

○ equivalente-grama e a normalidade das soluções

R. A. CATANI

Há poucos anos Meloche (3) descreveu a importância dos equivalentes e do uso da concentração das soluções, expressa em normalidade, no ensino da análise química quantitativa por via volumétrica, assinalando a facilidade que introduz o seu uso.

Há, entretanto, outras vantagens resultantes do emprego do equivalente grama e unidades derivadas, que nos sugerem um esclarecimento mais amplo de sua significação.

Sabemos que o conceito de equivalência entre os elementos e compostos químicos foi introduzido, aproximadamente, em 1792-1794 por Richter, conforme cita Taylor (5), e passou a constituir uma das leis fundamentais da química, conhecida como lei das proporções recíprocas.

Do mesmo modo que o peso atômico, o equivalente-químico repousa num conceito relativo, isto é, quando dizemos que o equivalente-químico de um elemento é 20, estamos afirmando que 20 partes do elemento, expressas em massa, têm a mesma capacidade de reação que 8,000 partes de oxigênio, também expressas em massa.

Assim, os elementos Na (sódio), Ca (cálcio) e Al (alumínio), cujos pesos atômicos, respectivos são 23, 40 e 27, apresentam os equivalentes 23, 20 e 9 respectivamente. Realmente, 23 partes de sódio, 20 partes de cálcio e 9 partes de alumínio expressas em peso, têm a mesma capacidade de reação de 8,000 partes de Oxigênio e por tanto se equivalem mutuamente.

O mesmo se passa com os compostos, cuja capacidade de

reagir é também aferida em função de 8,000 partes de oxigênio.

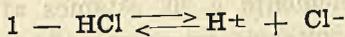
Quando o equivalente-químico é expresso em gramas, miligramas, quilogramas, etc, surgem, respectivamente, o equivalente-grama, equivalente-miligrama, equivalente-quilograma, etc. Tomando-se o exemplo anterior, temos :

	Equivalente- grama (g.e.)	Equivalente- miligrama (m.e.)
Na	23 g	23 mg
Ca	20 g	20 mg
Al	9 g	9 mg

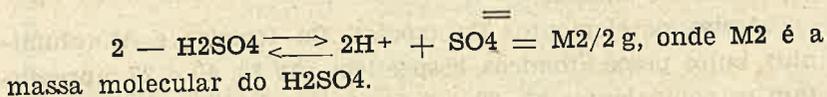
Então, para os elementos, o equivalente-grama pode ser definido pela massa do elemento expressa em gramas, que apresenta a mesma capacidade de reagir de 8,000 gramas de Oxigênio.

Sendo o equivalente, uma unidade que traduz a capacidade de reagir, o seu cálculo deverá sempre levar em conta o modo de reagir do elemento, composto ou íon considerado.

No caso dos ácidos, cuja ação é devida ao átomo de hidrogênio ionizável, o seu equivalente será calculado em função do número de hidrogênios dissociáveis. Resulta, então, que o equivalente-grama de um ácido é expresso pela massa ou fração molar do ácido, que encerra 1,008 g de hidrogênio ionizável, que por sua vez corresponde a 8,000 g de oxigênio. Exemplos :



equivalente-grama do HCl = $M_1/1$ g, onde M_1 é a massa molecular do HCl.



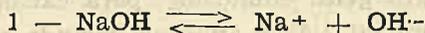
Vemos que em $M_1/1$ g de HCl e em $M_2/2$ g de H_2SO_4 há 1,008 g de hidrogênio ionizável, o que atende à definição do equivalente-grama enunciada para os ácidos.

Sendo as bases compostos que atuam pela hidroxilia, o

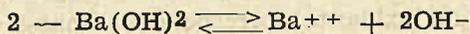
seu equivalente-grama será calculado em função do número de hidroxilas ionizáveis.

Definindo de um modo geral, o equivalente-grama de uma base corresponde à massa ou fração molar da base, que encerra 17,008 g de hidroxilas ionizáveis.

Exemplos :



equivalente-grama do $\text{NaOH} = M_3/1 \text{ g}$ onde M_3 é a massa molecular do NaOH .



equivalente-grama do $\text{Ba}(\text{OH})_2 = M_4/2 \text{ g}$ onde M_4 é a massa molecular do $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Os sais atuam por meio da sua parte eletropositiva, o cátion, e da eletronegativa — o ânion. Se é a reação do cátion que nos interessa, o equivalente-grama do sal será calculado em função do mesmo; se é a do ânion, o equivalente-grama terá por base a parte eletronegativa.

Antes de apresentar uma regra geral, vamos estudar alguns exemplos :

O $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ terá por equivalente-grama $M_5/3 \text{ g}$ em função do alumínio; $M_5/1 \text{ g}$ em relação ao potássio e $M_5/4 \text{ g}$ em relação ao ion SO_4 , onde M_5 representa o pêso molecular do $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$. Pois, em $M_5/3 \text{ g}$ desse sal, há um equivalente-grama de alumínio; em $M_5/1 \text{ g}$ há um equivalente-grama de potássio e em $M_5/4 \text{ g}$ há um equivalente-grama de SO_4 '.

O fosfato mono-cálcio, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ terá por equivalente-grama $M_6/2 \text{ g}$ em função do cálcio, $M_6/6 \text{ g}$ em função do ânion fosfato $(\text{PO}_4)'''$, e $M_6/4 \text{ g}$ em função do hidrogênio, sendo M_6 a massa molecular do sal.

Como regra geral, podemos dizer que o equivalente-grama

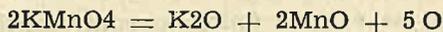
de um sal corresponde ao quociente do mol do sal pela quantivalência (+) do íon considerado.

Para os sais neutros como $Al_2(SO_4)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, etc., o equivalente calculado em função do cátion e do ânion fornece o mesmo resultado. Será, no caso do $Al_2(SO_4)_3$, $M_5/6$ g em função do alumínio $M_5/6$ g em função do radical SO_4' , sendo M_5 a massa molecular do $Al_2(SO_4)_3$.

A definição ou regra geral enunciada, para calcular o equivalente-grama de um sal, não é aplicável quando o mesmo age como oxidante ou redutor.

O equivalente dos oxidantes e redutores serão calculados, tomando-se como base o seu modo especial de atuar. O equivalente-grama de um oxidante corresponde à massa ou fração molar, que produz 8 g de oxigênio disponível ou utilizável. Assim :

1. Quando o permanganato de potássio age em meio ácido, o seu equivalente-grama será calculado tendo por base a equação :



equivalente-grama do $KMnO_4 = M_7/5$ g, onde M_7 é o peso molecular do permanganato, pois, 8 g de oxigênio são fornecidos por $1/5$ do mol desse composto.

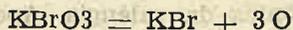
2. Quando o dicromato de potássio age em meio ácido, o equivalente-grama será calculado a partir da equação :



equivalente-grama do $K_2Cr_2O_7 = M_8/6$ g, onde M_8 é a massa molecular do dicromato de potássio. Vemos que a fração $M_8/6$ g de $K_2Cr_2O_7$ produz 8 g de oxigênio.

3. Quando o bromato de potássio atua em meio ácido, o seu equivalente-grama será calculado conforme :

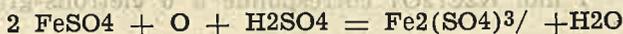
(+) — quantivalência = valência do íon, multiplicada pelo número de vezes que o íon entra na molécula.



equivalente-grama do $\text{KBrO}_3 = \text{M}_9/6$ g, onde, M_9 é o peso molecular do bromato de potássio.

Os redutores, em geral, têm o seu equivalente-grama definido como sendo a massa ou fração molar suscetível de ser oxidada por 8 g de oxigênio. Exemplos :

1. Quando o sulfato ferroso age como redutor, em meio ácido, o seu equivalente-grama será calculado de acôrdo com:



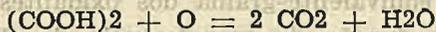
equivalente-grama do $\text{FeSO}_4 = \text{M}_{10}/1$, onde M_{10} é o peso molecular do sulfato ferroso, pois, 8 g de oxigênio oxidam um mol do sal.

2. Quando o NaNO_2 funciona como redutor, em meio ácido, o seu equivalente-grama será calculado conforme :



equivalente-grama do $\text{NaNO}_2 = \text{M}_{11}/2$ g, onde M_{11} é o peso molecular do nitrito de sódio, porque 8 g de oxigênio oxidam meio mol do sal.

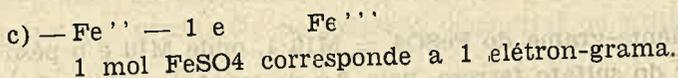
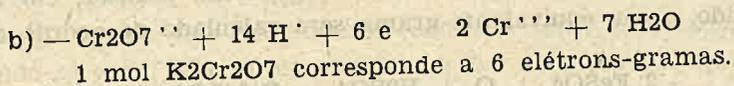
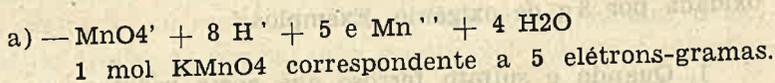
3. Quando o ácido oxálico age como redutor em meio sulfúrico, o seu equivalente terá por base :



equivalente-grama do $(\text{COOH})_2 = \text{M}_{12}/2$ g, onde M_{12} é o peso molecular do ácido oxálico.

A maneira pela qual foi definido o equivalente-grama dos oxidantes e redutores é muito simples e abrange a maioria dos casos existentes. Entretanto, apesar de se revelar eficiente para efeito de cálculo, tal definição não está muito bem funda-

mentada perante a teoria eletrônica da valência. Apesar das restrições conceituais apresentadas por Wandewerf (6), a oxidação e redução são definidas, sob o ponto de vista eletrônico, pela perda e aquisição de elétrons, respectivamente, resultando para o equivalente-grama um conceito mais precioso. Assim nos exemplos :



De um modo geral, podemos definir o equivalente-grama de um oxidante e de um redutor, pela massa ou fração molar que recebe e fornece um elétron-grama, respectivamente. Assim, nos exemplos citados :

a — KMnO_4 — 1 equivalente-grama = $M_7/5$ g onde M_7 é a massa molecular do KMnO_4 .

b — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 1 equivalente-grama = $M_8/6$ g onde M_8 é a massa molecular do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

c — FeSO_4 — 1 equivalente-grama = $M_{10}/6$ g onde M_{10} é a massa molecular do FeSO_4 .

A definição do equivalente-grama dos oxidantes e redutores, enunciada em função da transferência de elétrons, é mais geral e está mais de acôrdo com os fatos interpretados segundo os conceitos atuais da teoria eletrônica da óxido-redução.

Uma vez que conhecemos o modo de calcular o equivalente-grama, ou seus sub-múltiplos, das diferentes classes de compostos inorgânicos, vamos apresentar uma relação do valor dos mesmos, para alguns ions e compostos correspondentes.

VALOR DO EQUIVALENTE-MILIGRAMA (m.e.) DE ALGUNS
IONS E COMPOSTOS CORRELATOS

N	— 1 m.e.	— 14,0 mg N		
NO ₃ '	— 1 m.e.	— 62,0 mg NO ₃ '	— 54,0 mg N ₂ O ₅	
NO ₂ '	— 1 m.e.	— 46,0 mg NO ₂ '	— 38,0 mg N ₂ O ₃	
PO ₄ '''	— 1 m.e.	— 31,6 mg PO ₄ '''	— 23,6 mg P ₂ O ₅	
SO ₄ ''	— 1 m.e.	— 48,0 mg SO ₄ ''	— 40,0 mg SO ₃	
Cl'	— 1 m.e.	— 35,4 mg Cl'	— 35,4 mg Cl'	
NH ₄ '	— 1 m.e.	— 18,0 mg NH ₄ '		
K'	— 1 m.e.	— 39,1 mg K'	— 47,1 mg K ₂ O	
Na'	— 1 m.e.	— 23,0 mg Na'	— 31,0 mg Na ₂ O	
Ca''	— 1 m.e.	— 20,0 mg Ca''	— 28,0 mg CaO	
Mg''	— 1 m.e.	— 12,15mg Mg''	— 20,15 mg MgO	
Mn''	— 1 m.e.	— 27,5 mg Mn''	— 35,5 mg MnO	
Fe'''	— 1 m.e.	— 18,6 mg Fe'''	— 26,6 mg Fe ₂ O ₃	
Al'''	— 1 m.e.	— 9, mg Al'''	— 17,0 mg Al ₂ O ₃	
Zn''	— 1 m.e.	— 32,7 mg Zn''	— 40,7 mg ZnO	
Cu''	— 1 m.e.	— 31,8 mg Cu''	— 39,8 mg CuO	

De acôrdo com a relação apresentada, vemos que 1 m.e. de PO₄''' corresponde a 31,6mg de PO₄''' e a 23,6mg de P₂O₅. No caso do potássio, 1 m.e. corresponde a 39,1mg de K⁺ e a 47,1mg de K₂O. Em relação ao cálcio, 1 m.e. fornece 20,0mg de Ca⁺⁺ que equivale a 28,0mg de CaO.

Agora que verificamos ser o equivalente, uma unidade que define o modo de reagir de um elemento, composto e íon, podemos indicar uma das importantes vantagens, que resultam do seu emprêgo. Trata-se da interpretação de dados analíticos de um modo geral. Assim, por exemplo, um material qualquer que apresentasse 1% de cálcio e 1% de potássio, seria, sob o ponto de vista exclusivo de massa, tão rico em cálcio quanto em potássio. Entretanto, do ponto de vista químico, e isto é o que interessa, 1 g de cálcio encerra uma capacidade de reação quase duas vezes maior que 1 g de potássio.

$1/20,0 = 0,050$ equivalente-gramas ou 50 equivalentes-miligramas de cálcio por 100 gramas de material.

$1/39,1 = 0,0256$ equivalentes-gramas ou 25,6 equivalentes-miligramas de potássio por 100 gramas do material.

Então, o material que aparentava ser tão rico em cálcio

quanto em potássio é, na realidade, quase duas vezes mais rico em cálcio, conforme indicam os resultados, expressos em equivalentes-miligramas. Atualmente, é muito comum apresentar os dados analíticos em equivalentes-miligramas, em virtude da facilidade que introduzem na interpretação dos dados. Na Ciência do Solo, por exemplo, os cátions adsorvidos à fração coloidal, são expressos em equivalentes-miligramas por 100 gramas de solo. O valor S (soma dos cátions adsorvidos por 100 gramas de solo) é dado também em equivalentes-miligramas e traduz uma importante característica.

O teor em cátions, fornecido em equivalentes-miligramas, está mais de acordo com os fenômenos físico-químicos cuja séde é o solo, pois aqueles cátions são suscetíveis de serem deslocados por outros, inclusive o H^+ , e essas trocas processam-se sempre em igualdade de número de equivalentes e não de grammas.

O uso do equivalente-miligrama, dia a dia intensifica-se, nos diversos setores da química e as vantagens advindas pelo seu emprêgo não se limitam ao campo de interpretação de resultados, mas estendem-se ao domínio prático do laboratório.

Como sabemos e como já foi amplamente tratado por Curtman (1), a normalidade de uma solução é definida pelo número de equivalentes-gramas que a mesma encerra em 1 litro, ou pelo número de equivalentes-miligramas (mili-equivalentes) que encerra em 1 ml.

$$\text{Normalidade} = \frac{\text{números de equivalentes-gramas}}{\text{volume em litros}} \quad (1)$$

$$\text{Normalidade} = \frac{\text{número de equivalentes-miligramas}}{\text{volume em mililitros}} \quad (2)$$

Das duas expressões (1) e (2) concluímos, respectivamente:
 Volume em litros x Normalidade = número de equivalentes-gramas.

Volume em mililitros x Normalidade = número de equivalentes-miligramas.

Se V1 mililitros de uma solução de normalidade N1 neutraliza, ou precipita ou oxida, V2 mililitros de uma solução de normalidade N2, em virtude das reações químicas se processarem em igualdade de número de equivalentes, podemos escrever :

$$V1 \times N1 = V2 \times N2 \quad (3)$$

A expressão (3) constitui a equação fundamental da volumetria e dela nos servimos sempre que desejamos determinar a normalidade e a concentração de uma solução.

O emprêgo do equivalente-miligrama na preparação de soluções de normalidade determinada, racionaliza e facilita o cálculo, substituindo o empirismo dominante neste setor fundamental da manipulação. Assim, no preparo de V3 mililitros de uma solução N3 normal, o número total de equivalentes-miligramas necessário será :

$$V3 \times N3 = b3 \quad (4)$$

Em geral, ao titularmos a solução preparada, verificamos que a normalidade obtida N4 é diferente da pretendida N3. Admitindo $N4 > N3$, o número total de equivalentes-miligramas será fornecido por $V3 \times N4 = b4$ onde $b4 > b3$. Há, portanto, neste caso, um excesso de $b4 - b3$ equivalentes-miligramas que vão exigir $b4 - b3$ mililitros de água destilada para a so-

N3

lução tornar-se exatamente N3 normal.

Admitindo, agora $N3 > N4$ devemos adicionar mais solução para elevar a normalidade de N4 para N3. A forma mais complexa em que o problema poderá se apresentar é o de necessitarmos usar uma solução de normalidade N5 (sendo $N5 > N3$) para a correção. Devemos acrescentar ao volume

V3 da solução, cuja normalidade desejada é N3, X ml da solução N5 normal, de maneira que resulta a expressão :

$$V3 \times N4 + X N5 = (V3 + X) N3 \quad (5)$$

Na equação (5), V3 x N4 significa o número de equivalentes-miligramas do soluto, existente em V3 ml; X N5 é o número de equivalentes-miligramas adicionados por meio dos X ml; (V3 + X) N3 representa o número total de equivalentes-miligramas existente em (V3 + X) ml.

Da expressão (5) resulta :

$$V3 N4 + X N5 = V3 N3 + X N3$$

$$X N5 + X N3 = V3 N3 - V3 N4$$

$$V3 (N3 - N4)$$

$$X = \frac{\quad}{N5 - N3} \quad (6)$$

$$N5 - N3$$

Com a expressão (6), torna-se fácil calcular a correção a ser feita quando somos obrigados e empregar o soluto na forma de solução. Quando podemos usar o soluto na forma sólida, bastará pesar o número de mg correspondente ao número de equivalentes-miligramas, que falta na solução preparada.

Depois desta consideração, julgamos conveniente apresentar alguns exemplos para objetivar o que foi apresentado. Vamos resolver alguns problemas usando o equivalente-miligrama e a normalidade.

a) Calcular a correção a ser feita para transformar em 0,20 N, 4.500 ml de uma solução de H2SO4, sabendo-se que 20 ml exigiram 40,60 ml de uma solução de NaOH 0,1 N para a neutralização.

Normalidade da solução a ser corrigida :

$$20 \times X = 40,60 \times 0,1$$

$$40,60 \times 0,1 \quad 4,06$$

$$X = \frac{\quad}{20} = \frac{\quad}{20} = 0,203 \text{ N}$$

20

20

$4.500 \times 0,203 = 913,5$ equivalentes-miligramas existentes.

$4.500 \times 0,20 = 900,0$ equivalentes-miligramas que deveriam existir.

$913,5 - 900,0 = 13,5$ equivalentes-miligramas em excesso.

13,5

— = 67,5 ml de água destilada que devem ser adicionados aos 0,2

4.500 ml da solução. Este mesmo problema pode ser equacionado:

$(4.500 + X) 0,20 = 4.500 \times 0,203 \therefore X = 67,5$ ml água.

b) Calcular o volume de solução de NaOH a 50%, que deverá ser adicionado a 2.500 ml de outra solução de NaOH 0,30 N para transformá-la em 0,3238 N. NaOH à 50% correspondente a 500

— = 12,5 N

40

$2.500 \times 0,30 + V \times 12,5 = (2.500 + V) 0,3238$

$750 + 12,5 V = 809,5 + 0,3238 V$

$12,5 V - 0,3238 V = 809,5 - 750$

$12,1762 V = 59,5$

$V = 4,88$ ml

c) Problema apresentado por Gibbs (2)

Que volume de oxigênio, nas condições normais de pressão e temperatura seria obtido, por aquecimento de 1 litro de uma solução de H₂O₂, 20 ml da qual libertaram suficiente iodo do HI para oxidar 18 ml de uma solução 0,3 N de Na₂S₂O₃?

$18 \times 0,3 = 20 N$

$N = 0,27.$

A solução de H₂O₂ é 0,27 normal, isto é, encerra 0,27 equivalentes-gramas de oxigênio por litro.

Volume de oxigênio em 1 litro de solução de H₂O₂ =

$8 \times 0,27 \times 22,4$

= ————— = 1,512 litros.

d) Problema apresentado por Partington e Stratton (4)
 Uma solução contém uma mistura de ácido oxálico livre e oxalato de sódio. 25 ml desta solução exigiram 24,25 ml de solução de soda 0,0955 N para a neutralização. Outros 25 ml desta solução, acidificados com ácido sulfúrico, exigiram 37,35 ml de solução de KMnO_4 0,1125 N para a oxidação. Calcular o número de gramas de oxalato de sódio e ácido oxálico livre, contido em um litro da solução

$$24,25 \times 0,0935 = 2,267 \text{ m.e. de } (\text{COOH})_2$$

$$37,35 \times 0,1125 = 4,202 \text{ m.e. de } (\text{COOH})_2 \text{ e } (\text{COONa})_2$$

$$4,202 - 2,267 = 1,935 \text{ m.e. de } (\text{COONa})_2$$

$$2,267 \times 0,045 \times 40 = 4,08 \text{ g de } (\text{COOH})_2 \text{ por litro.}$$

$$1,935 \times 0,067 \times 40 = 5,18 \text{ g de } (\text{COONa})_2 \text{ por litro.}$$

Finalizando, podemos afirmar que em todos os métodos analíticos quantitativos, por via volumétrica, o uso do equivalente e da normalidade, simplificam e racionalizam o cálculo.

LITERATURA CITADA

- 1 — Curtman, L. J. Em Introduction to Semimicro qualitative Chemical analysis. Pag. 202 a 218, Mac Millan, New York, 1942.
- 2 — Gibbs, R. H. Em Chemical Problems and Calculations. Pag. 25, E. Arnold, London 1941.
- 3 — Meloche, C. C. J. Chem. Educ. 24:475-477 — 1947.
- 4 — Partington, H. R. and K. Stratton. Em Intermediate Chemical Calculations. pag. 105, Mac Millan, London, 1944.
- 5 — Taylor, H. S. and H. A. Taylor. Em Elementary Physical Chemistry. pag. 2, Van Nostrand, 1944.
- 6 — Wanderwerf, C. A. J. Chem. Educ. 25: 547-551 — 1948.