

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 ilustre 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 cm<sup>3</sup> dum hidrocarboneto requerem para combustão completa 30 cm<sup>3</sup> de oxigênio; obtêm-se 15 cm<sup>3</sup> de anidrido carbônico. Qual é a fórmula do hidrocarboneto? R: CH<sub>4</sub>.

**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 cm<sup>3</sup> de uma solução de soda cáustica são diluídos com água prefazendo-se o volume de 200 cm<sup>3</sup>. Desta última solução tomam-se 25 cm<sup>3</sup> que foram neutralizados por 21,6 cm<sup>3</sup> 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 SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anidro em 500 cm<sup>3</sup> de água congela a -0,0280°C. Calcular a concentração em iões Na<sup>+</sup> e em iões SO<sub>4</sub><sup>-</sup> por litro: (K<sub>OH2</sub> = 1860). R: Da expressão

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

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

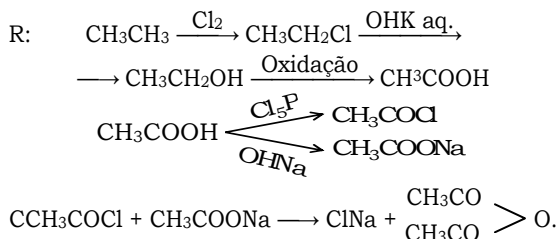
e, conhecido  $\alpha$ , calcula-se:  $[SO_4^{--}] = n' \alpha = 0,00458$  iões/litro e  $[Na^+] = 2n' \alpha = 0,00916$  iões/litro, sendo  $n'$  o número de moléculas de SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> por litro.

**48** — O P<sub>H</sub> do butirato de sódio 0,1 N é 8,91. Calcular a constante de dissociação do ácido butírico

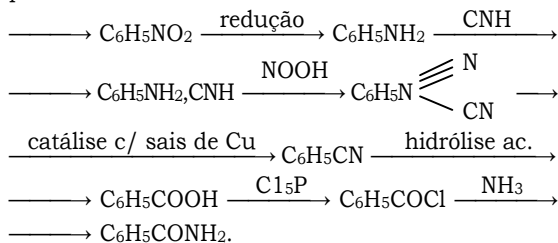
a 23° (hidrólise fraca). R: De  $P_H = -\log [H^+] = 8,91$ , tira-se  $[H^+] = 1,23 \times 10^{-9}$  e, portanto, como a 23° é  $K_w = 10^{-14}$ , tem-se:  $[OH^-] = K_w/[H^+] = (1/1,23) \times 10^{-5}$ . Como se trata dum sal dum ácido fraco, o grau de hidrólise é  $h = [OH^-]/n = (1/1,23) \times 10^{-4}$ , 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  $P_H = P_{K_a} + \log ([\text{sal}]/[\text{ácido}])$ , tira-se  $\log [\text{ácido}] = P_{K_a} - P + \log [\text{sal}] = 1,30$ , ou seja  $[\text{ácido}] = 0,2$  moles. O peso de ácido acético a empregar é portanto  $p = 0,2 \text{ M} \times 60 = 12 \text{ g}$ .

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

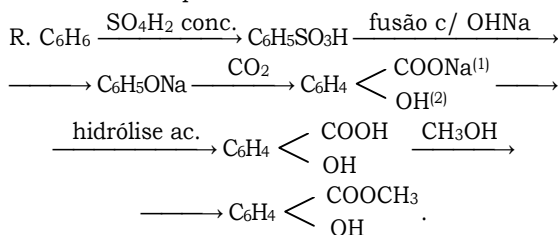


**51** — Esquematize uma síntese da benzamida a partir do benzeno. R:  $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{NO}_2\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{redução}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{CNH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{CNH} \xrightarrow{\text{NOOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \equiv \text{N} \\ \diagdown \text{CN} \end{matrix} \xrightarrow{\text{catálise c/ sais de Cu}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \xrightarrow{\text{hidrólise ac.}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \xrightarrow{\text{Cl}_5\text{P}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$



**52** — Indique, esquematicamente, como faria a síntese da metilamina a partir da carbite. R:  $\text{C}_2\text{Ca} \xrightarrow{\text{OH}_2} \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{hidrat. cat.}} \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{oxidação}} \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{Cl}_5\text{P}} \text{CH}_3\text{COCl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{BrONa} + \text{OHNa}} \text{CH}_3\text{NH}_2$

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



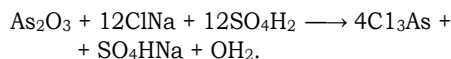
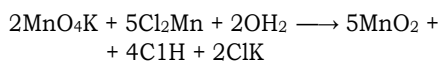
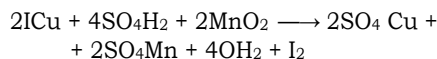
Resoluções de MARIETA DA SILVEIRA

**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.

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

**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.



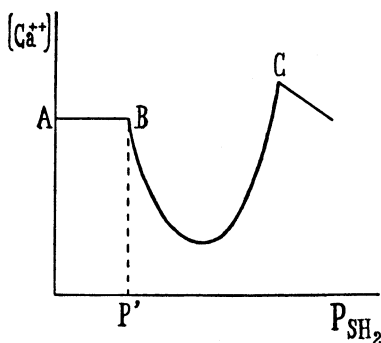
R: São de redox a 1.ª, a 2.ª e a 3.ª. Na 1.ª: S oxidado de 4 a 6; N reduzido de 5 a 3 (Parcial). Na 2.ª: Cu oxidado de 1 a 2; I oxidado de -1 a 0; Mn reduzido de 4 a 2. Na 3.ª: Mn oxidado de 2 a 4; Mn reduzido de 7 a 4.

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

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

Aumentando ainda  $P_{\text{SH}_2}$ , continua a pp de  $\text{SCa}$  com a diminuição consequente da  $[\text{Ca}^{++}]$ . Entretanto começa a diminuir  $\text{S}^-$  e a aumentar  $\text{SH}^-$ , o que se vê fácil-

mente das equações de equilíbrio correspondentes à 1.<sup>a</sup> e 2.<sup>a</sup> dissociação do  $\text{SH}_2$  bem como da equação que rela-



ciona  $P_{\text{SH}_2}$  com  $\text{SH}_2$  dissolvido. Da acção dissolvente do ião  $\text{SH}^-$  resulta um aumento da  $[\text{Ca}^{++}]$ , e assim por diante.

**57** — O precipitado de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  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  $100^\circ \text{C}$ , calcular as pressões parciais de  $\text{CO}_2$ , 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  $110^\circ$ , por ex. e verificar que a  $P_{\text{CO}_2}$  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.<sup>a</sup> 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