

LA NORMALITÀ IN STECHIOMETRIA

G. Giacomo Guilizzoni

Rivista: «Nuova Secondaria»

1/1999

Il Sistema internazionale di unità di misura (CNR-UNI 10003) ufficializza soltanto due unità di concentrazione, la *molarità* (mol/m^3 di soluzione) e la *molalità* (mol/kg solvente). I chimici continuano tuttavia ad usare la molarità tradizionale (mol/l) e, particolarmente in chimica analitica, la *normalità*.

Alcuni studenti, al primo impatto con l'argomento, ritengono che il grammo-equivalente (nel gergo dei chimici indicato semplicemente come *equivalente*) sia il frutto della mente di uno scienziato sadico. «L'equivalente chimico è un concetto spesso oggetto di scarsa comprensione», scrive Giuseppe Forlani (*Il calcolo stechiometrico*, Mursia).

Il concetto di equivalente è stato introdotto dal chimico tedesco Jeremias Benjamin Richter (1762-1807), che ha anche coniato il termine *stechiometria*; è tuttavia difficoltoso «spiegare gli equivalenti» partendo dalla legge di Richter.

Si suggerisce la seguente scaletta. Si potrebbe iniziare ponendo due domande agli studenti:

1) Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido cloridrico e una di sodio idrossido affinché un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?

2) Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido solforico ed una di sodio idrossido affinché un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?

Le riposte saranno immediate. Poiché il rapporto stechiometrico $\text{HCl} : \text{NaOH}$ è 1 : 1, la condizione richiesta si verifica quando le due soluzioni hanno la stessa molarità. Per la coppia $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ (poiché ora il rapporto stechiometrico è 1 : 2) la condizione richiesta si verifica usando per esempio una soluzione 0,5 M di acido solforico e una soluzione 1M di sodio idrossido, oppure una soluzione 1M di acido solforico e una soluzione 2M di sodio idrossido.

A questo punto si potrebbe porre una domanda di carattere più generale. Quali concentrazioni devono avere una soluzione di un qualsiasi acido e una soluzione di una qualsiasi base affinché un volume dell'uno reagisca con un *uguale volume* dell'altra?

Qualcuno risponderà: usiamo soluzioni contenenti una mole al litro per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche, soluzioni contenenti mezza mole al litro per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, ecc. In questo modo, gli studenti riscoprono l'equivalente dell'acido e della base.

Ora si potrebbe dare la definizione di normalità: una soluzione si dice *normale* (N) quando contiene un equivalente di sostanza in un litro.

Equivalente di un acido e di una base

L'equivalente di un acido (e di una base) è la massa in grammi di sostanza che dona (o che riceve) 1 mol di H^+ *in una determinata protolisi*.

L'argomento sembrerebbe esaurito ma non lo è; il participio «determinata» è la chiave per evitare errori, come quello visibile in un recente testo di Chimica per Licei, in cui l'equivalente dell'acido fosforico, in un esercizio numerico, è sbrigativamente indicato come 1/3 di mole. E' anche necessario conoscere nei dettagli le caratteristiche dell'acido, della base, dell'ossidante, del riducente. Così ad esempio, chi non sa che l'acido diossifosforico(I) (acido ipofosforoso) H_3PO_2 è monoprotico potrebbe essere indotto a calcolare in modo errato l'equivalente, ingannato dai tre atomi di idrogeno nella formula molecolare.

* Per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche l'equivalente *coincide con la mole*. Esempi. L'equivalente degli acidi HF, HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2NSO_3H (acido solfamminico), CH_3COOH , HSO_4^- e delle basi NaOH, KOH, NH_3 , $C_6H_5NH_2$, HCO_3^- coincide con la mole.

* Per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, *soltanto se nella protolisi donano o acquistano entrambi i protoni*, l'equivalente corrisponde a *mezza mole*. Esempi. L'equivalente di H_2SO_4 , $Ca(OH)_2$ e $Ba(OH)_2$ corrisponde a mezza mole.

* Per gli acidi triprotici e le basi triprotiche, *soltanto se nella protolisi acquistano o cedono tre protoni*, l'equivalente corrisponde a un terzo di mole.

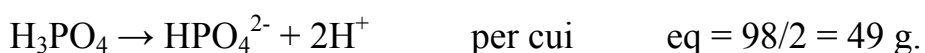
Si consiglia di introdurre l'argomento con una semplice esperienza, richiedente una buretta da 50 ml, una beuta o altro recipiente, una soluzione ~ M di acido fosforico, una soluzione ~ M di sodio idrossido e gli indicatori metilarancio e fenolftaleina. Si può iniziare chiedendo agli studenti di calcolare la concentrazione, in grammi al litro, di una soluzione M e di una soluzione N di acido fosforico (M = 98). Poiché l'acido è triprotico qualcuno risponderà: una soluzione *molare* di acido fosforico contiene 1 mol/l (ovvero 98 g/l) di H₃PO₄ mentre una soluzione *normale* conterrà soltanto 1/3 di mole al litro di H₃PO₄, quindi ~ 33 g/l.

Si pongano allora 30 ml di acido fosforico ~ M in una beuta, si aggiungano 2 gc. di metilarancio e si titoli con sodio idrossido ~ M. L'operazione richiederà ~ 10 ml di acido. Si ripeta la titolazione usando come indicatore la fenolftaleina: 30 ml di acido fosforico ~ M richiederanno ora ~ 20 ml di sodio idrossido ~ M. Gli studenti potranno così toccare con mano che non è possibile calcolare l'equivalente di un acido triprotico semplicemente dividendo la sua massa formale per tre.

Nella titolazione in presenza di metilarancio l'acido fosforico cede un protone alla base



Nella titolazione in presenza di fenolftaleina l'acido fosforico cede due protoni alla base



Per calcolare l'equivalente di un acido e di una base si devono quindi conoscere a priori la struttura ed il comportamento della sostanza nella reazione di protolisi che si intende effettuare. Si deve inoltre conoscere l'indicatore usato per cogliere il punto finale della titolazione. *Esempi.* L'acido borico, H₃BO₃ (M = 61,8), pur contenendo tre atomi di idrogeno, è un acido monoprotico, per cui il suo equivalente è 61,8 g (e non 61,8/3 g). Per l'acido solforico H₂SO₄ (M = 98), forte anche nel secondo stadio della ionizzazione, eq = 98/2 = 49 g. L'acido carbonico H₂CO₃, biprotico, è un acido debole: nella titolazione con una base in presenza di fenolftaleina cede un solo protone quindi il suo equivalente coincide con la mole. Il sodio carbonato Na₂CO₃ (M = 106, la base è CO₃²⁻) titolato con un acido in presenza di metilarancio acquista due protoni per cui eq = 106/2 = 53 g;

titolato con un acido in presenza di fenolftaleina acquista un solo protone per cui $eq = 106$.

Equivalente degli ossidanti e dei riducenti

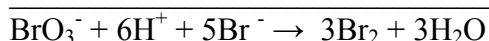
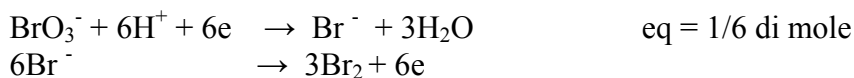
L'equivalente di un ossidante (e di un riducente) è la massa in grammi di ossidante, o di riducente, che rispettivamente acquista, o cede, 1 mol di elettroni. Si calcola dividendo la massa molare dell'ossidante, o del riducente, per il numero degli elettroni rispettivamente acquistati o ceduti *in una determinata reazione di ossidoriduzione*.

E' quindi necessario conoscere la *semireazione* di ossidazione o di riduzione relativa all'ossidante o al riducente.

Calcolare l'equivalente esaminando la reazione di ossidoriduzione può indurre in errori. Si potrebbe citare come esempio la reazione su cui si basa la bromatometria



Un esame superficiale (nella reazione il numero di ossidazione del bromo diminuisce da + 5 a 0) condurrebbe a concludere che l'equivalente dello ione bromato sia 1/5 di mole. Ciò è errato perché lo ione bromato, quando ossida, acquista sei elettroni



Esempi. L'equivalente del cloro, quando ossida a ione cloruro, è $\text{Cl}_2/2$ perché $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$. L'equivalente del potassio permanganato, quando ossida in soluzione acida, è $\text{KMnO}_4/5$ perché $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. L'equivalente del potassio dicromato, quando ossida in soluzione acida, è $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6$ perché $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$. L'equivalente del sodio ossalato, quando riduce in soluzione acida, è $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/2$ perché $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2e$. L'equivalente del sodio tiosolfato pentaidrato, usato in iodometria, è $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ perché $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e$.