

# CAPITOLO 6

## 6.12 Risultati degli esercizi di ricapitolazione

**Esercizio 1.** a) falso; b) falso; c) falso; d) vero; e) vero; f) vero; g) falso; h) vero; i) falso; j) vero; k) falso; l) vero; m) vero.

**Esercizio 2.** a) falso; b) vero; c) vero; d) falso; e) vero; f) falso; g) vero.

**Esercizio 3.** a) vero; b) falso; c) vero; d) falso; e) vero; f) vero; g) falso; h) falso.

### Esercizio 4.

a)  $K_1 = \beta_1 = 5.623 \cdot 10^{11}$ ,  $K_2 = 1.122 \cdot 10^9$ ,  $\beta_2 = 6.310 \cdot 10^{20}$ .

b)  $[ML] = \beta_1[M][L]$ ;  $[ML_2] = \beta_2[M][L]^2$ ;  $C_M = [M] + [ML] + [ML_2]$ ;

$C_L = [L] + [ML] + 2 [ML_2]$ .

c)  $[M] = 2.088 \cdot 10^{-22}$  M,  $[L] = 1.630 \cdot 10^{-1}$  M,  $[ML] = 1.914 \cdot 10^{-11}$  M,  $[ML_2] = 3.500 \cdot 10^{-3}$  M;

d)  $[M]$  e  $[ML]$  potevano essere trascurati nei bilanci di materia.

**Esercizio 5.** Il diagramma logaritmico è il medesimo per tutti i casi dell'esercizio: vedere Figura a fine capitolo. Nel caso b conviene operare la sottrazione dei bilanci di materia moltiplicando preventivamente il bilancio di materia del legante per due. Risultati:

a)  $[M] = 1.43 \cdot 10^{-4}$  M,  $[L] = 3.98 \cdot 10^{-11}$  M,  $[ML] = 3.21 \cdot 10^{-3}$  M,  $[ML_2] = 1.43 \cdot 10^{-4}$  M

b)  $[M] = 1.75 \cdot 10^{-12}$  M,  $[L] = 1.77 \cdot 10^{-6}$  M,  $[ML] = 1.77 \cdot 10^{-6}$  M,  $[ML_2] = 3.50 \cdot 10^{-3}$  M

c)  $[M] = 6.98 \cdot 10^{-21}$  M,  $[L] = 2.81 \cdot 10^{-2}$  M,  $[ML] = 1.11 \cdot 10^{-10}$  M,  $[ML_2] = 3.50 \cdot 10^{-3}$  M

d)  $[M] = 2.11 \cdot 10^{-22}$  M,  $[L] = 1.62 \cdot 10^{-1}$  M,  $[ML] = 1.92 \cdot 10^{-11}$  M,  $[ML_2] = 3.50 \cdot 10^{-3}$  M (cfr. soluzione esercizio precedente).

**Esercizio 6.**  $[M] = 1.753 \cdot 10^{-3}$  M,  $[L] = 1.768 \cdot 10^{-12}$  M,  $[ML] = 1.743 \cdot 10^{-3}$  M,  $[ML_2] = 3.457 \cdot 10^{-6}$  M;  $[L]$  e  $[ML_2]$  potevano essere trascurati nei bilanci di materia.

**Esercizio 7.**  $[L] = 1.227 \cdot 10^{-2}$  M,  $[M] = 1.442 \cdot 10^{-4}$  M,  $[ML] = 1.985 \cdot 10^{-3}$  M,  $[ML_2] = 1.370 \cdot 10^{-3}$  M. Nessuna approssimazione è possibile: è necessario risolvere l'equazione di terzo grado usando un metodo numerico oppure uno grafico (cfr. esercizio risolto n. 1 capitolo 2).

**Esercizio 8.** vedere Figura a fine capitolo. I valori numerici ottenuti sono quelli dell'esercizio precedente.

**Esercizio 9.**  $[L] = 8.379 \cdot 10^{-4}$  M,  $[M] = 1.073 \cdot 10^{-9}$  M,  $[ML] = 5.673 \cdot 10^{-4}$  M,  $[ML_2] = 1.892 \cdot 10^{-2}$  M,  $[ML_3] = 7.946 \cdot 10^{-5}$  M.  $[M]$  e  $[ML_3]$  potevano essere trascurati nei due bilanci di materia. L'equazione risolutiva è di terzo grado e va risolta con un metodo numerico o grafico.

**Esercizio 10.** Vedere Figura a fine capitolo. Conviene operare la sottrazione dei bilanci di materia moltiplicando preventivamente il bilancio di materia del legante per due.

**Esercizio 11.**  $[\text{Cl}^-] = 3.026 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}] = 2.525 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{HgCl}^+] = 3.830 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{HgCl}_2] = 3.665 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{HgCl}_3^-] = 5.558 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ ,  $[\text{HgCl}_4^{2-}] = 2.118 \cdot 10^{-14} \text{ M}$ . Le concentrazioni di  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  e  $\text{HgCl}_4^{2-}$  possono essere approssimate nei bilanci di materia.

**Esercizio 12.**  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = C_M = 1.854 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_3] = C_L - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 8.720 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  
 $\beta_2 = 1.524 \cdot 10^7$

**Esercizio 13.** Vedere Figura a fine capitolo.

**Esercizio 14.** Vedere Figura a fine capitolo. I particolari valori delle costanti a stadi (prime due costanti molto simili, terza costante minore della quarta) comportano che il diagramma presenti un aspetto atipico.

**Esercizio 15.** Vedere Figura a fine capitolo.

**Esercizio 16.** a) vero; b) falso; c) falso; d) vero; e) vero; f) falso; g) vero; h) vero; i) vero; j) falso; k) vero.

**Esercizio 17.**  $[\text{M}] = 2.677 \cdot 10^{-18} \text{ M}$ ,  $[\text{L}'] = 1.630 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ( $[\text{L}] = 1.440 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{HL}] = 1.616 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ),  $[\text{ML}] = 2.167 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ ,  $[\text{ML}_2] = 3.500 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

**Esercizio 18.** Vedere Figura a fine capitolo.

**Esercizio 19.**  $[\text{M}] = 2.708 \cdot 10^{-18} \text{ M}$ ,  $[\text{L}'] = 1.630 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ( $[\text{L}] = 1.432 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{HL}] = 1.606 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}] = 9.458 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_3\text{L}] = 3.061 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ ),  $[\text{ML}] = 2.182 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ ,  $[\text{ML}_2] = 3.500 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . I risultati per  $[\text{M}]$ ,  $[\text{L}']$ ,  $[\text{ML}]$  e  $[\text{ML}_2]$  sono quasi identici nei due casi dato che  $\alpha_L$  e quindi le  $\beta'$  sono quasi identiche. La presenza delle prime due deprotonazioni, aventi  $pK_a \ll 7$ , non influenza significativamente il valore di  $\alpha_L$  a  $\text{pH} = 7$ .

**Esercizio 20.**  $[\text{M}] = 3.485 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{L}'] = 1.700 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ( $[\text{L}] = 7.713 \cdot 10^{-15} \text{ M}$ ,  $[\text{HL}] = 8.654 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}] = 5.096 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_3\text{L}] = 1.649 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ),  $[\text{ML}] = 1.512 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{ML}_2] = 1.309 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ . Il pH più acido rende più forte la competizione dell'equilibrio acido-base:  $\alpha_L$  e quindi le  $\beta'$  si abbassano notevolmente, e i complessi non si formano più.

**Esercizio 21.**  $[\text{M}'] = 5.658 \cdot 10^{-15} \text{ M}$  ( $[\text{M}] = 2.707 \cdot 10^{-18} \text{ M}$ ,  $[\text{M}(\text{OH})] = 5.655 \cdot 10^{-15} \text{ M}$ ),  $[\text{L}'] = 1.630 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ( $[\text{L}] = 1.432 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{HL}] = 1.606 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}] = 9.459 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_3\text{L}] = 3.061 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ ),  $[\text{ML}] = 2.177 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ ,  $[\text{ML}_2] = 3.500 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; ci sarebbero otto variabili anziché quattro.

**Esercizio 22.** Vedere Figura a fine capitolo. Di seguito sono riportate alcune righe di dati necessari per tracciare il grafico; il valore di  $[\text{Fe}']$  all'equilibrio è quello al quale la curva ausiliaria  $\log([\text{L}'] + [\text{FeL}_2] + 2[\text{FeL}_3])$  incontra  $\log(0.0003)$ , cioè per  $\log[\text{Fe}'] = -16.004$  (se ne deduce che la concentrazione di ferro libero lasciata dal farmaco chelante è molto bassa).

pL	$\log[\text{Fe}']$	$\log[\text{L}]$	$\log[\text{FeL}]$	$\log[\text{FeL}_2]$	$\log[\text{FeL}_3]$	c. ausil.	$\log(0.0003)$
3.96	-16.1240	-3.96	-11.9560	-6.9385	-4.0005	-3.5093	-3.5229
3.97	-16.0940	-3.97	-11.9360	-6.9285	-4.0005	-3.5128	-3.5229
3.98	-16.0640	-3.98	-11.9160	-6.9185	-4.0005	-3.5163	-3.5229

3.99	-16.0340	-3.99	-11.8960	-6.9085	-4.0005	-3.5197	-3.5229
4.00	-16.0040	-4.00	-11.8760	-6.8985	-4.0005	-3.5231	-3.5229
4.01	-15.9740	-4.01	-11.8560	-6.8886	-4.0006	-3.5264	-3.5229
4.02	-15.9440	-4.02	-11.8361	-6.8786	-4.0006	-3.5296	-3.5229
4.03	-15.9141	-4.03	-11.8161	-6.8686	-4.0006	-3.5329	-3.5229
4.04	-15.8841	-4.04	-11.7961	-6.8586	-4.0006	-3.5360	-3.5229
4.05	-15.8541	-4.05	-11.7761	-6.8486	-4.0006	-3.5391	-3.5229

**Esercizio 23.** a)  $C_M = 0.02$  M,  $C_L$  qualsiasi; b) due complessi ML e  $ML_2$ ;  
c)  $\log(K_1) = \log(\beta_1) = 6.5$ ,  $\log(K_2) = 3.6$ ,  $\log(\beta_2) = 10.1$ ; d) sono visibili quattro punti sistema;  
e) specie 1 = L, specie 2 = M, specie 3 = ML, specie 4 =  $ML_2$

**Esercizio 24.** a)  $C_M = 0.008$  M,  $C_L$  qualsiasi; b) tre complessi ML,  $ML_2$  e  $ML_3$ ;  
c)  $\log(K_1) = \log(\beta_1) = 8.0$ ,  $\log(K_2) = 3.4$ ,  $\log(K_3) = 2.7$ ,  $\log(\beta_2) = 11.4$ ,  $\log(\beta_3) = 14.1$ ;  
d) sono visibili otto punti sistema; e) +3;  
f) specie 1 = M, specie 2 =  $ML_3$ , specie 3 = L, specie 4 =  $ML_2$ , specie 5 = ML.

**Esercizio 25.**  $\log(\beta_1) = 8.301$ ,  $\log(\beta_2) = 12.003$ ,  $\log(\beta_3) = 15.003$

**Esercizio 26.** a) 3; b)  $pK_{a1} = 2.7$ ,  $pK_{a2} = 3.4$ ,  $pK_{a3} = 8.0$ ; c) specie 1 = A, specie 2 =  $H_3A$ ,  
specie 3 =  $H_3O^+$ , specie 4 =  $H_2A$ , specie 5 = HA; nel diagramma manca  $OH^-$

**Esercizio 27.** a)  $\beta' = \beta_1 \alpha_{0(L)} = \frac{\beta}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a4}K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}}$

b) Vedere Figura a fine capitolo;

c) pH = 3.8;

d) I bilanci di materia per lo ione metallico e per il legante sono

$$C_{Hg} = [Hg^{2+}] + [HgL^{2+}] = 10^{-2}$$

$$C_L = [L] + [HgL^{2+}] = 10^{-2}$$

Se  $[Hg^{2+}] = [HgL^{2+}]$  deve anche essere  $[Hg^{2+}] = [L]$ , per cui tutte le concentrazioni sono pari a

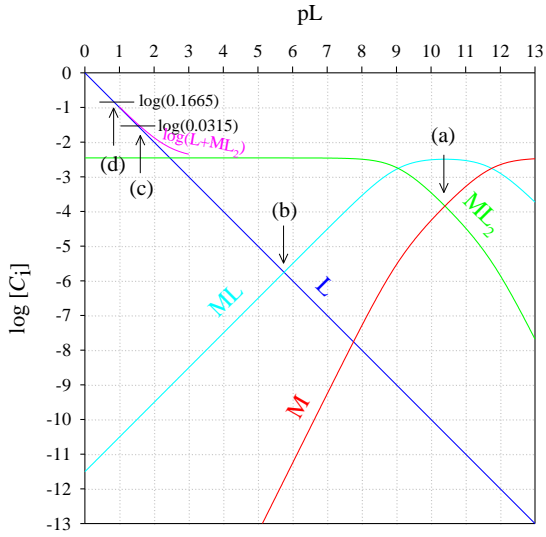
$5 \cdot 10^{-3}$  M. Ne consegue che deve essere  $\beta' = \frac{[HgL^{2+}]}{[Hg^{2+}][L]} = 200$ . Questo valore si ha per pH = 1.8.

**Esercizio 28.** a) falso; b) vero; c) falso; d) vero; e) vero; f) vero; g) vero; h) vero.

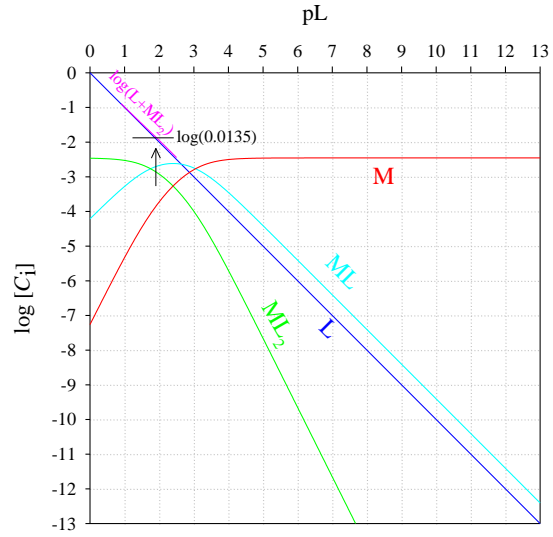
**Esercizio 29.** a) falso; b) vero; c) falso; d) falso; e) falso; f) falso; g) falso; h) falso.

## 6.12.1 Figure relative agli esercizi di ricapitolazione

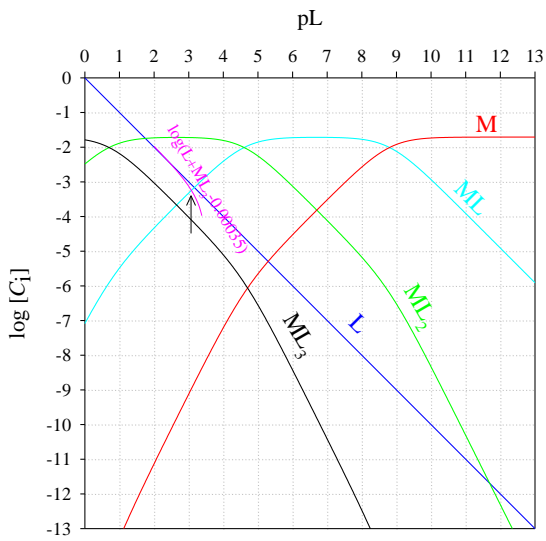
### Esercizio 5



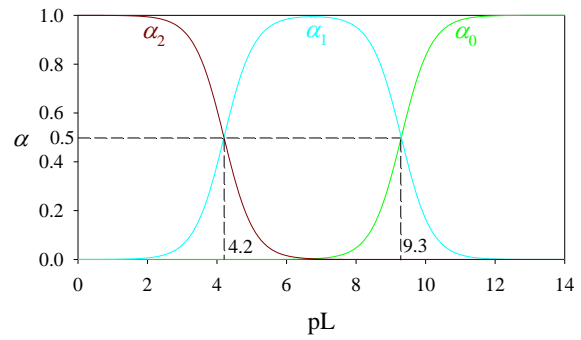
### Esercizio 8



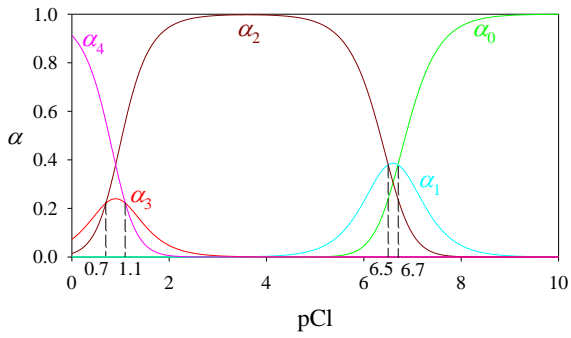
### Esercizio 10



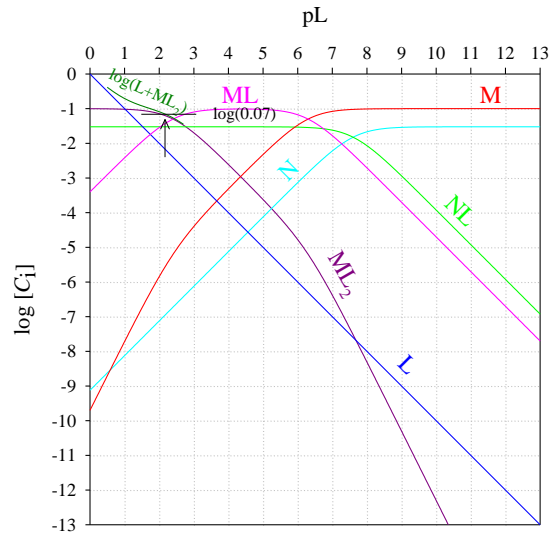
### Esercizio 13



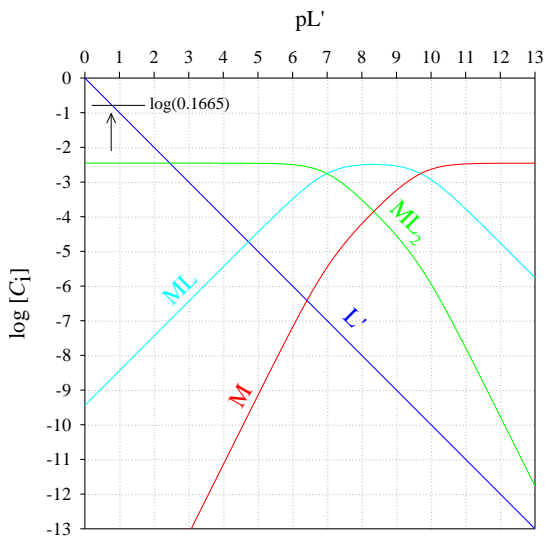
### Esercizio 14



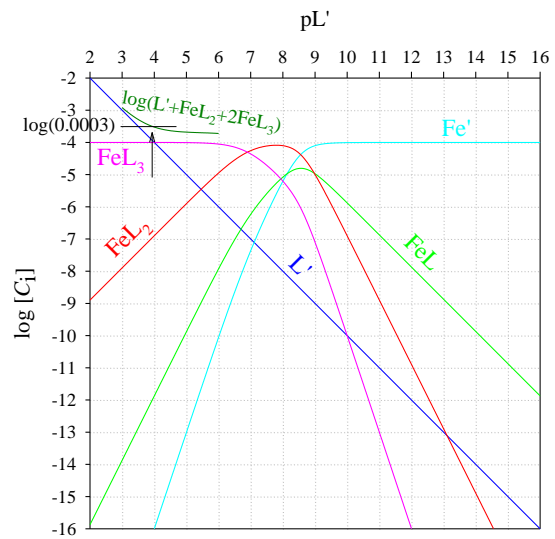
### Esercizio 15



### Esercizio 18



### Esercizio 22



### Esercizio 27

