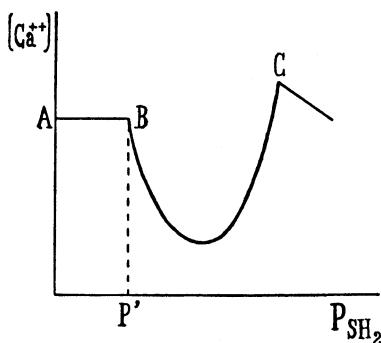
R: São de redox a 1.ª, a 2.ª e a 3.ª. Na 1.ª: S oxidado de 4 a 6; N reduzido de 5 a 3 (Parcial). Na 2.ª: Cu oxidado de 1 a 2; I oxidado de -1 a 0; Mn reduzido de 4 a 2. Na 3.ª: Mn oxidado de 2 a 4; Mn reduzido de 7 a 4.

I. S. T. — Química Inorgânica, 2.ª Parte — Junho de 1946.

56 — Estudo qualitativo da variação da concentração de Ca^{++} com a pressão de SH_2 , num sistema constituído por água de cal, sob atmosfera de SH_2 de pressão progressivamente crescente. Estado inicial $P_{\text{SH}_2} = 0$. Indicação dos componentes, fases e liberdades dos vários sistemas por que se passa sucessivamente, bem como representação gráfica das variações da concentração de Ca^{++} . Notas: 1) A segunda constante de dissociação do SH_2 é menor que a primeira; 2) O produto de solubilidade do $(\text{SH})_2\text{Ca}$, é maior do que o do SCa . R: Estado inicial, ponto figurativo A: 1 fase, 2 componentes, 3 liberdades. (p, t, conc.). Com o aparecimento da fase gasosa (SH_2) e aumento da sua pressão, temos 2 fases, 3 componentes, 3 liberdades (p, t, conc.). A concentração de Ca^{++} mantém-se. Para $P_{\text{SH}_2} = P'$, ponto figurativo B: A pressão de SH_2 é tal que a concentração de S^- multiplicada pela de Ca^{++} atinge o produto de solubilidade do SCa e precipita o SCa . Temos então 3 fases, 3 componentes, 2 liberdades (p, t ou outras duas).

Aumentando ainda P_{SH_2} , continua a pp de SCa com a diminuição consequente da $[\text{Ca}^{++}]$. Entretanto começa a diminuir S^- e a aumentar SH^- , o que se vê fácil-

mente das equações de equilíbrio correspondentes à 1.^a e 2.^a dissociação do SH_2 bem como da equação que rela-



ciona P_{SH_2} com SH_2 dissolvido. Da acção dissolvente do ião SH^- resulta um aumento da $[\text{Ca}^{++}]$, e assim por diante.

57 — O precipitado de CO_3HNa obtido na produção industrial da soda, é decomposto pelo calor segundo o seguinte esquema: $2\text{CO}_3\text{HNa} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_2 + \text{OH}_2 - 30.000 \text{ p. c.}$, para obtenção da soda. Sendo a constante de equilíbrio da reacção $K_p=0,23$ para a temp. de 100°C , calcular as pressões parciais de CO_2 , nos dois casos do produto ser tomado sêco ou úmido. K_p em atm. Qual o caso em que há maior rendimento? Como o melhorar? Justifique as respostas. Acompanhar este estudo com o cálculo das liberdades do sistema nos dois casos. R: Sêco: $P_{\text{CO}_2}=0,5 \text{ atm}$; Úmido: $P_{\text{CO}_2}=0,23 \text{ atm}$. Melhorar, aquecendo (lei de Vant'Hoff). Calcular o K_p a 110° , por ex. e verificar que a P_{CO_2} resultante é maior. Sêco: 3 fases, 3 componentes, 2 liberdades (p, t ou outras); Úmido: 4 fases, 3 componentes, 1 liberdade (p ou t ou composição).

Resoluções de AFONSO MORGENSTERN

PONTO MODÉLO

«Ponto-modêlo» para os exames finais de Química Inorgânica da F. C. L., em harmonia com o curso feito, no ano lectivo de 1946-47, por: Dr.^a Branca Edmée Marques.

1 — Escreva as fórmulas moleculares de constituição dos seguintes compostos:

a) ácido peróxi-monoazótico; azotêto de sódio; azida de sódio;

b) tetraborano; ortossilicato dibásico de alumínio; hidróxissulfato de bismuto;

c) clorêtos de diaquo-tetraminocobalto III; pentaciano-nitro-ferrato II de potássio.

Cotação: 3 valores

2 — Complete os seguintes esquemas

a) $\text{SH}_2 + \text{Cl}_3\text{Fe} \longrightarrow$; $\text{SO}_2 + \text{IO}_3\text{H} \longrightarrow$;

b) $\text{CrO}_4\text{Na}_2 + \text{ClH} \longrightarrow$; $(\text{NO}_3)_2 \text{UO}_2 + \text{OHK} \longrightarrow$;

c) $(\text{OH})_2\text{Zn} + \text{OHNa} \longrightarrow$; $(\text{OH})_2\text{Zn} + \text{OHNH}_4 \longrightarrow$.

Cotação: 3 valores

3 — a) Síntese do amoníaco. Esquema geral das instalações usadas no processo de Haber-Bosh; descreva este processo e justifique o emprêgo de elevadas pressões.

b) Isopoliácidos e heteropoliácidos. Dê exemplos destes compostos e apresente sumariamente as teorias sobre a sua estrutura.

c) Cisão do urânio. Importância da «técnica do arrastamento» na descoberta desta reacção química

nuclear. Como poderá explicar-se que a cisão do urânio ponha em liberdade uma enorme energia? Que entende por uma reacção nuclear em cadeia?

Cotação: 9 valores

4 — a) Justifique o diferente comportamento do ácido azótico sobre o zinco e sobre o cobre, em face da posição destes elementos na «série das tensões electrolíticas». Esquematize as reacções referidas.

b) Sabendo-se que tanto o ácido clorídrico, como o azótico, não reagem com o ouro, que motiva o ataque deste metal pela água régia?

c) Indique os fundamentos da refinação electrolítica do cobre.

d) Como explica o aumento de basicidade dos hidróxidos dos metais terrosos com o número atómico crescente destes elementos?

e) Como podem obter-se os hidróxo-estanitos e os hidróxo-estanatos alcalinos?

Cotação: 5 valores

*) Publicamos gostosamente este ponto «modêlo», embora não tenha prôpriamente cabimento em nenhuma das nossas Secções e, ao fazê-lo, esperamos prestar um bom serviço aos alunos interessados. No entanto, contamos poder publicar nos próximos números pontos efectivamente saídos em exames desta Cadeira.

(N. da D.)

A «Gazeta de Física» não tem intuítos comerciais. Vive pela Ciência para a Ciência