

3. Βασικές αρχές-B

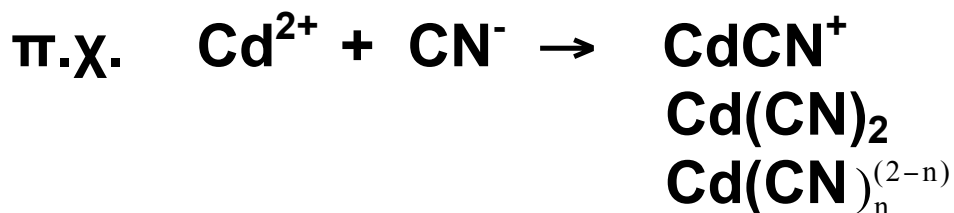
- Σύμπλοκα

- Κινητική αντιδράσεων μεταλλικών συμπλόκων

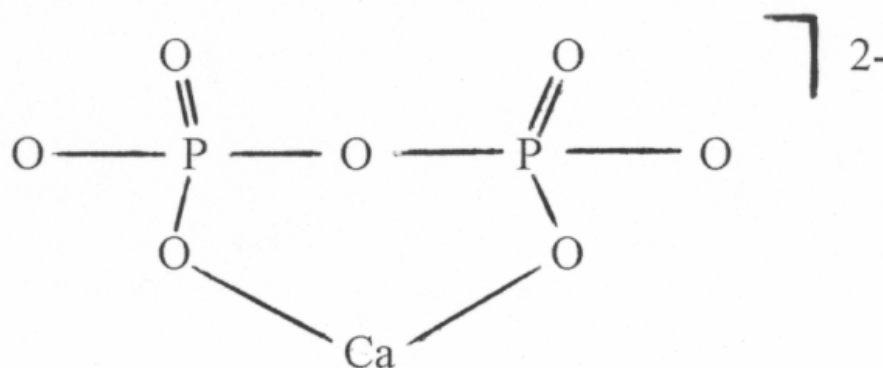
- Σύμπλοκα μεταλλικών ιόντων στα φυσικά ύδατα

Αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων και χηλικών ενώσεων

Τα μεταλλικά ιόντα αντιδρούν με δότες ηλεκτρονίων (συμπλοκοποιητές) για να σχηματίσουν ενώσεις συναρμογής (σύμπλοκα).

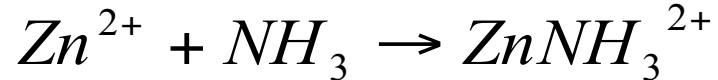


ΧΗΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ: $P_2O_7^{4-}$ πυροφωσφορικό ιόν.

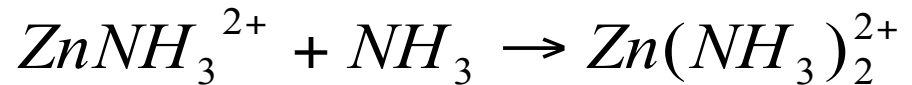


Υπολογισμοί Συγκεντρώσεων Συμπλόκων

Σταθερά σχηματισμού K των συμπλόκων

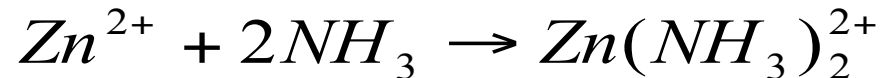


$$K_1 = \frac{[\text{ZnNH}_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = 3,9 \cdot 10^2$$



$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{ZnNH}_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 2,1 \cdot 10^2$$

Σταθερά B₂ της συνολικής αντίδρασης



$$B_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = K_1 \cdot K_2 = 8,2 \cdot 10^4$$

Μεταβολή ιδιοτήτων των μεταλλικών ιόντων

Σχηματισμός συμπλόκου - Μεταβολή ιδιοτήτων των μεταλλικών ιόντων:

- φορτίου,
- διαλυτότητα,
- Χρώμα,
- κανονικό δυναμικό,
- αριθμό συναρμογής,
- γεωμετρία,
- στερεοχημεία, και
- δραστικότητα

Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις - Μεταβολή κανονικού δυναμικού:



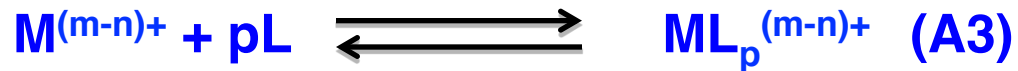


$$\Delta G^0_1 = -nFE^0_{\text{aq}}$$



$$\Delta G^0_2 = -RT \ln K_m$$

$$K_m = [ML_p^{m+}] / ([M^{m+}] [L]^p)$$



$$\Delta G^0_3 = -RT \ln K_{m-n}$$

$$K_{m-n} = [ML_p^{(m-n)+}] / ([M^{(m-n)+}] [L]^p)$$

Εξισώσεις: [A1+A3-A2]



$$\Delta G^0_4 = -nFE^0_{\text{aq}} + RT \ln(K_m/K_{m-n})$$

$$\Delta G^0_4/(-nF) = E^0_{\text{complex}} = E^0_{\text{aq}} - (RT/nF) \ln(K_m/K_{m-n})$$

Η εξίσωση δείχνει:

Το κανονικό δυναμικό μεταλλικού ιόντος, E^0_{aq} μεταβάλλεται κατά έναν όρο που συμμετέχει ο $\ln(K_m/K_{m-n})$:

1) αν η K_m του συμπλόκου που περιέχει το M^{m+} (υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση) είναι $>$ της K_{m-n} που περιέχει το $M^{(m-n)+}$ (χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση) το E^0 μετατοπίζεται σε πιο αρνητική τιμή,

2) αν η χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση είναι πιο σταθερή ($K_{m-n} > K_m$) τότε ισχύει το αντίθετο,

(1): Πιό συνηθισμένο καθώς ένα M_{aq}^+ υψηλού θετικού φορτίου σταθεροποιείται περισσότερο μετά τη συμπλοκοποίηση με L δότη e^-
(βλ. Παρ. 3.1, Βιβλίο)

Οι μεταβαλλόμενες συνθήκες και συγκεντρώσεις του διαλύματος ενδέχεται να μετατοπίσουν τις ισορροπίες *(βλ. Παρ. 3.2, Βιβλίο)*

Ο σχηματισμός συμπλόκων οδηγεί σε εναλλακτικούς μηχανισμούς αντιδράσεων:

- Ο Cu^+ είναι συνήθως ασταθής (δεν εμφανίζεται στο αντίστοιχο διάγραμμα Pourbaix του Cu).**
- Όταν όμως υπάρχει παρουσία ιόντων Cl^- στην αναγωγή του Cu^{2+} συμμετέχει το ενδιάμεσο (Cu^+-Cl^-)**

Γεωμετρία μεταλλικών συμπλόκων

Ο αριθμός συναρμογής συσχετίζεται με τη Γεωμετρία των μεταλλικών Συμπλόκων.

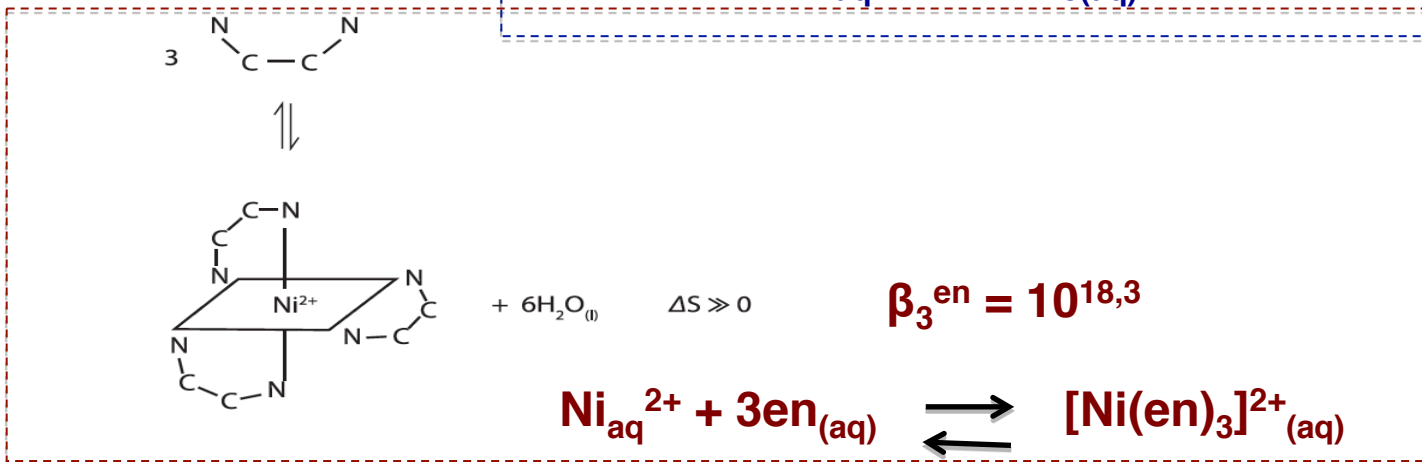
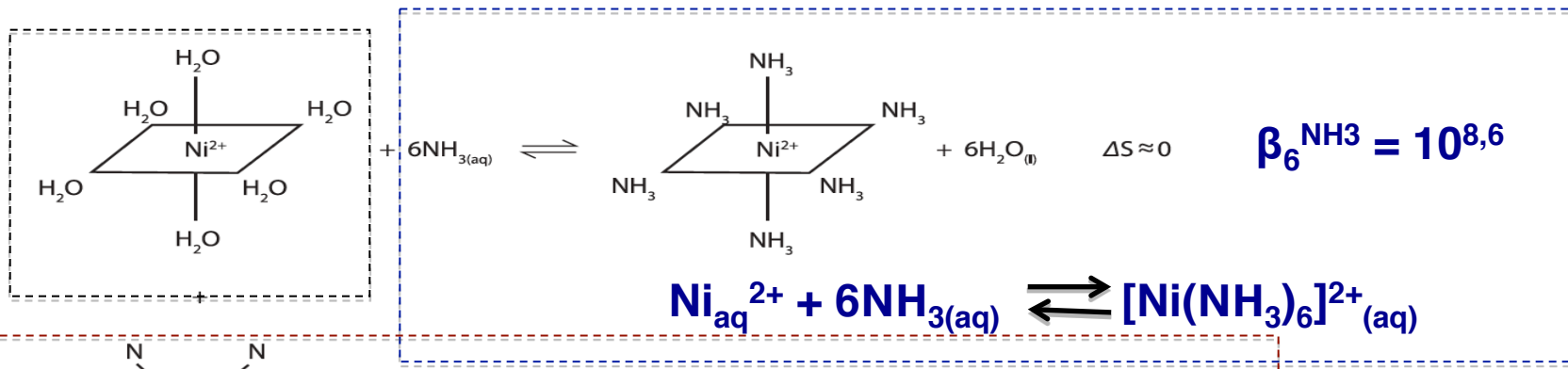
Γεωμετρία συνηθισμένων μεταλλικών συμπλόκων

Αριθμός συναρμογής	Γεωμετρία συμπλόκου	Παραδείγματα
2	Γραμμική	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Επίπεδη	$[\text{HgI}_3]^-$
	Πυραμιδική	$[\text{SnCl}_3]^-$
4	Τετραεδρική	$[\text{AlCl}_4]^-$
	Τετραγωνική επίπεδη	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	Τριγωνική διπυραμιδική*	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
	Τετραγωνική πυραμιδική *	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	Οκταεδρική	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
7, 8, 9	Οι γεωμετρίες ποικίλλουν, αλλά τα σύμπλοκα αυτά είναι λιγότερο συνηθισμένα	Διάφορα

Η ΧΗΛΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ

Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιούν περισσότερα του 1 ζεύγη e⁻ για το σχηματισμό συμπλόκων ονομάζονται ΧΗΛΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ και οι ενώσεις ΧΗΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ που είναι πιο σταθερές από αυτές με μονοδοντικούς υποκαταστάτες: **ΧΗΛΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ**

Παράδειγμα 1: Ni²⁺ με NH₃ ως προς την αιθυλενοδιαμίνη (en)



ΧΗΛΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ

Μεταβολές στις ΔG^0 , ΔH^0 , & ΔS^0 για τις αντιδράσεις του Ni:

• ΔH^0 : διάσπαση (6 δ. Ni-O) & σχηματισμός (6 δ. Ni-N) ισάριθμων και ομοειδών δεσμών, άρα ουσιαστικά ίσες.

• $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$: για την ίδια T, η ΔS^0 καθορίζει την ΔG^0

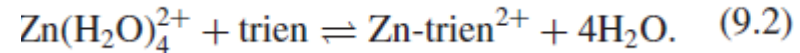
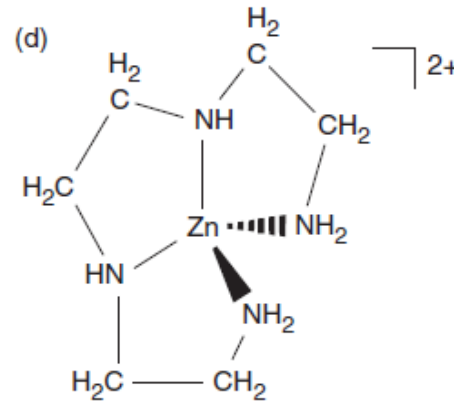
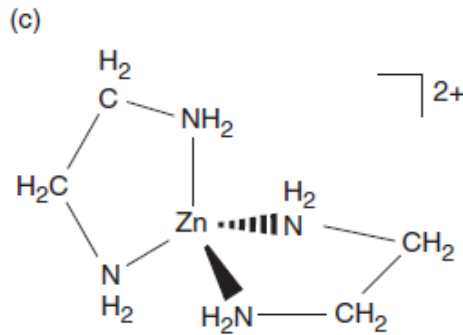
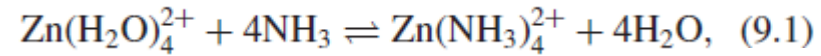
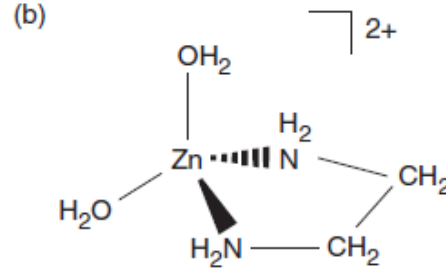
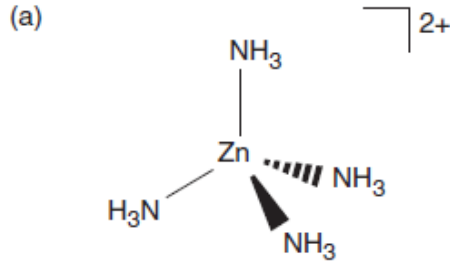
$$\bullet \Delta G^0 = -RT \ln K \text{ \& } \beta_6^{\text{NH}_3} < \beta_3^{\text{en}}$$

Η ΧΗΛΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΙΝΑΙ ΕΝΤΡΟΠΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Απλουστευμένη εξίσωση για τη σταθερά σχηματισμού (κατά προσέγγιση):

$$\log \beta_m \text{ (χηλικός υποκ.)} = \log \beta_n \text{ (μονοδοντικός υποκ.)} + (n-1) \log 55,5$$

ΧΗΛΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ: Παράδειγμα 2

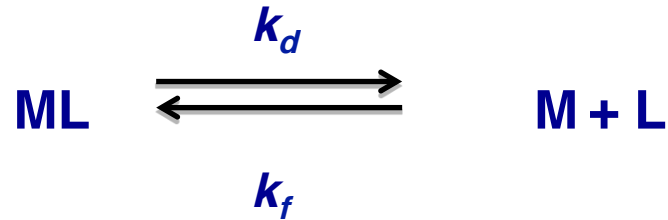


Reaction	Ligand(s)	ΔG_r° (kJ mol ⁻¹)*	ΔH_r° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_r° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
9.1	4 NH ₃	-55.54	-61.5	-20.0
9.2	Trien	-66.88	-35.0	+107.0

Κινητική διάσπασης μεταλλικού συμπλόκου

Η ειδοταυτοποίηση μετάλλων είναι σημαντική για την κατανόηση της περιβαλλοντικής χημείας τους.

Η *κινητική* καθορίζει, σε μεγαλύτερο βαθμό την *θερμοδυναμική*, την περιβαλλοντική συμπεριφορά ενός μεταλλικού συμπλόκου.



- Σύμπλοκα με μεγάλη k_d : Ασταθή
- Σύμπλοκα με μικρή k_d : Αδρανή

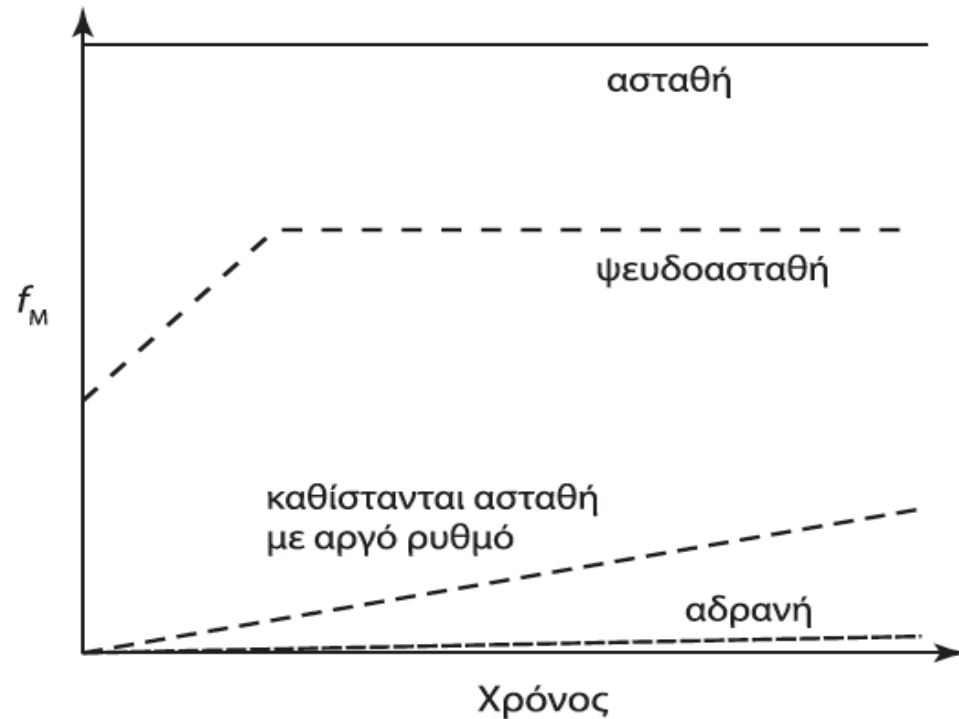
Μελέτη κινητικής

Πειραματικό κριτήριο κατάταξης: βαθμός διάστασης

Κλάσμα (f_m) διϊστάμενου ML = $[M]/[M]_{\text{tot}}$ σε δεδομένη χρονική στιγμή

$$f_m = [M]/[M]_{\text{tot}} = [M]/([M] + [ML])$$

Αν γνωρίζουμε $[ML]_0$ και αναλύουμε πειραματικά την $[M]$ ως συνάρτηση του χρόνου (t), η $[ML]$ υπολογίζεται για κάθε χρονική στιγμή από την $([ML]_0 - [M])$



Κινητική συμπεριφορά μεταλλικών συμπλόκων

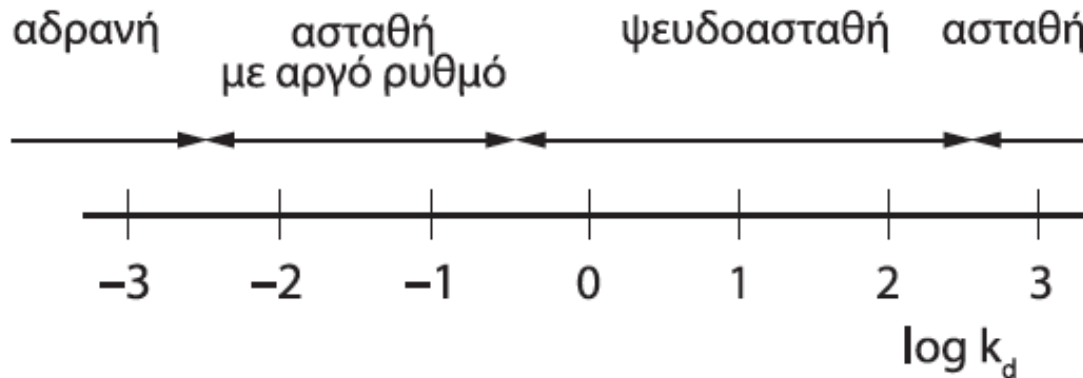
Η τιμή της k_d για δεδομένη αντίδραση:

$$k_d t = \ln (1/1-f_m)$$

(βλ. Παράδειγμα 3.7 του βιβλίου)

K_d προκύπτει από την $\ln (1/1-f_m)$ ως προς t

Κατηγοριοποίηση των μεταλλικών συμπλόκων ανάλογα με την κινητική της διάστασής τους



Μεταλλικά ιόντα στα φυσικά ύδατα

Εξαιτίας της αναζήτησης της χημικής σταθερότητας, τα μεταλλικά ιόντα συμπλοκοποιούνται κυρίως με μόρια του νερού και άλλες ισχυρότερες βάσεις (δότες e^-) :

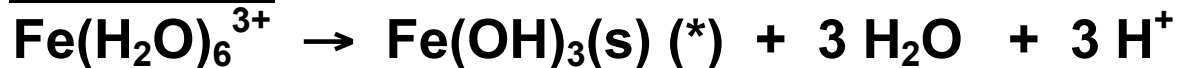


Τα ενυδατωμένα ιόντα των μετάλλων συμμετέχουν σε διάφορες αντιδράσεις:

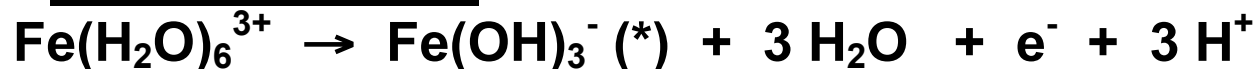
- οξέων/ βάσεων



- καθίζησης



- οξειδοαναγωγής



Καταλήγοντας πάντα προς σταθερότερες χημικές μορφές (*).

Παρουσία και προέλευση χηλικών ενώσεων στα νερά

Οι συμπλοκοποιητές που σχηματίζουν με τα μέταλλα χηλικές ενώσεις είναι συχνά ρυπαντές και βρίσκονται στα:

- 1) Αστικά λύματα
- 2) Βιομηχανικά λύματα (μεταλλουργεία)

Παράδειγμα: EDTA (αιθυλο-διαμινο-τετραοξικό ιόν)



Οι χηλικές ενώσεις:

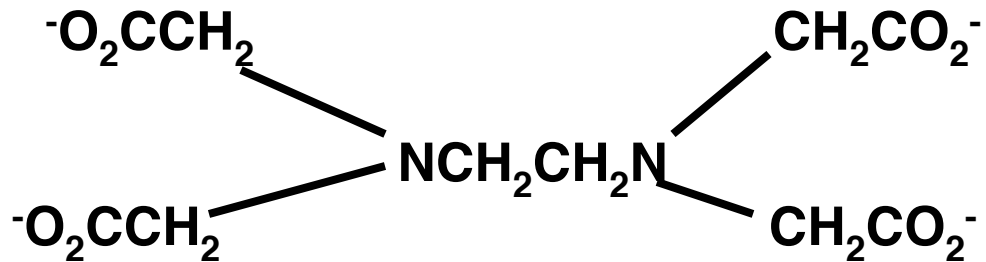
- υδατοδιαλυτές (αρνητικά φορτισμένες), είναι πιο κινητικές.
- ρυπαντές: διαλυτοποιούν και μεταφέρουν βαρέα μέταλλα.

Χουμικά οξέα (φυσική οργανική ύλη): συμπλοκοποιούν μεταλλικά ιόντα βιογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης.

Συμπλοκοποίηση από μη-πρωτονιωμένες ενώσεις

EDTA: Y

Σε pH > 10 η ένωση αυτή χάνει όλα τα καρβοξυλικά της πρωτόνια και συμβολίζεται ως Y⁴⁻



Παράδειγμα 1

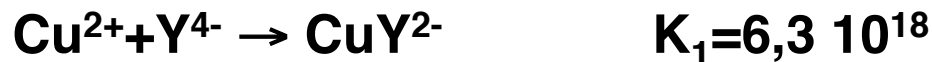
Αλκαλικά λύματα (pH=11) που περιέχουν Cu~5mg/L και μη συμπλοκοποιημένο EDTA σε συγκέντρωση 200 mg/L [Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂·H₂O, MB=372]

- ✓ Σε ποια αναλογία ο Cu²⁺ θα είναι σε μορφή συμπλόκου;
- ✓ Ποια θα είναι η συγκέντρωση του ενυδατωμένου Cu²⁺;

Απάντηση

Υπολογισμός της συγκέντρωσης του EDTA (Y^{4-}):

Η συνολική συγκέντρωση του EDTA είναι $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



$$\frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = [Y^{4-}]K_1 = 5,4 \cdot 10^{-4} \cdot 6,3 \cdot 10^{18} = 3,3 \cdot 10^{15}$$

Επομένως σχεδόν όλος ο Cu^{2+} βρίσκεται υπό την μορφή του CuY^{2-}

Η μέγιστη συγκέντρωση του Cu^{2+} στο διάλυμα είναι $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

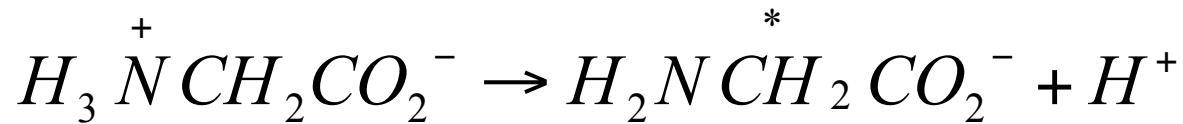
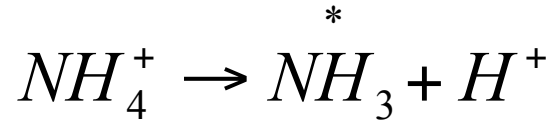
Το μεγαλύτερο μέρος βρίσκεται υπό μορφή CuY^{2-}

Η συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{K_1[Y^{4-}]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-5}}{6,3 \cdot 10^{18} \cdot 5,4 \cdot 10^{-4}} = 2,3 \cdot 10^{-20}$$

Συμπλοκοποίηση με πρωτονιωμένες ενώσεις

Γενικά οι συμπλοκοποιητές* είναι συζυγείς βάσεις οξέων κατά Brønsted

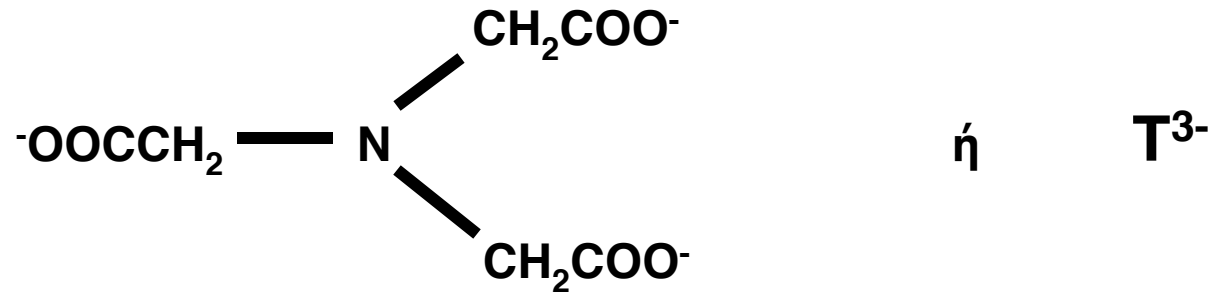


Η ένταση της συμπλοκοποίησης εξαρτάται από το pH.

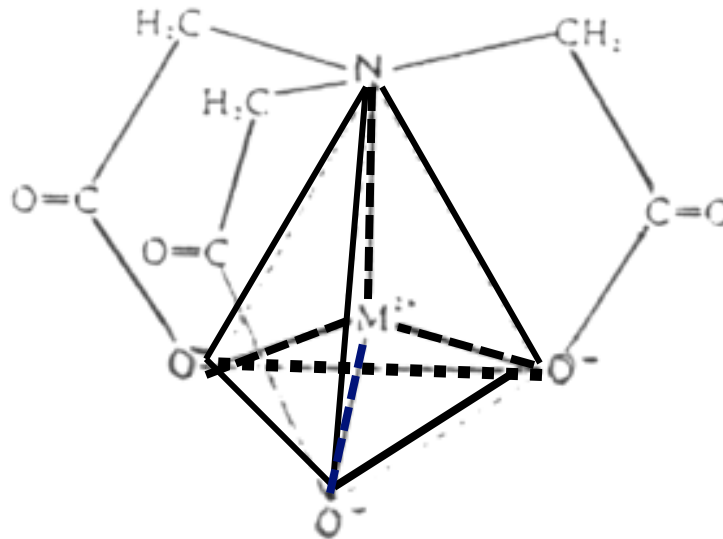
Ανταγωνισμός μεταξύ H^+ και M^{n+} :

Πρέπει να μελετήσουμε την κατανομή των συμπλοκοποιητών σε σχέση με το pH του περιβάλλοντος (διαλύματος).

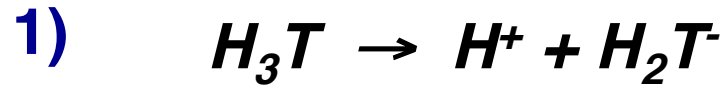
Παράδειγμα 2: Νιτριλοτριοξικό οξύ (NTA)



Το T^{3-} μπορεί να συμπλοκοποιήσει μέταλλα μέσω 3 $[\text{CO}_2^-]$ και 1 $[\text{R}_3\text{N}:]$



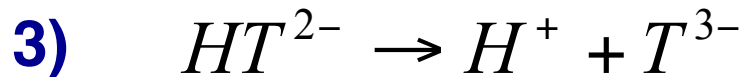
Έχουμε 3 στάδια διάστασης του ΝΤΑ:



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2T^-]}{[H_3T]} = 2,18 \cdot 10^{-2} \rightarrow pK_{a1} = 1,66$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][HT^{2-}]}{[H_2T^-]} = 1,12 \cdot 10^{-3} \rightarrow pK_{a2} = 2,95$$



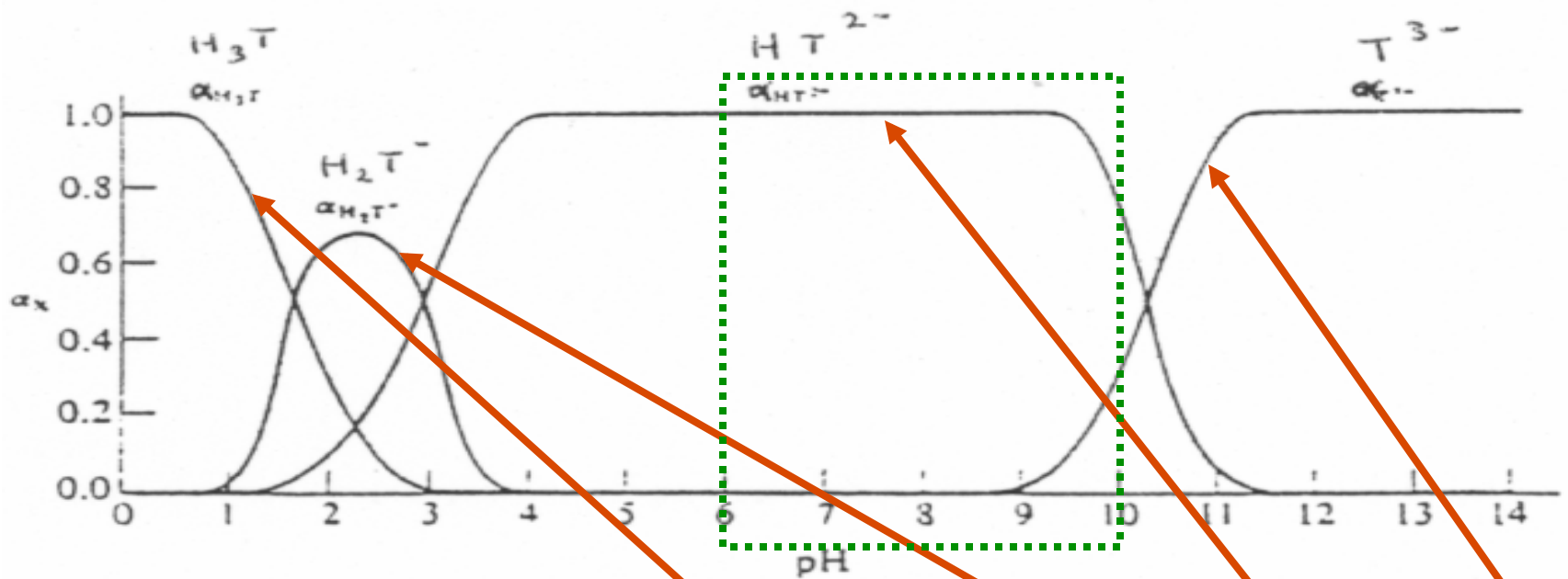
$$K_{a3} = \frac{[H^+][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5,25 \cdot 10^{-11} \rightarrow pK_{a3} = 10,28$$

Εξαρτώμενο από την τιμή του pH, το ΝΤΑ μπορεί να βρεθεί σε 4 διαφορετικές μορφές:



pH	$\alpha \text{H}_3\text{T}$	$\alpha \text{H}_2\text{T}^-$	αHT^{2-}	αT^{3-}
pH<1	1,00	0,00	0,00	0,00
pH=pK _{a1} (1,66)	0,49	0,49	0,02	0,00
pH= 1/2(pK _{a1} +pK _{a2}) (2,305)	0,16	0,68	0,16	0,00
pH=pK _{a2} (2,95)	0,02	0,49	0,49	0,00
pH= 1/2(pK _{a2} +pK _{a3}) (6,615)	0,00	0,00	1,00	0,00
pH=pK _{a3} (10,28)	0,00	0,00	0,50	0,50
pH>12	0,00	0,00	0,00	1,00

Διάγραμμα pH – α_x για το ΝΤΑ



pH	α_{H_3T}	$\alpha_{H_2T^-}$	$\alpha_{HT^{2-}}$	$\alpha_{T^{3-}}$
pH < 1	1,00	0,00	0,00	0,00
pH = pK _{a1} (1,66)	0,49	0,49	0,02	0,00
pH = 1/2(pK _{a1} + pK _{a2}) (2,305)	0,16	0,68	0,16	0,00
pH = pK _{a2} (2,95)	0,02	0,49	0,49	0,00
pH = 1/2(pK _{a2} + pK _{a3}) (6,615)	0,00	0,00	1,00	0,00
pH = pK _{a3} (10,28)	0,00	0,00	0,50	0,50
pH > 12	0,00	0,00	0,00	1,00

Παράδειγμα 3:

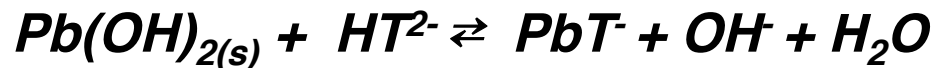
Διαλυτοποίηση του Pb από το στερεό Pb(OH)₂ μέσω ΝΤΑ

Παράμετροι:

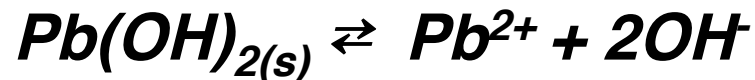
- χημική σταθερότητα των χηλικών ενώσεων
- συγκέντρωση των συμπλοκοποιητών στο H₂O
- pH
- μορφή του αδιάλυτου μεταλλικού υποστρώματος

Διαλυτοποίηση του Pb από το στερεό Pb(OH)₂ από το ΝΤΑ σε pH=8,00

Σε pH = 8,00 υπερισχύει η ουσία HT²⁻:



Διαλυτοποίηση:

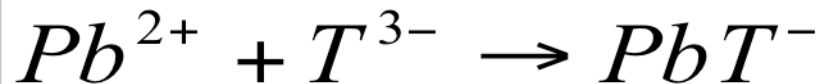


$$K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^-]^2 = 1,61 \cdot 10^{-20}$$

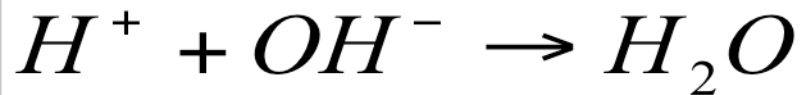
Γνωρίζουμε:



$$K_{a3} = \frac{[H^+][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5,25 \cdot 10^{-11}$$

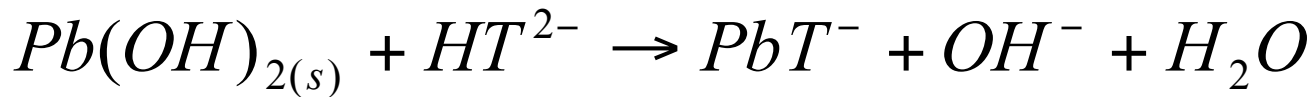


$$K_f = \frac{[PbT^-]}{[Pb^{2+}][T^{3-}]} = 2,45 \cdot 10^{11}$$



$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{1}{1,00 \cdot 10^{-14}}$$

Συνολική Αντίδραση:



$$K = \frac{[PbT^{-}][OH^{-}]}{[HT^{2-}]} = \frac{K_{sp} \cdot K_{a3} \cdot K_f}{K_w} = 2,07 \cdot 10^{-5}$$

**Υποθέτουμε ότι έχουμε 25 mg/L N(CH₂CO₂Na)₃
(M.B.=257)**

**Η συνολική συγκέντρωση του ελεύθερου και
συμπλοκοποιημένου ΝΤΑ
είναι:**

$$[NTA] = 9,7 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/mL.}$$

Το σύστημα ΝΤΑ/Pb(OH)₂ βρίσκεται σε ισορροπία σε pH ~8

Το ΝΤΑ μπορεί να υφίσταται ως HT^{2-} ή PbT^- :

$$\frac{[PbT^-]}{[HT^{2-}]}$$

Η μορφή που υπερισχύει υπολογίζεται,

• μέσω της αναλογίας $[PbT^-/HT^-]$ χρησιμοποιώντας τις σταθερές K

• σε $pH = 8,00$ η συγκέντρωση $[OH^-] = 1 \times 10^{-6} M$

$$\frac{[PbT^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{K}{[OH^-]} = \frac{2,07 \cdot 10^{-5}}{1,00 \cdot 10^{-6}}$$

$$\& K = \frac{[PbT^-][OH^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{K_{sp} \cdot K_{a3} \cdot K_f}{K_w} = 2,07 \cdot 10^{-5}$$

$$[PbT^-/HT^-] = 20,7$$

Καθώς $[PbT^-]/[HT^{2-}] \sim 20-21$ σημαίνει ότι το περισσότερο ΝΤΑ στο διάλυμα βρίσκεται συμπλοκοποιημένο με τον Pb.

Η συγκέντρωση του Pb (20 mg/L) είναι $9,66 \cdot 10^{-5}$ M δηλ. λίγο μικρότερη από αυτήν του ΝΤΑ ($9,7 \cdot 10^{-5}$ M).

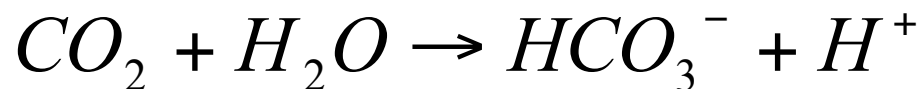
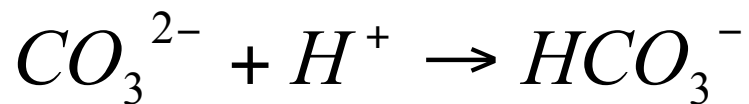
Το α_{PbT^-} μειώνεται όταν το pH αυξάνεται.

Βλέπουμε λοιπόν ότι οι αντιδράσεις σχηματισμού χηλικών ενώσεων είναι εξαρτώμενες από το pH.

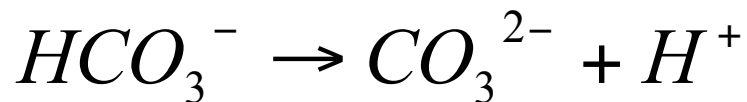
Παράδειγμα 4: Αντιδράσεις του ΝΤΑ με ανθρακικά άλατα των μετάλλων.

- ✓ Ας υποθέσουμε ότι αντί του $\text{Pb}(\text{OH})_2$ έχουμε PbCO_3 .
- ✓ Το PbCO_3 είναι σταθερό σε συνθήκες [Alk] και pH των φυσικών υδάτων.
- ✓ Το ΝΤΑ (3Na) σε συγκέντρωση 25 ppm και $\text{pH} = 7$ βρίσκεται σε ισορροπία με το PbCO_3 .
- ✓ Πόσο ΝΤΑ θα συμπλοκοποιήσει τον Pb;

Απάντηση :



$$K'_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4,45 \cdot 10^{-7} \quad pK'_{a1} = 6,35$$



$$K'_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11} \quad pK'_{a2} = 10,33$$

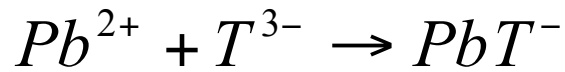
- ✓ Σε pH από 7-10 υπερισχύει το HCO_3^- .
- ✓ Έτσι το CO_3^{2-} που απελευθερώνεται από την αντίδραση του PbCO_3 με το ΝΤΑ θα βρίσκεται υπό την μορφή του HCO_3^-



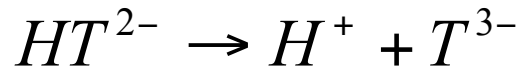
Υποθέτουμε ότι το PbCO_3 πρώτα δίσταται:



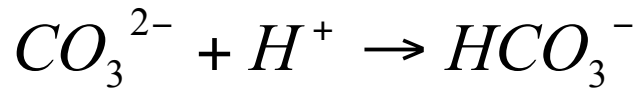
$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1.48 \cdot 10^{-13}$$



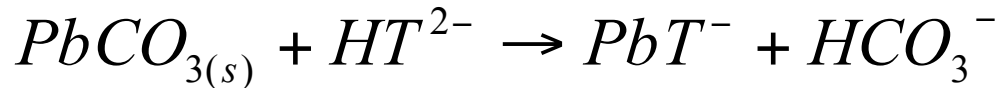
$$K_f = \frac{[PbT^{-}]}{[Pb^{2+}][T^{3-}]} = 2,45 \cdot 10^{11}$$



$$K_{a3} = \frac{[H^{+}][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5,25 \cdot 10^{-11}$$



$$\frac{1}{K'_{a2}} = \frac{[HCO_3^{-}]}{[H^{+}][CO_3^{2-}]} = \frac{1}{4,69 \cdot 10^{-11}}$$



$$K = \frac{[PbT^{-}][HCO_3^{-}]}{[HT^{2-}]} = \frac{K_{sp} \cdot K_{a3} \cdot K_f}{K'_{a2}} = 4,06 \cdot 10^{-2}$$

Η διαλυτοποίηση του PbCO_3 (από το ΝΤΑ) σε PbT^- εξαρτάται από τη συγκέντρωση $[\text{HCO}_3^-]$

$$[\text{PbT}^-]/[\text{HT}^{2-}] = K/[\text{HCO}_3^-]$$

Όπως γνωρίζουμε συνήθως η $[\text{HCO}_3^-] = 1,00 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{[\text{PbT}^-]}{[\text{HT}^{2-}]} = \frac{K}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4,06 \cdot 10^{-2}}{1,00 \cdot 10^{-3}} = 40,6$$

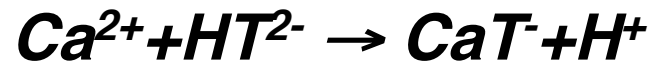
Επομένως το μεγαλύτερο μέρος του ΝΤΑ σε ισορροπία με το $\text{PbCO}_{3(s)}$ θα βρίσκεται στο διάλυμα ως PbT^- .

- $[\text{NTA}] = 25 \text{ ppm}$ τότε $[\text{Pb}^{2+}] \approx 20 \text{ ppm}$
- $[\text{HCO}_3^-] \uparrow \rightarrow$ διαλυτοποίηση από το ΝΤΑ μειώνεται
- $[\text{HCO}_3^-] \downarrow \rightarrow$ διαλυτοποίηση από το ΝΤΑ αυξάνεται

Ανταγωνισμός μεταξύ μετάλλων κατά τη διαδικασία της συμπλοκοποίησης

Μεταξύ του πλέον άφθονου στο περιβάλλον Ca^{2+} και των άλλων μετάλλων

Σε $\text{pH}=7$ ο σχηματισμός συμπλόκου του Ca^{2+} με το NTA :



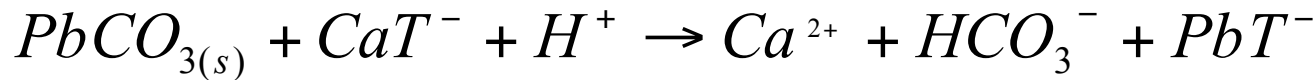
$$K' = \frac{[\text{CaT}^{-}][\text{H}^{+}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HT}^{2-}]} = K_f(\text{CaT}^{-}) \cdot K_{a3}(\text{NTA}) = 1,48 \cdot 10^8 \cdot 5,25 \cdot 10^{-11} = 7,75 \cdot 10^{-3}$$

Το κλάσμα του NTA με τη μορφή CaT^{-}

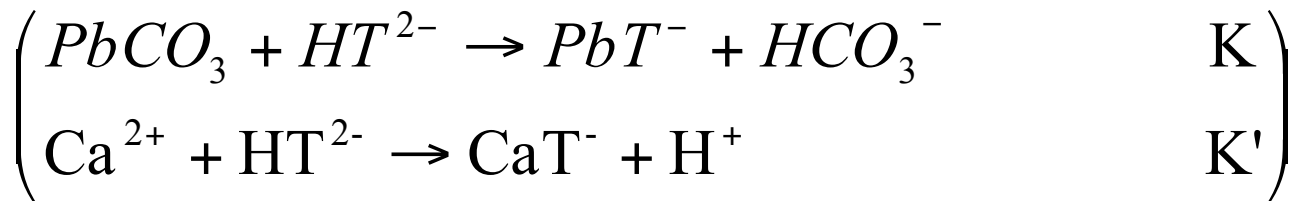
1. $[\text{Ca}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-3}$
2. $\text{pH} = 7$

$$\frac{[CaT^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]} K' = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-7}} \cdot 7,75 \cdot 10^{-3} = 77,5$$

Η μεγαλύτερη ποσότητα του ΝΤΑ σε ισορροπία με Ca^{2+} θα βρίσκεται υπό την μορφή: CaT^-



$$K'' = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-][PbT^-]}{[CaT^-][H^+]}$$



$$K'' = \frac{K}{K'} = \frac{[PbT^-][HCO_3^-]/[HT^{2-}]}{[CaT^-][H^+]/[HT^{2-}][Ca^{2+}]} = \frac{4,06 \cdot 10^{-2}}{7,75 \cdot 10^{-3}} = 5,24$$

Επομένως μπορούμε να προσδιορίσουμε την κατανομή του ΝΤΑ μεταξύ PbT^- και CaT^- .

Για τις συνθήκες φυσικών υδάτων έχουμε:

$$[HCO_3^-] = 1 \cdot 10^{-3}$$

$$[Ca^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$$

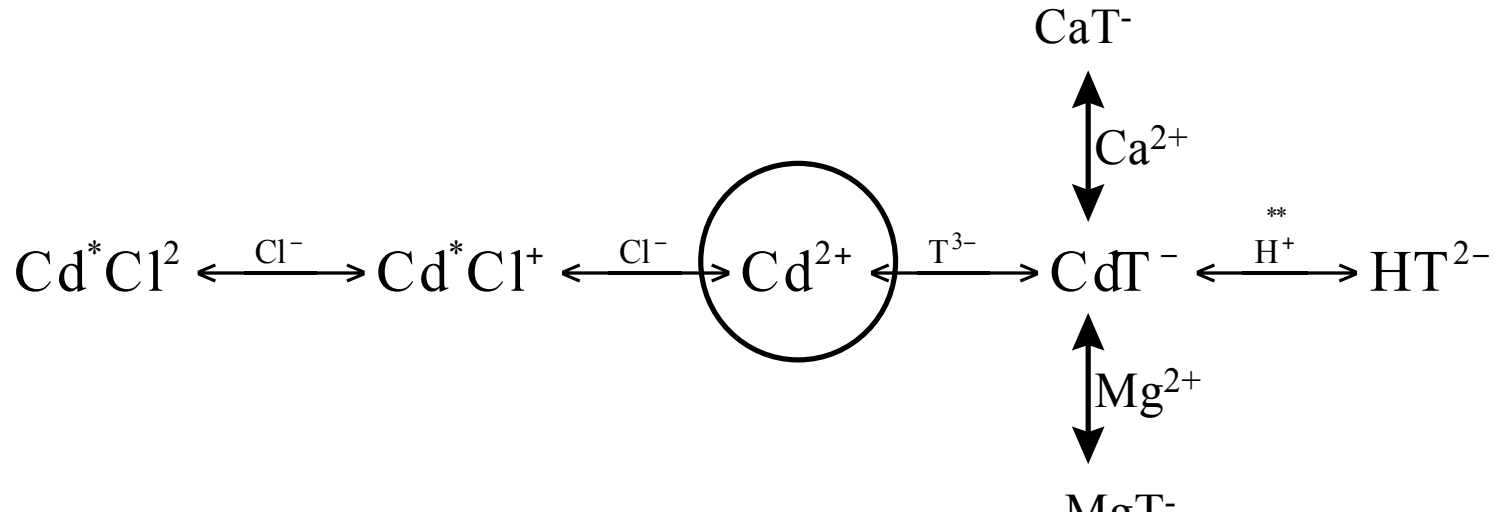
ΝΤΑ σε ισορροπία με $PbCO_3$:

$$\frac{[PbT^-]}{[CaT^-]} = \frac{[H^+]K''}{[Ca^{2+}][HCO_3^-]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-7} \cdot 5,24}{1,00 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}} = 0,524$$

- ✓ Βλέπουμε ότι μόνο το 1/3 του ΝΤΑ θα βρίσκεται ως χηλική ένωση του μολύβδου.
- ✓ Εν απουσία Ca^{2+} σχεδόν όλο βρίσκεται ως PbT^- .
- ✓ Αρα η παρουσία Ca^{2+} καθορίζει το ποσοστό διαλυτοποίησης του Pb μέσω ΝΤΑ.

Παράδειγμα 5: Θαλασσινό νερό

Ανταγωνιστικές ισορροπίες μεταξύ Cl^- και NTA στο θαλασσινό νερό.



Σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ M^{n+} και συμπλοκοποιητών, λαμβάνουμε υπόψη μας άλλους πιθανούς συμπλοκοποιητές (π.χ. Cl^-).

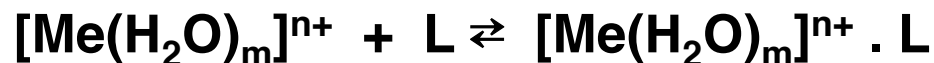
- ✓ Περίσσεια Cl^- , σχηματίζονται σύμπλοκα χλωρίου με το Cd
- ✓ Οι υψηλές συγκεντρώσεις H^+ καταστρέφουν το σύμπλοκο CdT^- λόγω πρωτονίωσης του NTA .
- ✓ Το Ca^{2+} & το Mg^{2+} ανταγωνίζονται το Cd για τον σχηματισμό συμπλόκων.

Κινητική της συμπλοκοποίησης στα φυσικά ύδατα

Σημαντικοί παράγοντες είναι η ταχύτητα των αντιδράσεων και οι χρόνοι παραμονής των μεταλλικών ιόντων στο υπό μελέτη σύστημα.



Γρήγορο:



Αργό:



Έχομε αντιδράσεις 2ης τάξης: $d[\text{MeL}]/dt = k [\text{Me}][\text{L}]$

ή

$$v = k ([\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}) ([\text{L}])$$