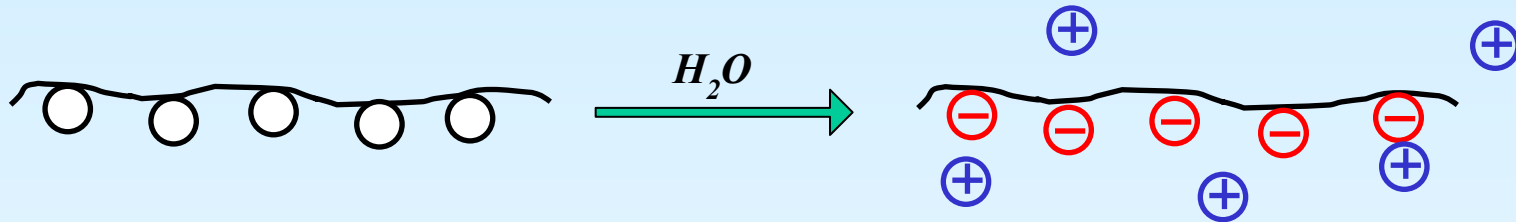


# 1. Что такое полиэлектролиты?

Полиэлектролиты – это полимеры, мономерные звенья которых способны к электролитической диссоциации. При этом в растворе образуются макроионы (полианионы или поликатионы) и низкомолекулярные противоионы (катионы или анионы)



## Полиэлектролиты (классификация)

Глубина (степень)  
диссоциации

Сильные  
(диссоциируют  
нацело)

Слабые  
(диссоциируют  
частично)

Природа выделяемых в  
раствор противоионов

Поликислоты  
генерируют  $H^+$

Полиоснования  
генерируют  $OH^-$

Полиамфолиты  
генерируют  $H^+$ , и  
 $OH^-$

Полисоли  
НЕТ ни  $H^+$ , ни  $OH^-$

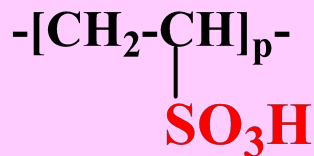
## 2. Какие бывают поликислоты?

<u>Поликислоты</u>		
$-\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_p -$ <p><i>Полиакриловая кислота (слабая)</i></p>	$-\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_p -$ <p><i>Полиметакриловая кислота (слабая)</i></p>	$\left[ \text{O} - \underset{\text{O-H}}{\overset{\text{O}}{\text{P}}} \right]_p$ <p><i>Полифосфорная кислота (сильная)</i></p>
$-\left[ \text{HN} - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{CO} \right]_p -$ <p><math>x = 1</math> <i>Полиаспаргиновая кислота (слабая)</i></p> <p><math>x = 2</math> <i>Полиаглутаминовая кислота (слабая)</i></p>		

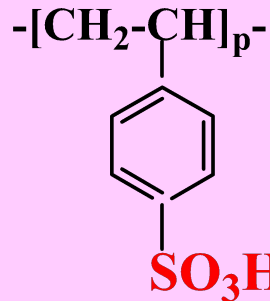


## 2. Какие бывают поликислоты?

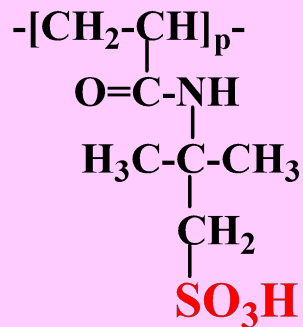
### Поликислоты



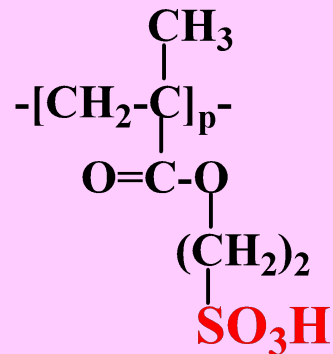
*Поливинил-  
сульфоновая кислота  
(сильная)*



*Полистирол-сульфоновая  
кислота  
(сильная)*

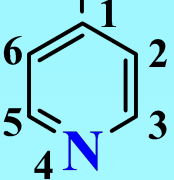


*Поли-2-акриламидо-2-  
метилпропансульфоновая  
кислота (сильная)*

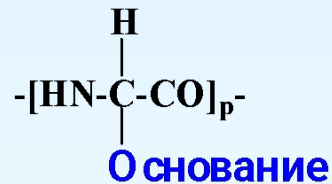
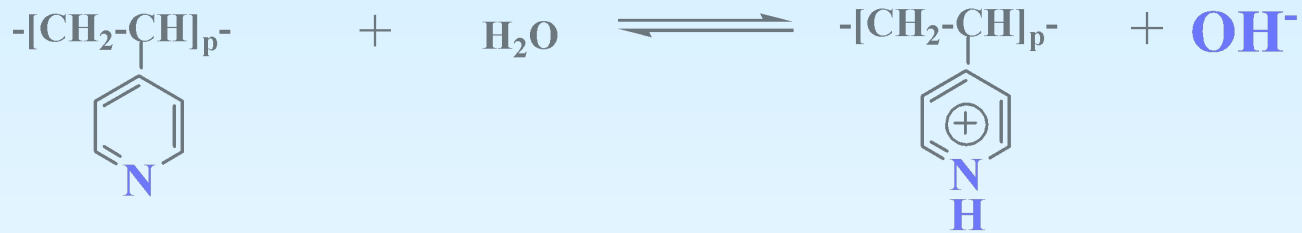


*Поли-2-  
метакрилоксиэтансульфонова  
я кислота*

### 3. Какие бывают полиоснования?

<u>Полиоснования</u>		
$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_p\text{-}$ $\quad  $ $\quad \text{NH}_2$	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_p\text{-}$ 	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{[CH}_2\text{-C]}_p\text{-} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$
<p><i>Поливиниламин (слабое основание)</i></p>	<p><i>Поли-4-винилпиридин (слабое основание)</i></p>	<p><i>Поли-N,N- диметиламиноэтилметакрилат (слабое основание)</i></p>
$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_p\text{-}$ $\quad  $ $\quad \text{O}=\text{C}-\text{NH}$ $\quad \quad  $ $\quad \quad \text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_2$	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH]}_p\text{- [CH}_2\text{-CH}_2\text{-N]}_q\text{-}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH]}_k\text{-}$	
<p><i>Поли-N,N- диметиламиноэтилакриламид (слабое основание)</i></p>	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH]}_p\text{-}$ <p><i>Полиэтиленимин линейный или разветвленный (слабое основание)</i></p>	

### 3. Какие бывают полиоснования?



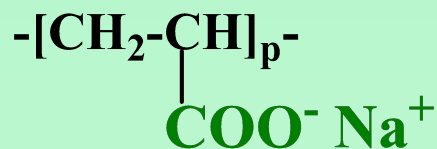
Полилизин - Поли(Lys) - **Оснoвание** =  $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH}_2$

Полиаргинин - Поли(Arg) - **Оснoвание** =  $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH-C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$

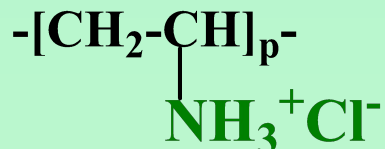
Поигистидин - Поли(His) - **Оснoвание** =  $\text{-CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$

## 4. Какие бывают полисоли?

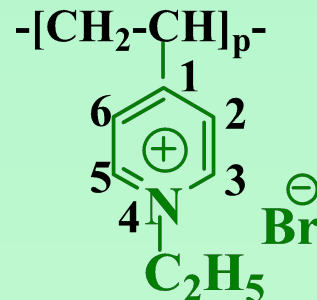
### Все полисоли – сильные полиэлектролиты



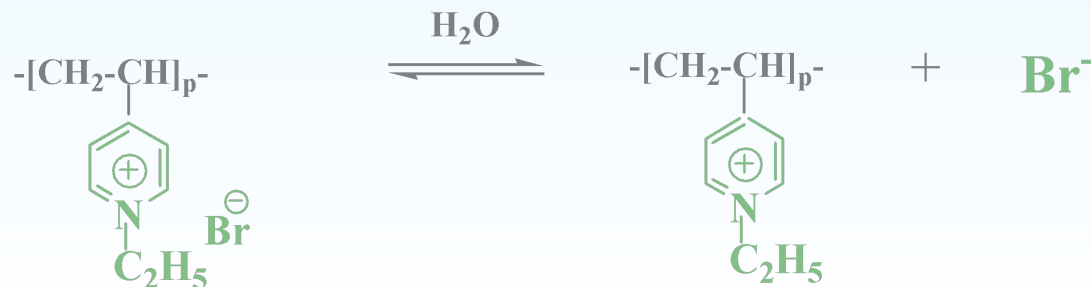
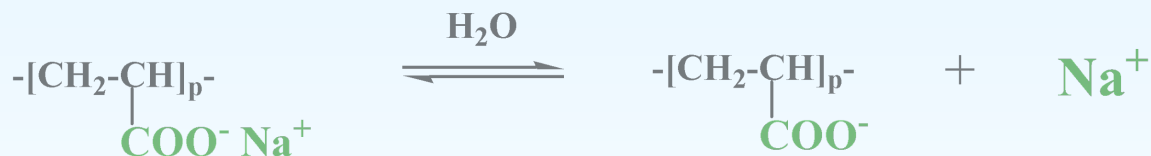
*Полиакрилат  
натрия (соль  
подвержена  
гидролизу в  
кислой среде)*



*Поливиниламмоний  
хлорид (соль  
подвержена  
гидролизу в  
щелочной среде)*

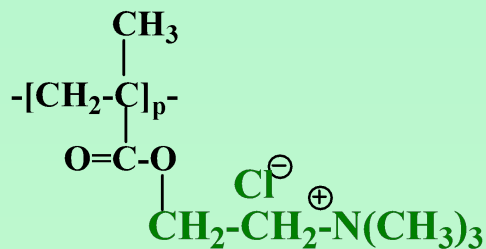


*Поли-N-этил-4-  
винилпиридиний бромид  
(соль с четвертичным  
азотом - не подвержена  
гидролизу)*

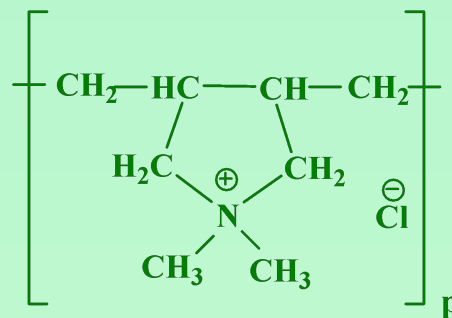


## 4. Какие бывают полисоли?

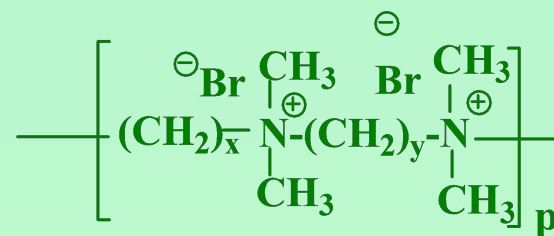
### Все полисоли – сильные полиэлектролиты



*Поли-2-  
метакрилэтилтриметил  
аммоний бромид*



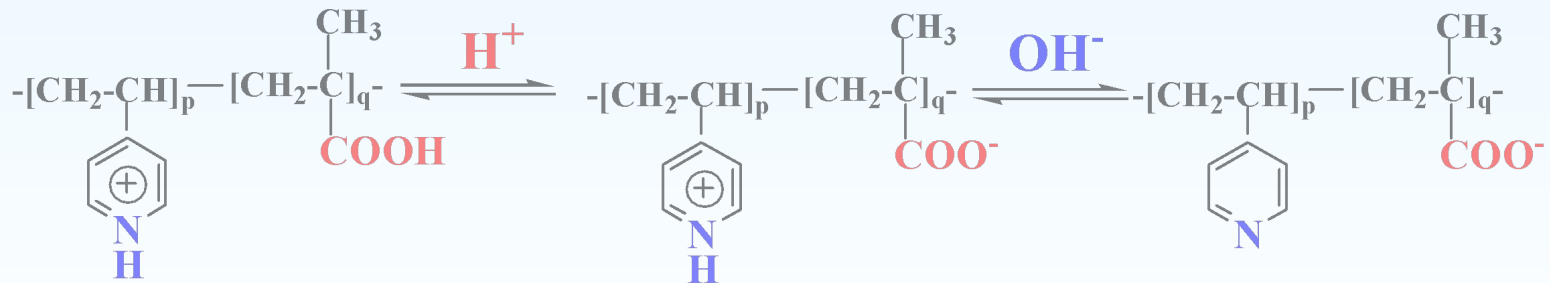
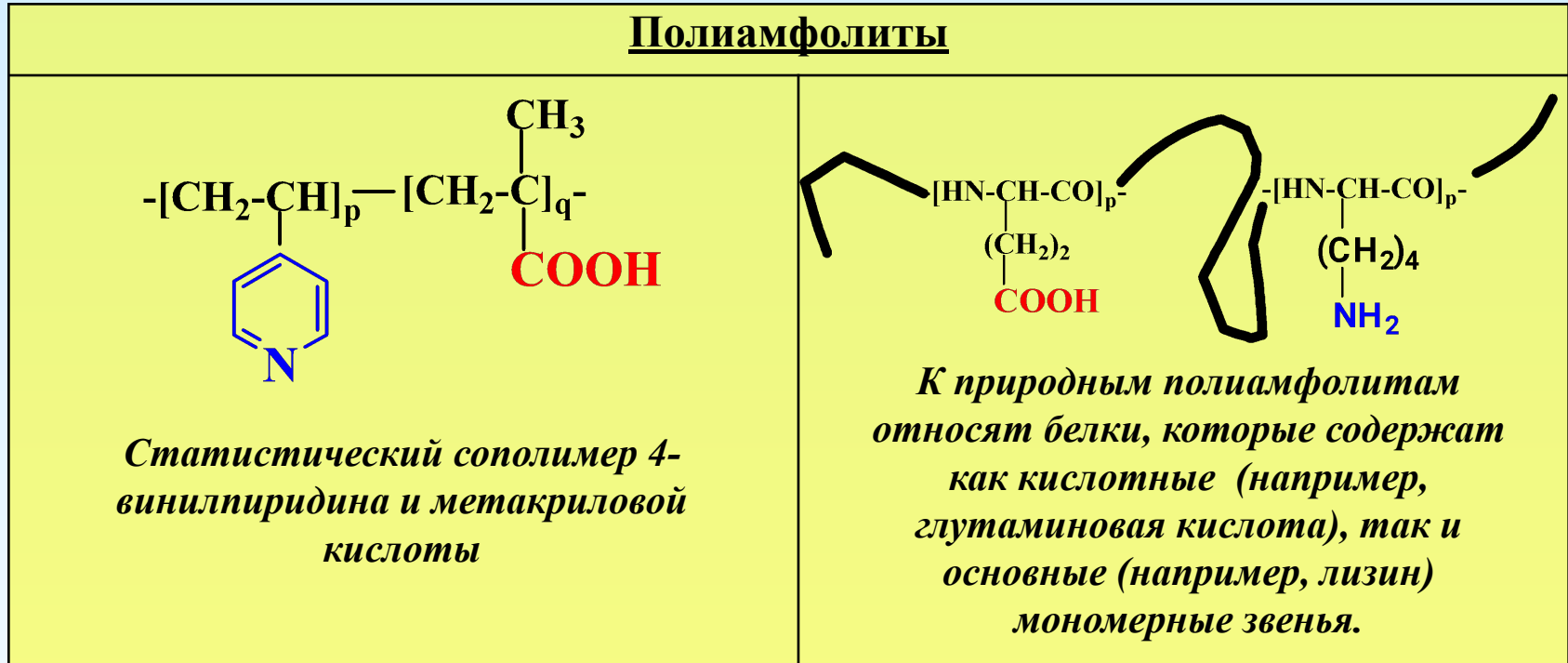
*N,N-  
диметилдиаллил  
аммоний хлорид*



*Ионен-x,y (x,y = 2 – 10)*

## 5. Какие бывают полиамфолиты?

Полиамфолиты – это СОПОЛИМЕРЫ, содержащие и кислотные, и основные звенья в цепи. Поэтому полиамфолиты могут диссоциировать и по кислотному, и по основному механизму.

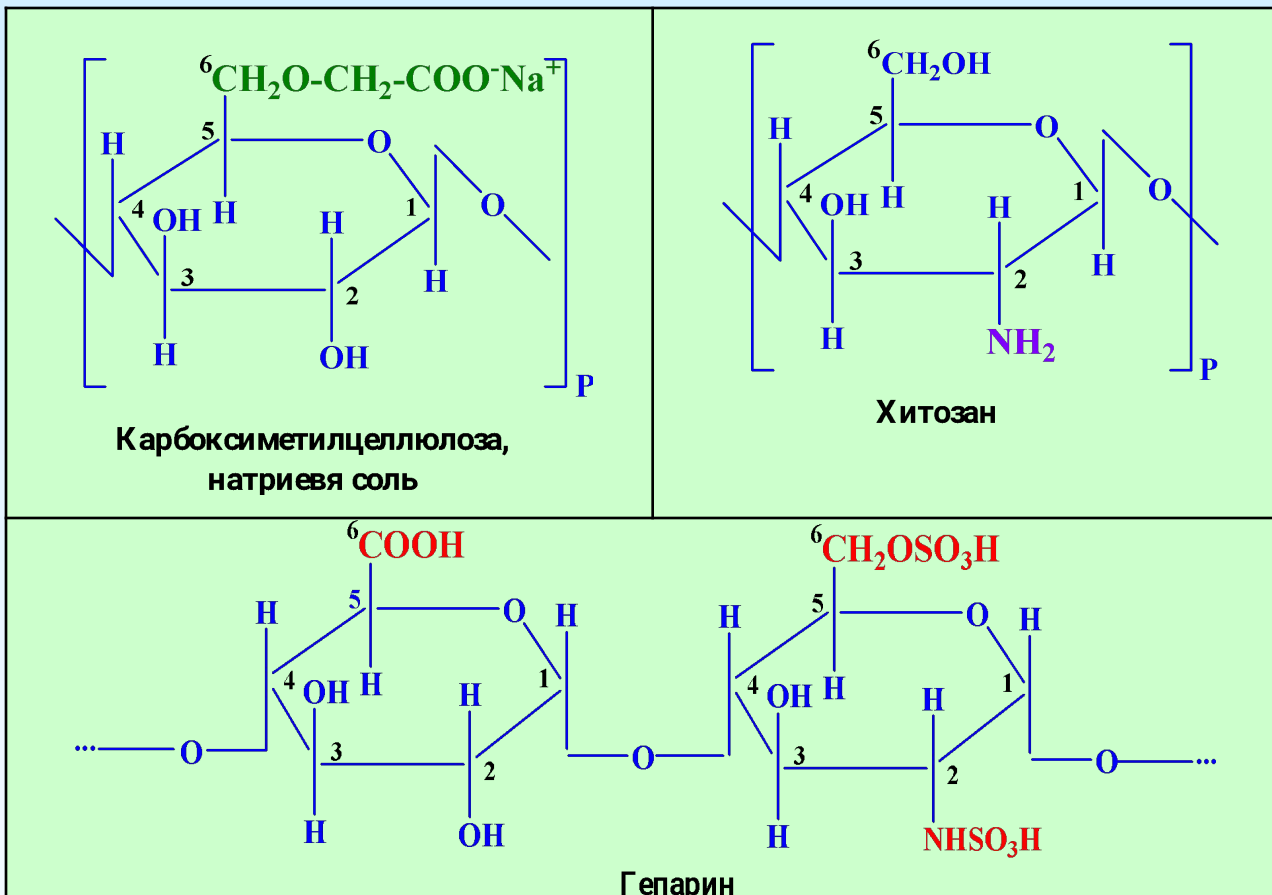


Изoeлектрическая точка – значение pH, при котором заряд полиамфолита равен нулю, так как количество отрицательных и положительных зарядов на макромолекуле одинаково.



# Природные полиэлектролиты

## Полисахариды



## Полипептиды

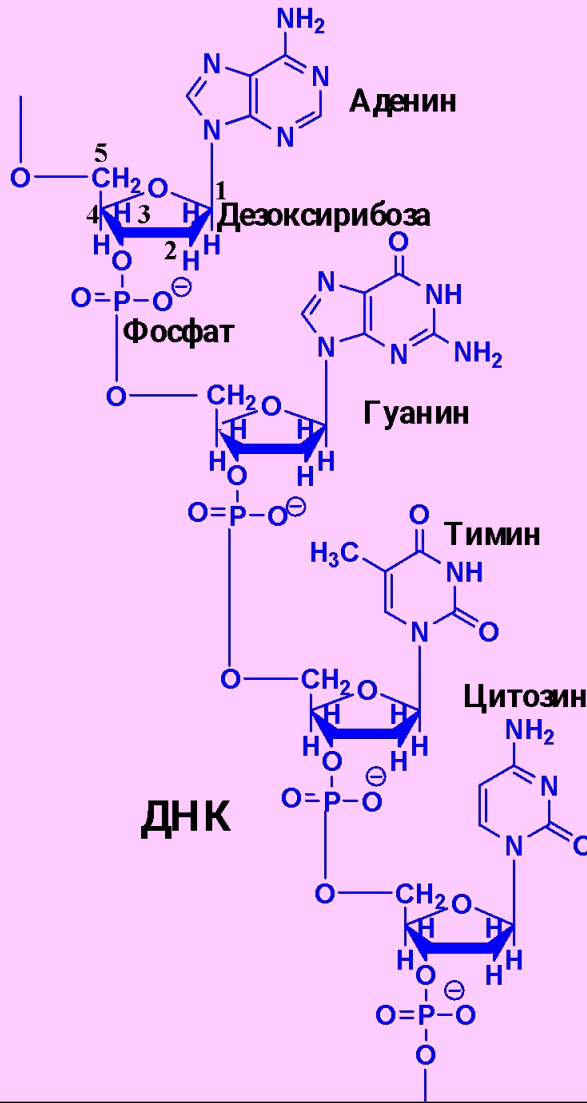
природные полипептиды являются полиамфолитами за счёт наличия в их цепи кислотных ( $R = Asp, Glu$ ) и основных ( $R = Lys, Arg, His$ ) звеньев в цепи.



**ДНК = Фосфат + Сахар (дезоксирибоза) + Основание;**

**Аденин (А) – Тимин (Т);**

**Гуанин (Г) – Цитозин (С)**

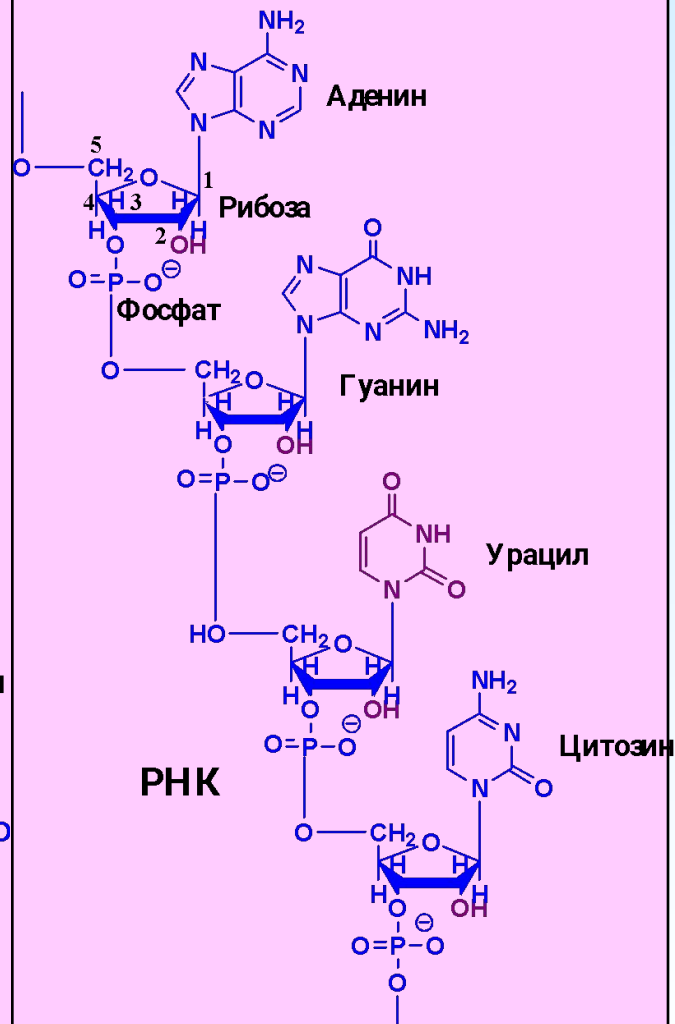


**ДНК**

**РНК = Фосфат + Сахар (рибоза) + Основание;**

**Аденин (А) – Урацил (У);**

**Гуанин (Г) – Цитозин (С)**



**РНК**

6. В чем отличия полиэлектролитов от низкомолекулярных электролитов?  
 Как связаны между собой рК, рН и степень диссоциации ( $\alpha$ ) в случае слабого  
 низкомолекулярного электролита (слабой кислоты)?



$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$K$  – константа диссоциации

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]}$$

$$[A^-] = \alpha([A^-] + [HA])$$

$$[HA] = (1 - \alpha)([A^-] + [HA])$$

$\alpha$  – степень диссоциации; доля  
 продиссоциировавших молекул кислоты  
 от максимально возможного

$$K = \frac{[H^+]\alpha}{1 - \alpha}$$

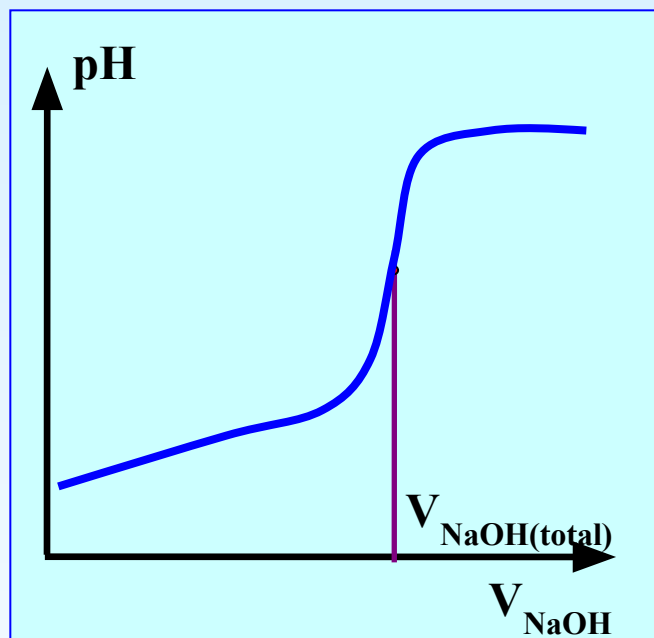
$$-\lg K = -\lg[H^+] - \lg\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)$$

$$pK = pH - \lg\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)$$

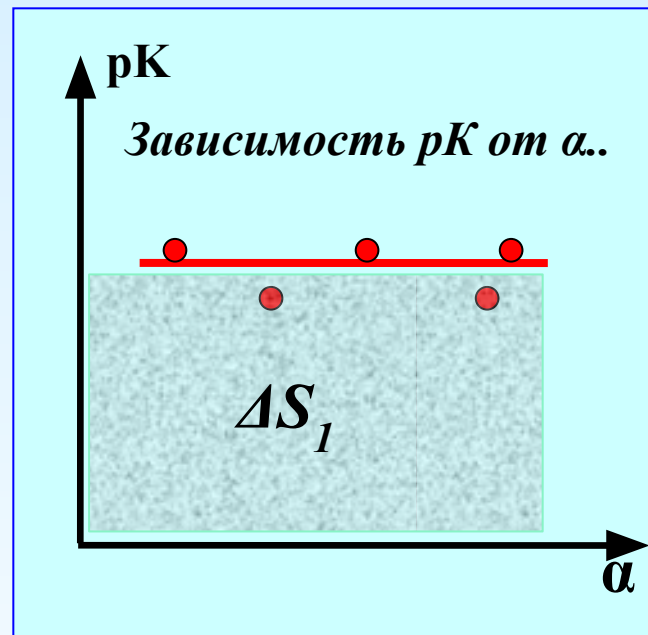
Уравнение Хассельбаха - Гендерсона

## 7. Как выглядят кривая титрования и зависимость $pK$ от $\alpha$ для низкомолекулярного электролита? Какую информацию несут эти графики?

*Кривая титрования  
низкомолекулярной кислоты  
щелочью (NaOH).*



*$pK$  — константа, не зависящая от  $\alpha$ ;  
 $\Delta S_1$  — площадь под прямой  $pK(\alpha)$ .  
 $\Delta G_{\text{дисс}}$  — свободная энергия диссоциации кислоты  
до степени диссоциации  $\alpha$*

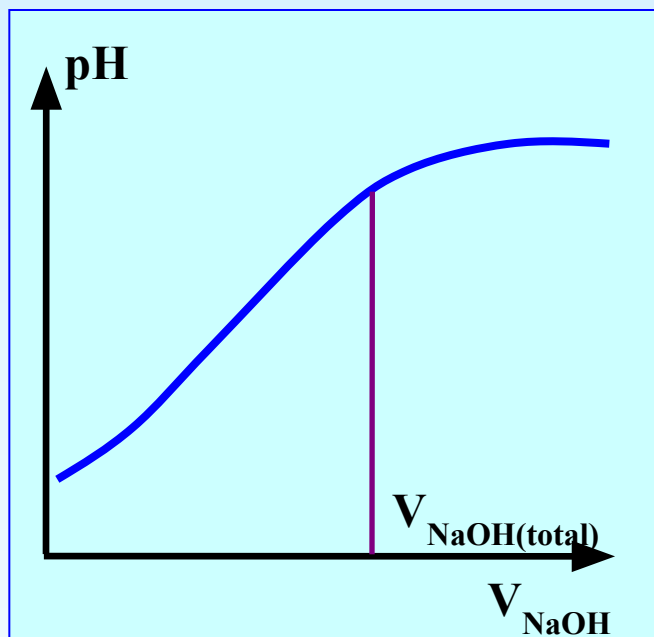


$\alpha \approx \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH(total)}}}$   
 $V_{\text{NaOH}}$  — объём добавленной щелочи  
 $V_{\text{NaOH(total)}}$  — объём щелочи,  
 необходимый для полной  
 нейтрализации кислоты. Есть  
 выраженный скачок титрования.

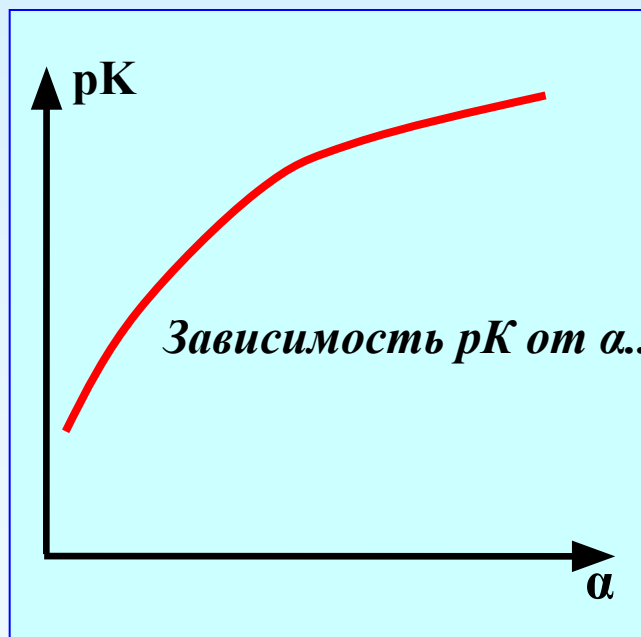
$$\Delta G_{\text{дисс}} = 2.3RT \Delta S_1 = 2.3RT \int_0^{\alpha} pK(\alpha) d\alpha = 2.3RT * pK * \alpha$$

## 8. Как выглядят кривая титрования и зависимость $pK$ от $\alpha$ для полиэлектролита (полиакриловой кислоты)?

*Кривая титрования  
полимерной кислоты щелочью  
(NaOH)*



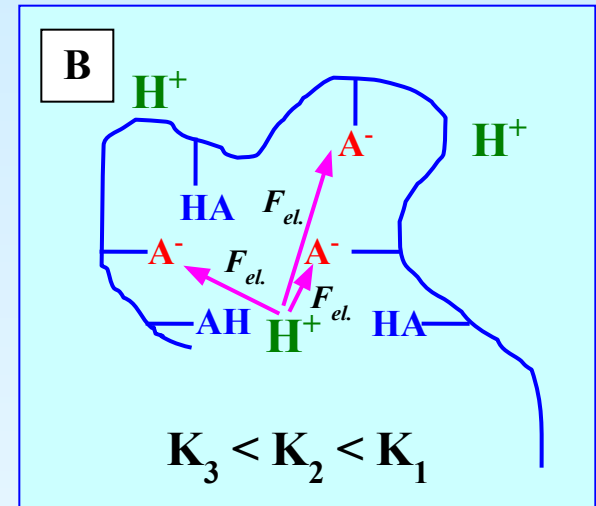
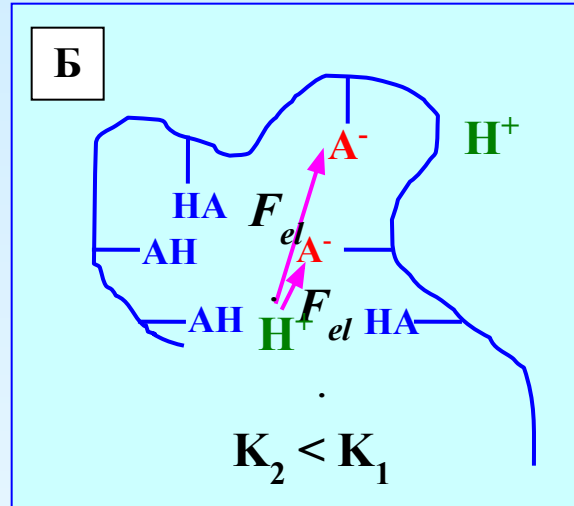
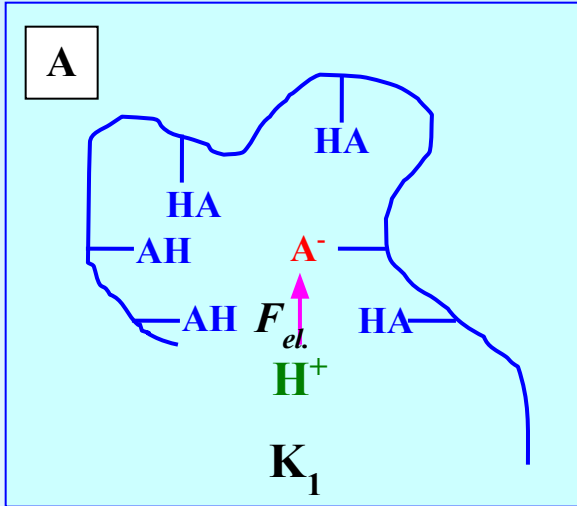
*$pK$  НЕ константа, а возрастающая функция от  
степени диссоциации  $\alpha$*



*НЕТ выраженного скачка  
титрования*

$$pH = pK_{эфф}(\alpha) + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = pK_0 + \Delta pK(\alpha) + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$

## 9. В чем причина «аномального» поведения полиэлектролитов?



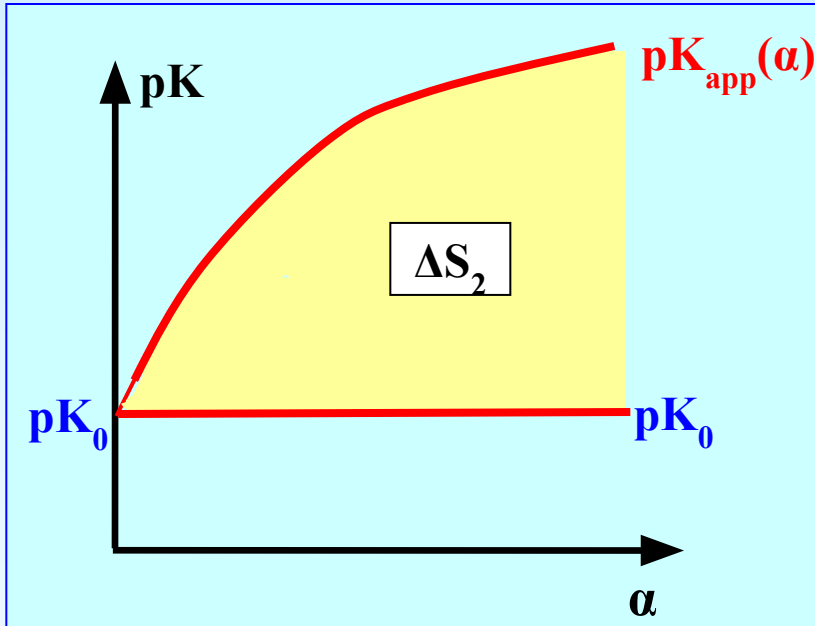
А) - Первая группа диссоциирует аналогично низкомолекулярному электролиту с константой диссоциации  $K_1$ . В процессе диссоциации уходящий  $H^+$  преодолевает притяжение противоположно заряженной группы  $-A^-$ .

Б) – Так как все заряды связаны в цепь, то при диссоциации второй группы второй протон попадает в поле электростатического притяжения уже двух групп  $-A^-$ . Электростатическая работа по разделению зарядов возрастает, поэтому вторая группа диссоциирует “труднее”, т.е. с меньшей константой  $K_2 < K_1$ .

В) – Из-за возрастающей силы электростатического притяжения ( $F_{el}$ ) диссоциация каждой последующей группы происходит всё “труднее”, т.е. с ростом степени диссоциации  $\alpha$  константа диссоциации монотонно уменьшается ( $K_n < \dots < K_3 < K_2 < K_1$ ), а соответствующая ей величина  $pK$  – монотонно возрастает.

## 10. Какую информацию можно извлечь из зависимостей $pK$ от $\alpha$ ?

### 1. Полиакриловая кислота – полимер без вторичной структуры (конформация статистического клубка)



$$\Delta G_{\text{дисс}} = \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{эл}}(\alpha)$$

Зависимость  $pK$  от  $\alpha$  позволяет определить электростатическую составляющую свободной энергии Гиббса диссоциации поликислоты  $\Delta G_{\text{эл}}(\alpha)$ . Данная величина отражает структуру заряженной макромолекулы – её конформацию, плотность заряда вдоль цепи и др.

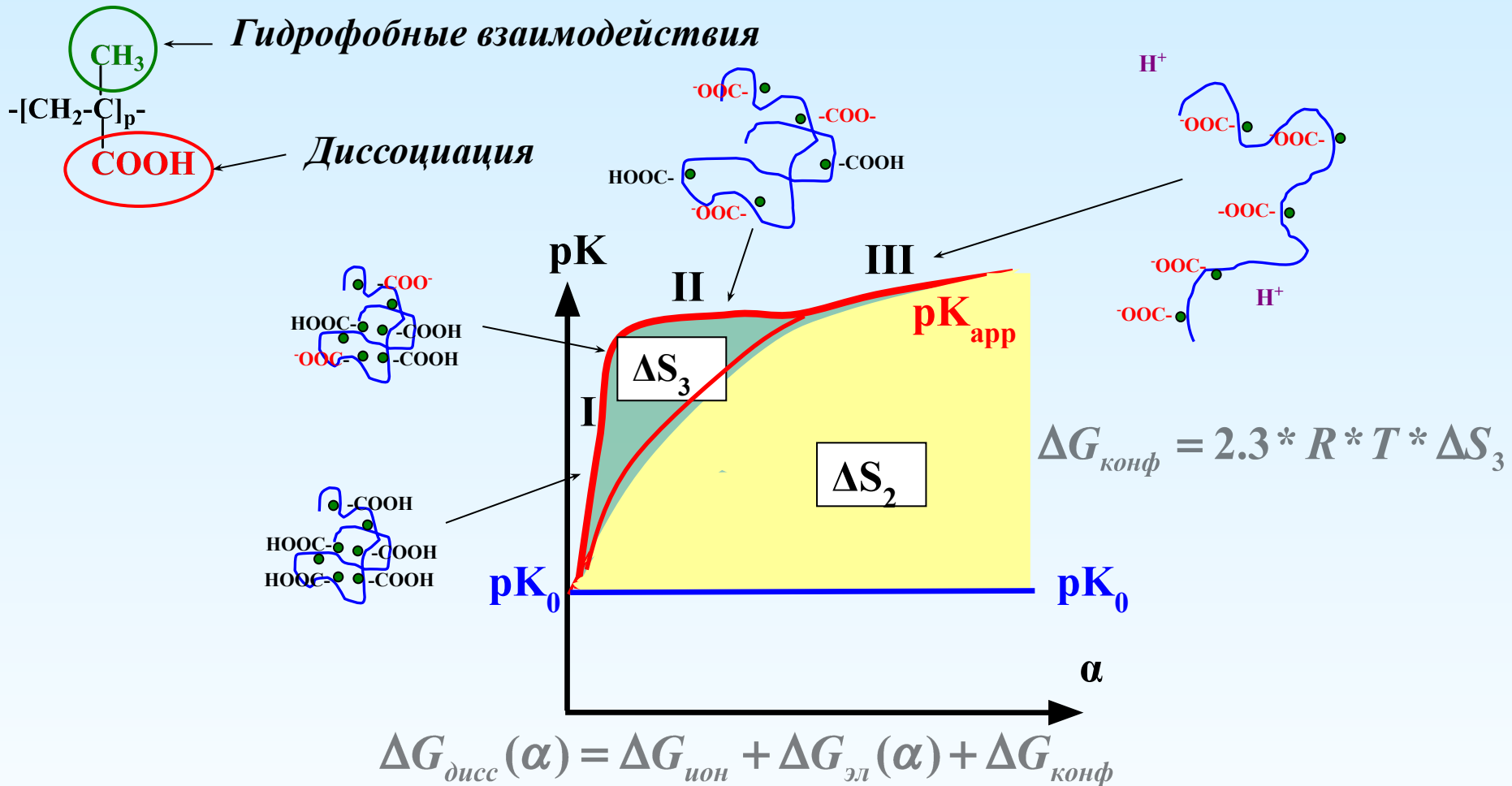
$$\Delta G_{\text{эл}}(\alpha) = 2.3RT \int_0^{\alpha} (pK_{\text{app}} - pK_0) d\alpha = 2.3RT \Delta S_2$$

$$\Delta G_{\text{эл}}(\alpha) = N_A e \int_0^{\alpha} \varphi(\alpha) d\alpha$$

$pK_0$  – характеристическая константа диссоциации поликислоты – константа диссоциации первой группы в отсутствие электростатических взаимодействий зарядов цепи. Определяется экстраполяцией зависимости  $pK$  от  $\alpha$  на значение  $\alpha = 0$

# 11. Какую информацию можно извлечь из зависимостей рК от α?

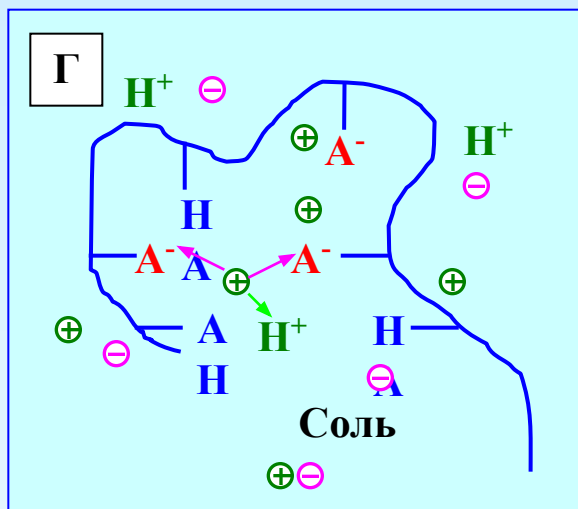
## 2. Полиметакриловая кислота – образование компактной вторичной структуры в кислых средах



*I – область заряжения компактной конформации поликислоты; II – область конформационного перехода «компактная конформация → клубок»; III – область заряжения клубка;  $\Delta G_{\text{конф}}$  – свободная энергия Гиббса конформационного перехода «компактная конформация → клубок».*

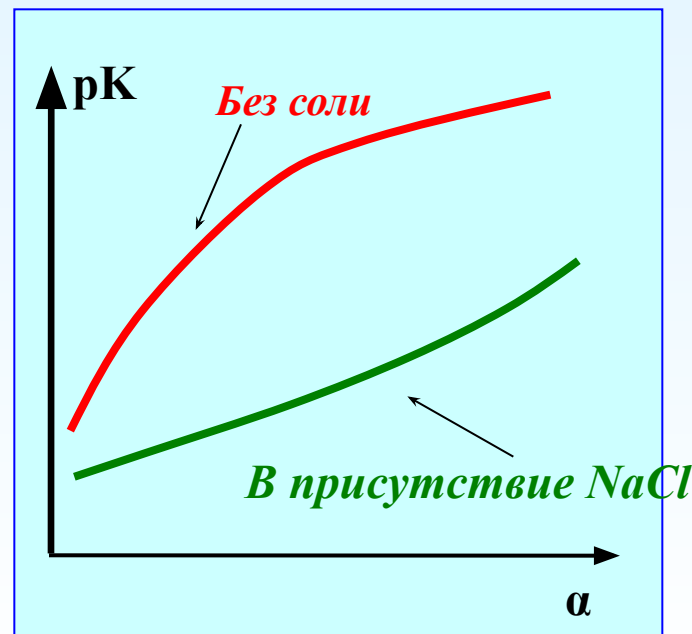
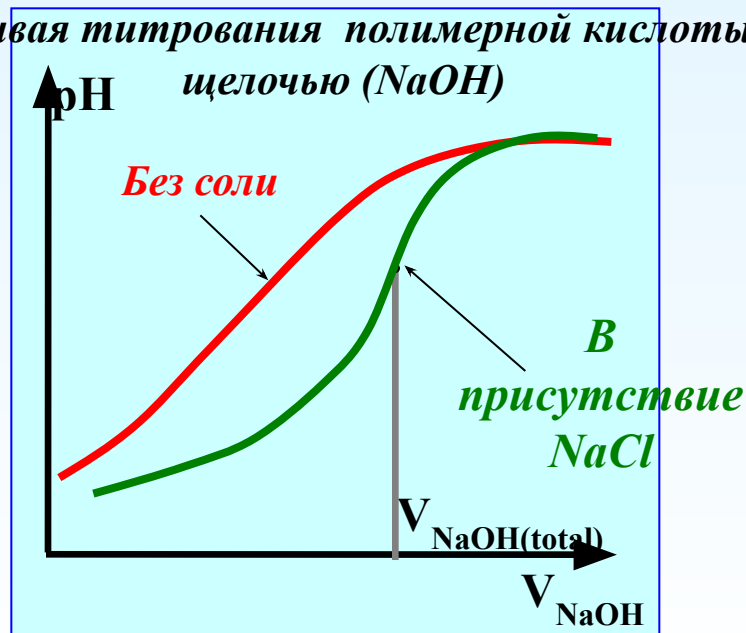


## 12. Как сделать диссоциацию полиэлектролита похожей на диссоциацию низкомолекулярного электролита?

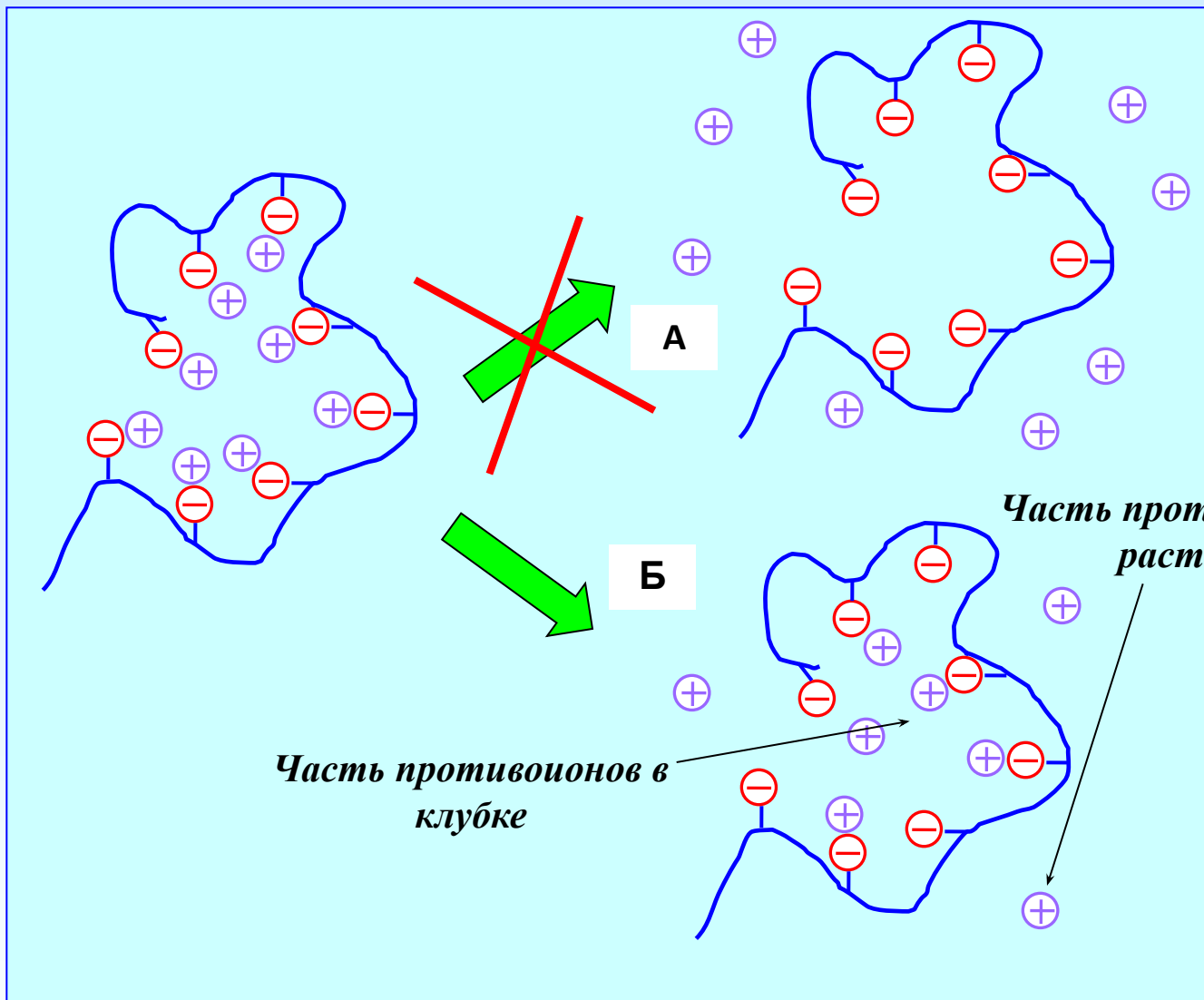


Введение низкомолекулярной соли (например, NaCl) приводит к «встраиванию» ионов  $\text{Na}^+$  в клубок и ослаблению притяжения между ионами  $\text{H}^+$  и карбоксильными группами  $-\text{COO}^-$  (это называется «экранированием» электростатических взаимодействий). В результате  $\Delta G_{\text{эл}}$  понижается и диссоциация поликислоты становится похожей на диссоциацию низкомолекулярной кислоты.

Кривая титрования полимерной кислоты



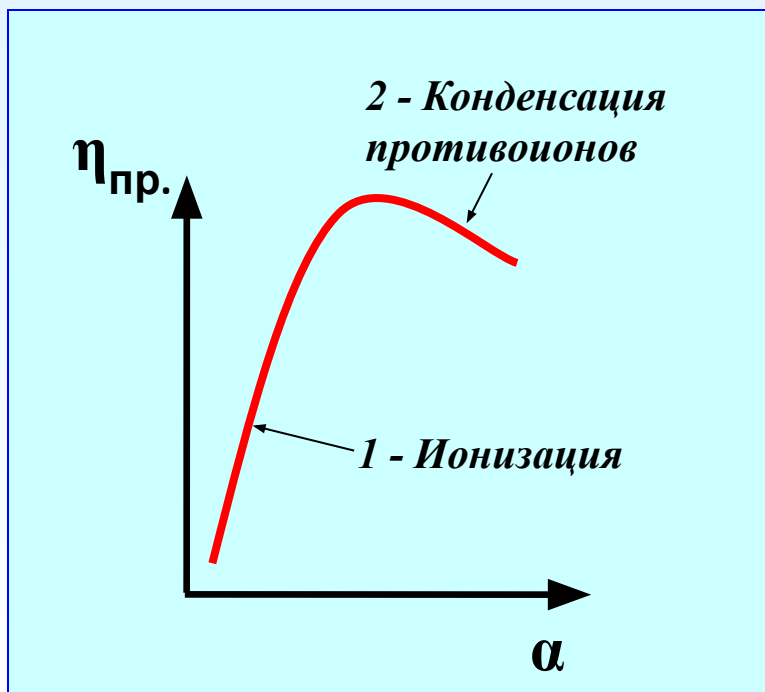
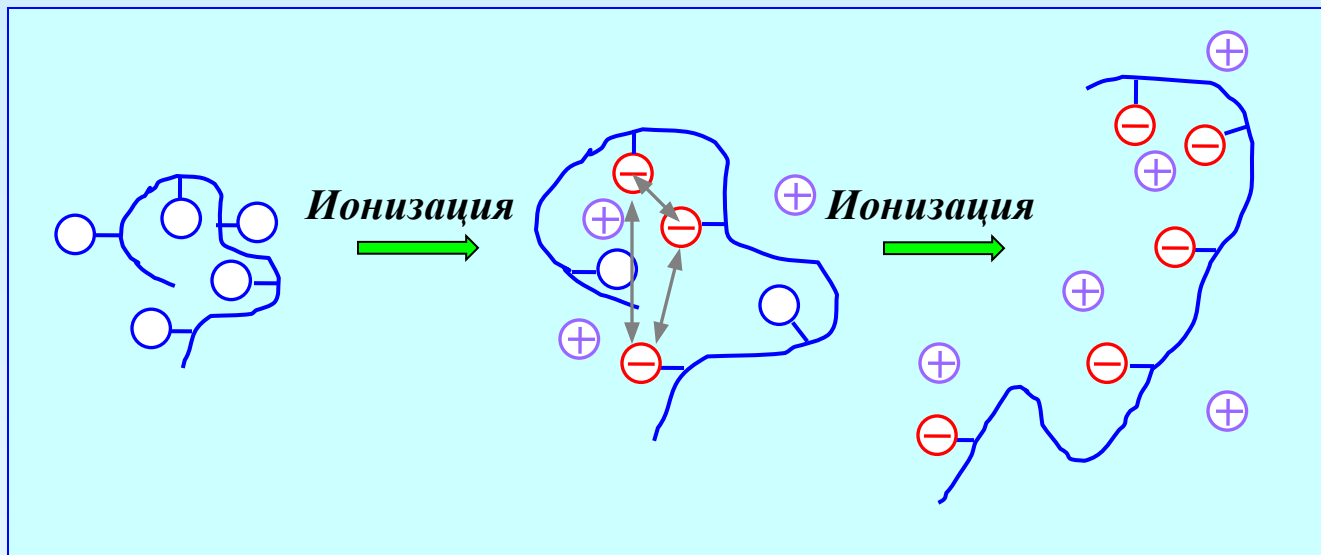
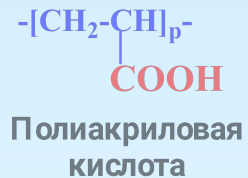
### 13. Как выглядит полностью продиссоциировавший клубок в растворе?



Конденсация противоионов – «возвращение» части противоионов в клубок за счёт электростатических взаимодействий. Чем больше заряд клубка, тем больше доля сконденсированных противоионов.

# 14. Как влияет диссоциация на размеры макромолекул?

## 1. Полиэлектролит без вторичной структуры – полиакриловая кислота



$$\eta_{пр.} \sim \frac{V_{\text{макромолекула}}}{M_{\text{макромолекула}}} \quad M \sim \text{const}$$

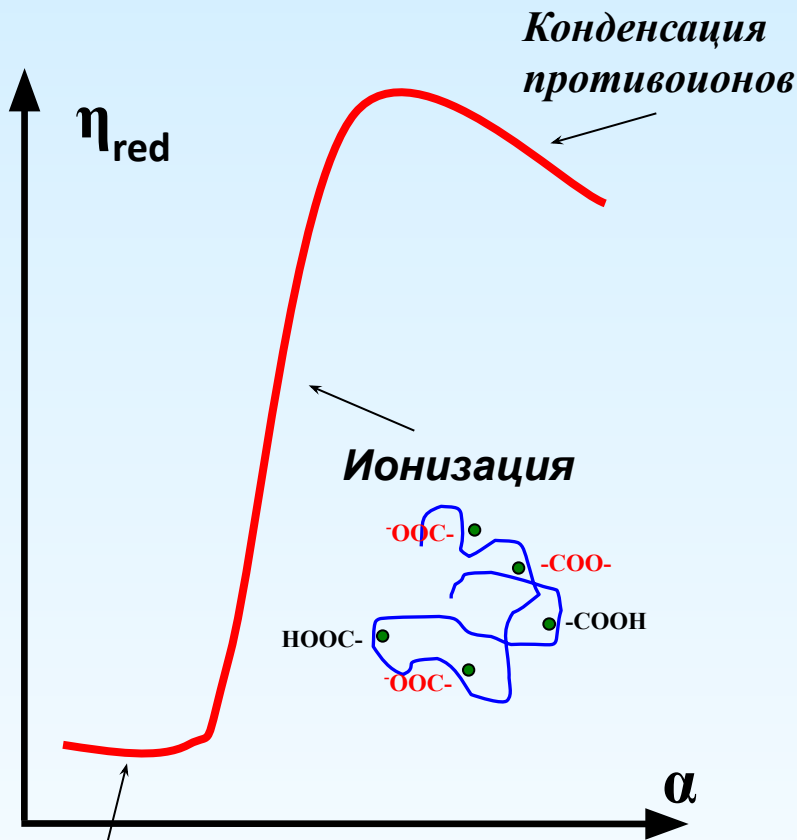
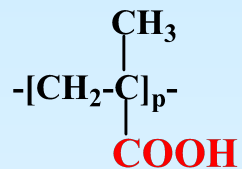
$$\eta_{пр.} \sim V_{\text{макромолекула}}$$

1 – ионизация → отталкивание зарядов на цепи → клубок разворачивается →  $\eta_{пр.}$  растёт

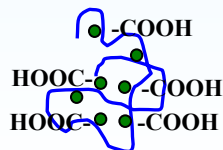
2 – конденсация противоположно заряженных ионов преобладает над ионизацией → отталкивание зарядов уменьшается → клубок сворачивается →  $\eta_{пр.}$  падает

# 15. Как влияет диссоциация на размеры макромолекул?

## 2. Полиэлектролит со вторичной структурой – полиметакриловая кислота

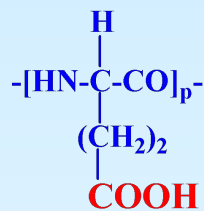


*Гидрофобные взаимодействия, компактная конформация сохраняется*

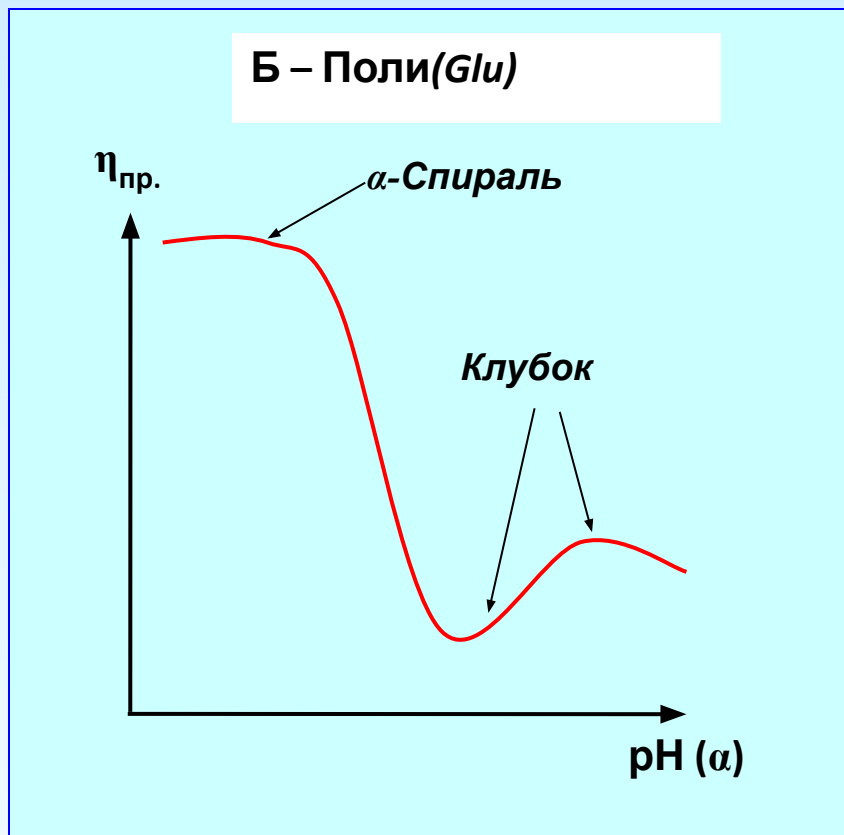


# 15. Как влияет диссоциация на размеры макромолекул?

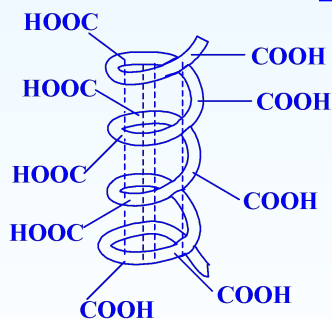
## 3. Полиэлектролит со вторичной структурой – полиглутаминовая кислота



Полиаглутаминовая кислота, поли(Glu)

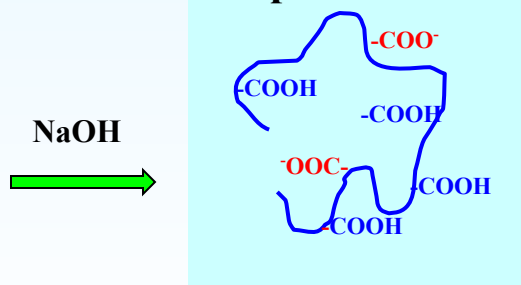


**$\alpha$ -спираль**



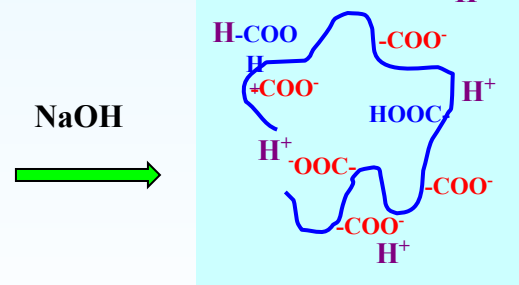
$$\eta_{пр.} \sim M^{1.8}$$

**мало заряженный клубок**



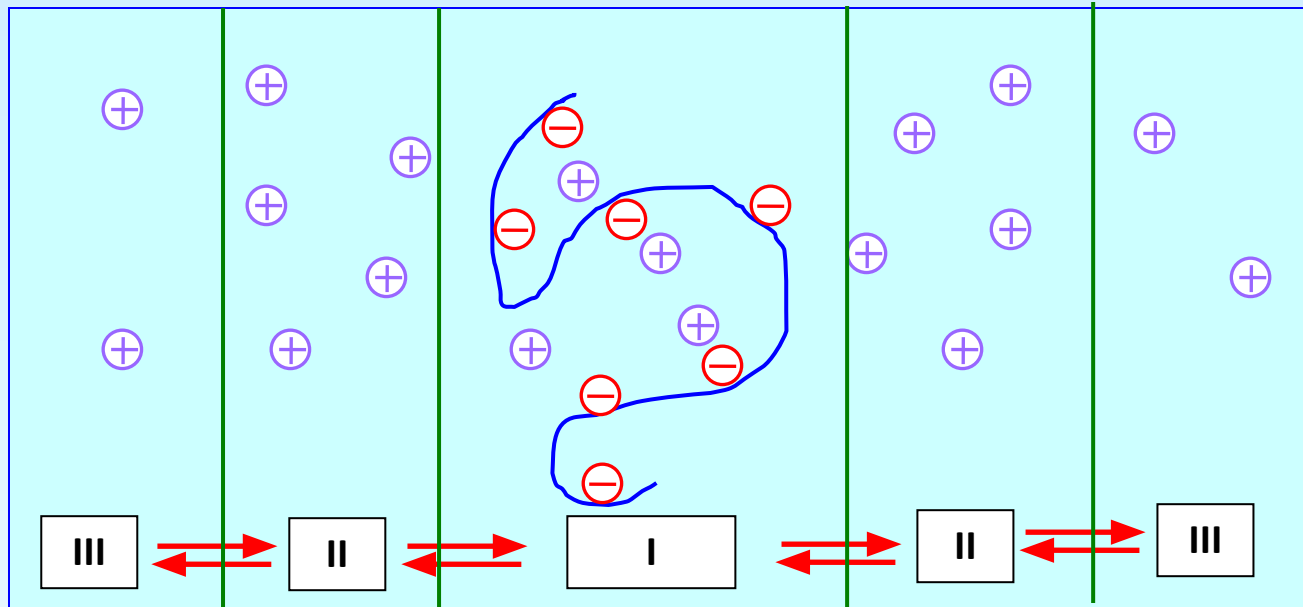
$$\eta_{пр.} \sim M^{0.5}$$

**сильно заряженный клубок**



$$\eta_{пр.} \sim M^{0.7}$$

## 16. Как выглядит распределение противоионов относительно клубка в растворе?



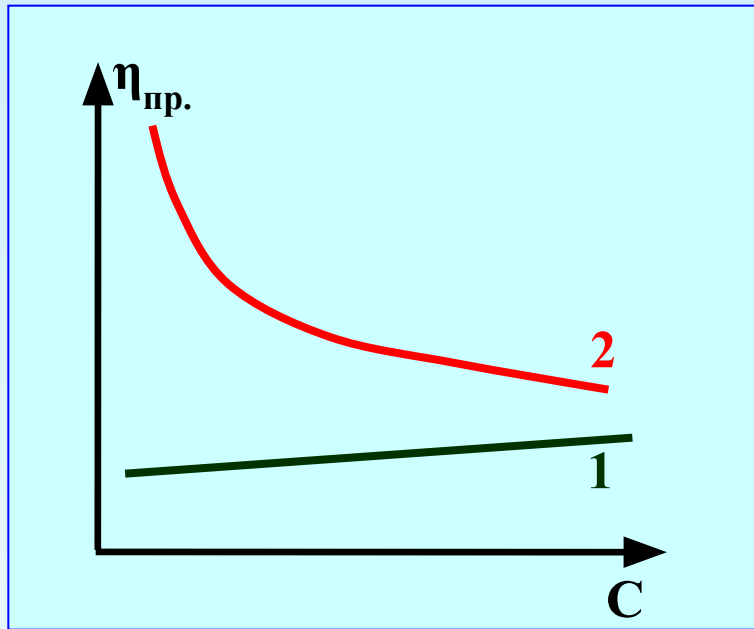
**I – Клубок с конденсированными (электростатическими связанными) противоионами;**

**II - зона повышенной концентрации противоионов вокруг клубка (диффузный слой);**

**III – зона равномерного распределения противоионов в толще раствора;**

**Противоионы в зонах I, II и III находятся в состоянии динамического равновесия.**

## 17. Что такое полиэлектролитное набухание? Чем оно вызвано?



$C$  – концентрация полимера в г/дл

1 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации в растворе для «обычного» полимера – неполиэлектролита.

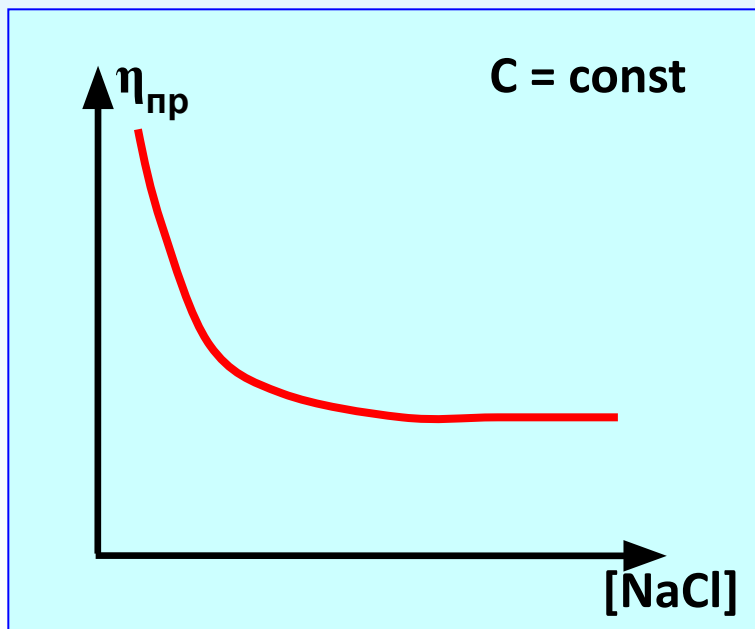
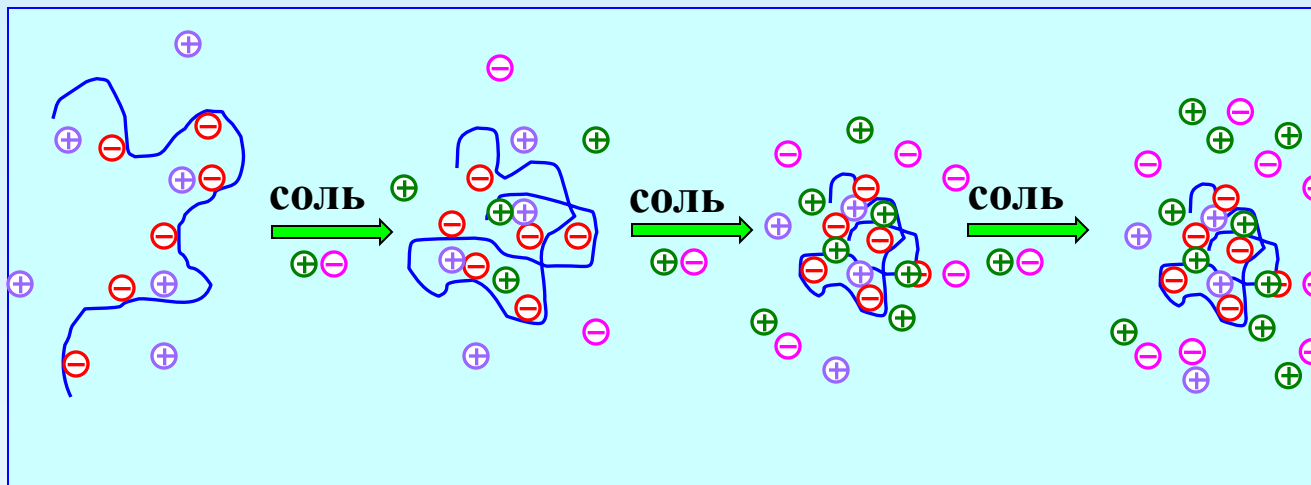
2 – Аномальное поведение полиэлектролита – возрастание приведенной вязкости при разбавлении – это явление получило название «полиэлектролитного набухания».

### Причины полиэлектролитного набухания:

При разбавлении уменьшается концентрация противоионов в зоне III. При этом (согласно принципу Ле Шателье) часть противоионов переходит из зоны II в зону III, а из зоны I в зону II. Количество конденсированных противоионов уменьшается → заряд клубка растёт → усиливается электростатическое отталкивание звеньев внутри клубка → клубок разворачивается → приведенная вязкость увеличивается.

# 18. Как влияет низкомолекулярная соль (NaCl) на эффект полиэлектролитного набухания? В чём причины такого влияния?

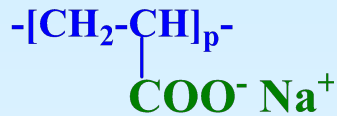
Введение соли подавляет эффект полиэлектролитного набухания



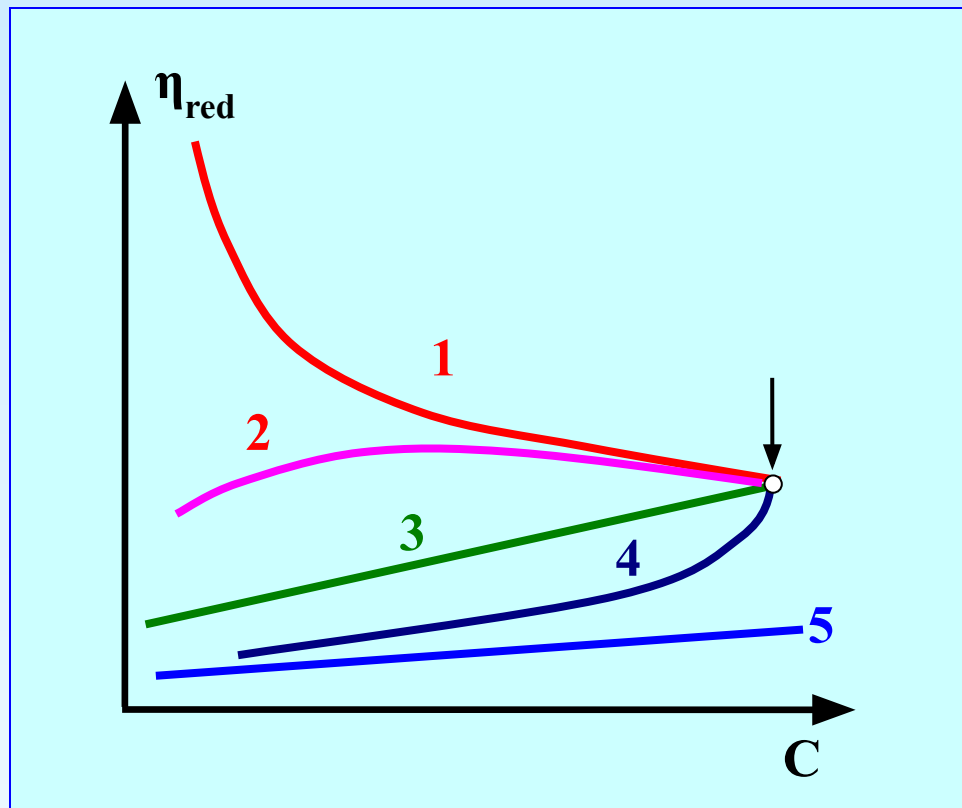
При введении соли увеличивается концентрация противоионов в зоне III. При этом (согласно принципу Ле Шателье) часть противоионов переходит из зоны III в зону II, а из зоны II в зону I. Количество конденсированных противоионов увеличивается → эффективный заряд клубка уменьшается → уменьшается электростатическое отталкивание звеньев внутри клубка → клубок сворачивается → приведенная вязкость уменьшается.



## 19. Что такое изоионное разбавление?



Полиакрилат  
натрия



1 –  $[\text{NaCl}] = 0$  (эффект полиэлектролитного набухания);

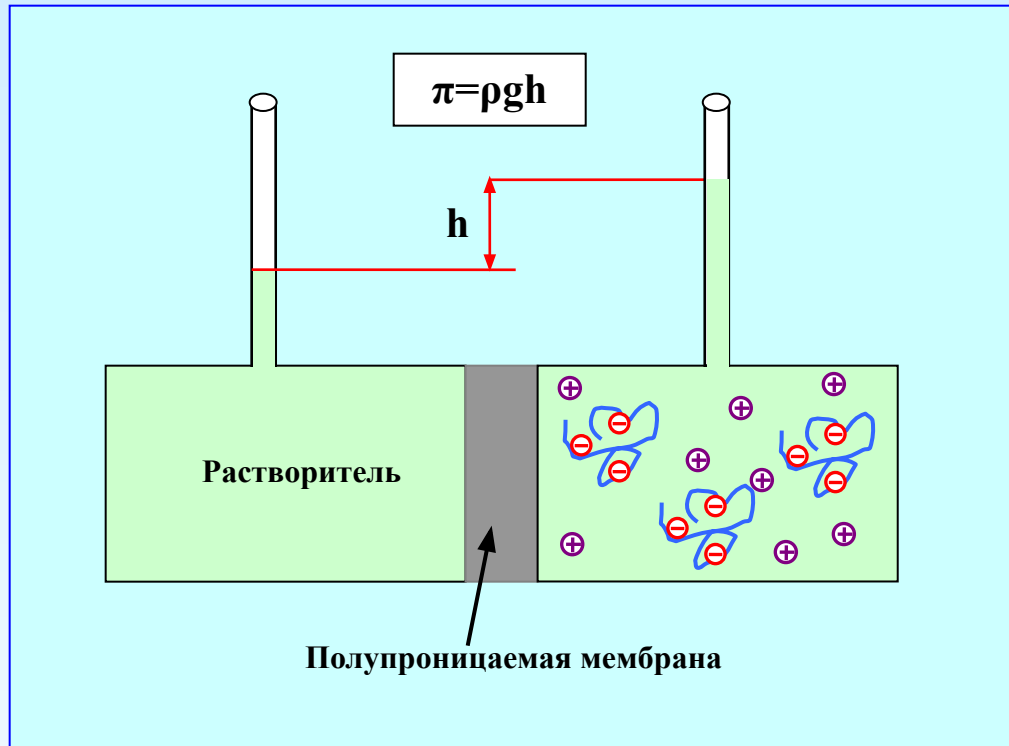
2 -  $[\text{NaCl}] < [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$ ; (концентрация соли меньше мольной концентрации противоионов полиэлектролита в растворе);

3 -  $[\text{NaCl}] = [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$  – изоионное разбавление (концентрация соли РАВНА мольной концентрации противоионов полиэлектролита в растворе)

4 -  $[\text{NaCl}] > [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$ ; (концентрация соли больше мольной концентрации противоионов полиэлектролита в растворе)

5 -  $[\text{NaCl}] \gg [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$ ; (полное подавление полиэлектролитного эффекта в избытке соли)

## 20. Из чего складывается осмотическое давление бессолевого раствора полиэлектролита?



*Рассмотрим для простоты случай псевдоидеального ( $\Theta$ ) раствора*

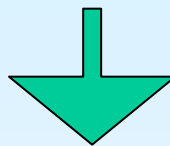
$$\pi = nRT$$

*n – мольная концентрация всех частиц в растворе.*

20. Из чего складывается осмотическое давление бессолевого раствора полиэлектролита?

$$n = n_p + \alpha\Phi n_m = \frac{n_m}{P} + \alpha\Phi n_m = n_m \left( \frac{1}{P} + \alpha\Phi \right)$$

$$P \gg 1 \Rightarrow \frac{1}{P} \ll 1$$



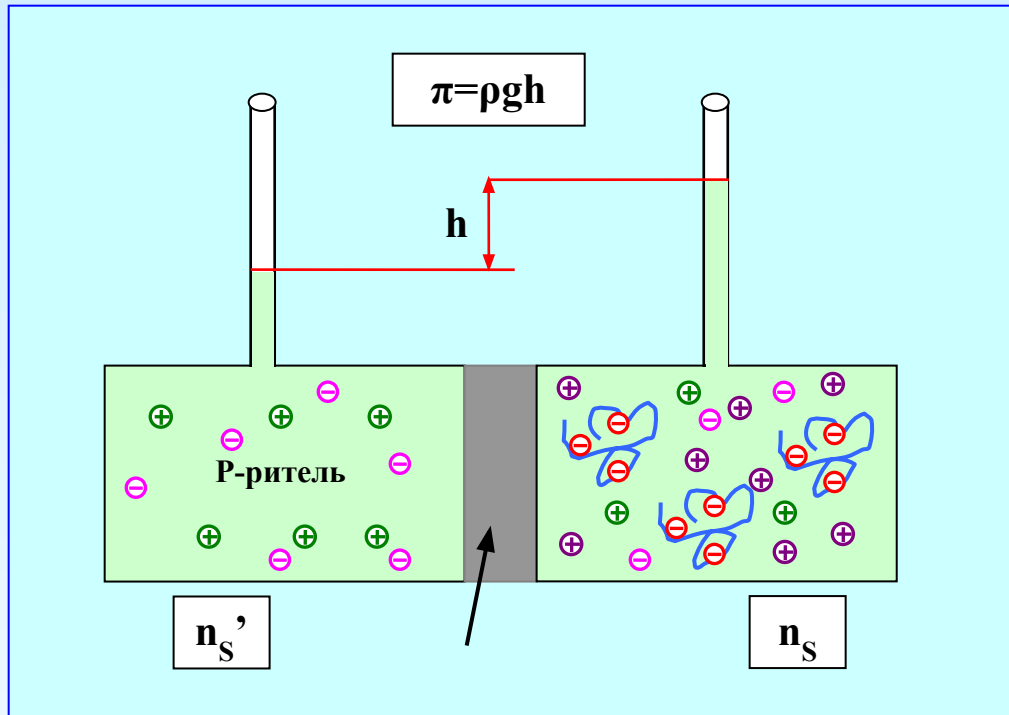
$$\alpha\Phi \approx 0.3 - 0.6 \approx const$$

$$\pi = nTR = RTn_m \left( \frac{1}{P} + \alpha\Phi \right) \cong RT\alpha\Phi n_m \quad \alpha\Phi \gg \frac{1}{P}$$

$n_p$  – мольная концентрация макромолекул;  $n_m = P \cdot n_p$  – мольная концентрация заряженных звеньев (если заряд в каждом звене);  $P$  – степень полимеризации;  $\alpha$  – степень диссоциации;  $\Phi$  – доля осмотически активных противоионов (не сконденсированных на макромолекуле);  $\Rightarrow \alpha\Phi n_p$  – мольная концентрация противоионов

**Осмотическое давление бессолевого раствора полиэлектролита – это осмотическое давление его противоионов – определить молекулярную массу полимера нельзя!**

## 21. Что такое эффект Доннана?

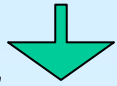


*Рассмотрим для простоты случай псевдоидеального ( $\Theta$ ) раствора;  $n_s$  – равновесная концентрация низкомолекулярного электролита (низкомолекулярной соли, рассмотрим для простоты случай  $\text{NaCl}$ ) в ячейке с полиэлектролитом;  $n_s'$  – равновесная концентрация низкомолекулярного электролита в ячейке без полиэлектролита;*

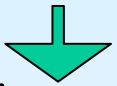
$$\mu_s' = \mu_s$$

## 21. Что такое эффект Доннана?

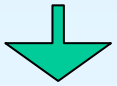
$$\mu_s^0 + RT \ln a'_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$



$$a'_s = a_s$$



$$a'_+ a'_- = a_+ a_-$$



$$\gamma'_+ n'_+ \gamma'_- n'_- = \gamma_+ n_+ \gamma_- n_-$$

Для разбавленных растворов:

$$\gamma'_+ \approx \gamma_+ \quad \gamma'_- \approx \gamma_-$$



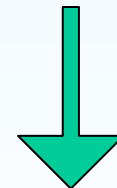
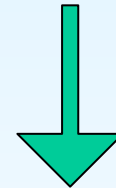
$$n'_+ n'_- = n_+ n_-$$

$$n'_+ = n'_- = n'_s$$

Пусть для определенности мы имеем полианион (отрицательно заряженный полиэлектролит)

$$n_- = n_s$$

$$n_+ = n_s + \alpha \Phi n_m = n_s + \alpha \Phi P n_p$$



$\mu$  - химический потенциал;  $a$  - активность;  $\gamma$  - коэффициент активности; индексы:  $s$  - соль, «+» - низкомолекулярные катионы, «-» - низкомолекулярные анионы

## 21. Что такое эффект Доннана?

$$(n'_S)^2 = n_S (n_S + \alpha \Phi n_m)$$

$r_D$  – отношение Доннана

$$\frac{(n'_S)^2}{(n_S)^2} = \left( 1 + \frac{\alpha \Phi n_m}{n_S} \right) \longrightarrow r_D = \frac{n'_S}{n_S} = \sqrt{\left( 1 + \frac{\alpha \Phi n_m}{n_S} \right)} \geq 1$$

*Концентрация соли в ячейке без полиэлектролита всегда выше. Эффект Доннана – эффект вытеснения низкомолекулярной соли из ячейки с полиэлектролитом. Чем выше заряд на полиэлектролите и чем меньше общая концентрация соли в системе, тем сильнее выражен этот эффект.*

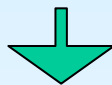
## 22. Чему равно осмотическое давление раствора полиэлектролита в присутствии низкомолекулярного электролита (соли)?

Для простоты опять примем, что в отсутствие диссоциации раствор был бы псевдоидеальным

$$\pi = RT \left[ (n_p + \alpha \Phi n_m + 2(n_s - n'_s)) \right]$$

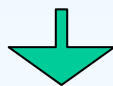
$$\alpha \Phi n_m = \alpha \Phi P n_p = Z n_p$$

$Z = \alpha P \Phi$  – заряд макромолекулы



$$\pi = RT \left[ (n_p + Z n_p + 2(n_s - n'_s)) \right]$$

$$\frac{n'_s}{n_s} = \left( 1 + \frac{Z n_p}{n_s} \right)^{\frac{1}{2}} \cong 1 + \frac{Z n_p}{2 n_s} - \frac{Z^2 n_p^2}{8 n_s^2}$$



$$n'_s = n_s + \frac{Z n_p}{2} - \frac{Z^2 n_p^2}{8 n_s}$$

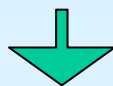
$$(1+x)^{\frac{1}{2}} \cong 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} \quad (x < 1)$$

$$\frac{Z n_p}{n_s} < 1$$

Считаем, что добавили избыток соли

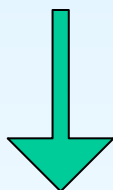
22. Чему равно осмотическое давление раствора полиэлектролита в присутствии низкомолекулярного электролита (соли)?

$$2(n_S - n'_S) = 2 \left[ n_S - n_S - \frac{Zn_p}{2} + \frac{Z^2 n_p^2}{8n_S} \right] = -Zn_p + \frac{Z^2 n_p^2}{4n_S}$$



$$\pi = RT \left[ (n_p + Zn_p + 2(n_S - n'_S)) \right] = RT \left[ (n_p + Zn_p - Zn_p + \frac{Z^2 n_p^2}{4n_S}) \right] = RT \left[ (n_p + \frac{Z^2 n_p^2}{4n_S}) \right]$$

$$n_p = \frac{C}{M_n}$$



$$\pi = RT \left[ \frac{C}{M_n} + \frac{Z^2}{M_n^2 4n_S} C^2 \right] \longrightarrow \frac{\pi}{C} = RT \left[ \frac{1}{M_n} + \frac{Z^2}{M_n^2 4n_S} C \right]$$

*В присутствии соли можно определить молекулярную массу полиэлектролита*



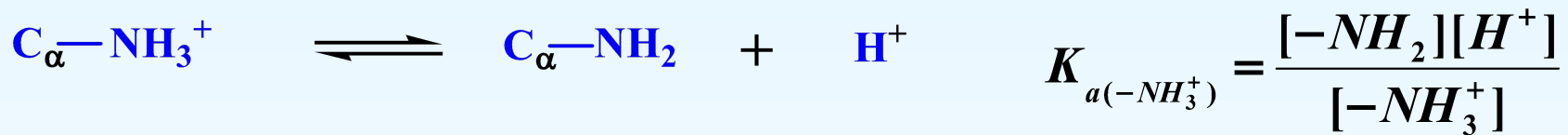
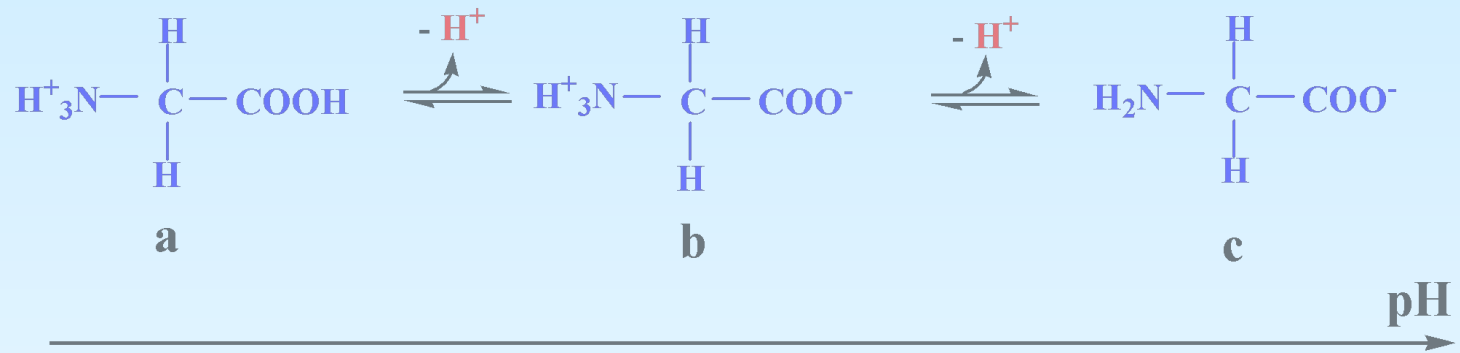
### 23. Чему равен второй вириальный коэффициент полиэлектролита?

$$A_2 = \frac{1}{4n_s} \left( \frac{Z^2}{\overline{M}_n^2} \right) = \frac{\rho^2}{4n_s} \geq 0$$

$\rho = \frac{Z}{\overline{M}_n}$  – плотность заряда макромолекулы

*Для полиэлектролитов  $A_2 > 0$ ; Чем больше плотность заряда на макромолекуле и чем ниже концентрация низкомолекулярного электролита, тем выше значение второго вириального коэффициента*

## 24. Что такое изоэлектрическая и изоионная точки для полиамфолитов?



Для глицина:  $K_{a(-\text{COOH})} = 2.3$        $K_{a(-\text{NH}_3^+)} = 9.6$

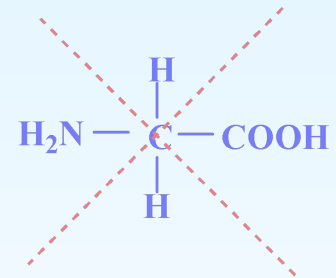
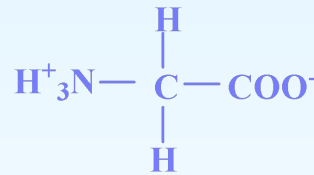
## 24. Что такое изоэлектрическая и изоионная точки для полиамфолитов?

*Изоэлектрическая точка (pI, ИЭТ) – значение pH раствора, при котором суммарный заряд амфолита равен нулю.*

*Для простого амфолита с двумя диссоциирующими группами:*

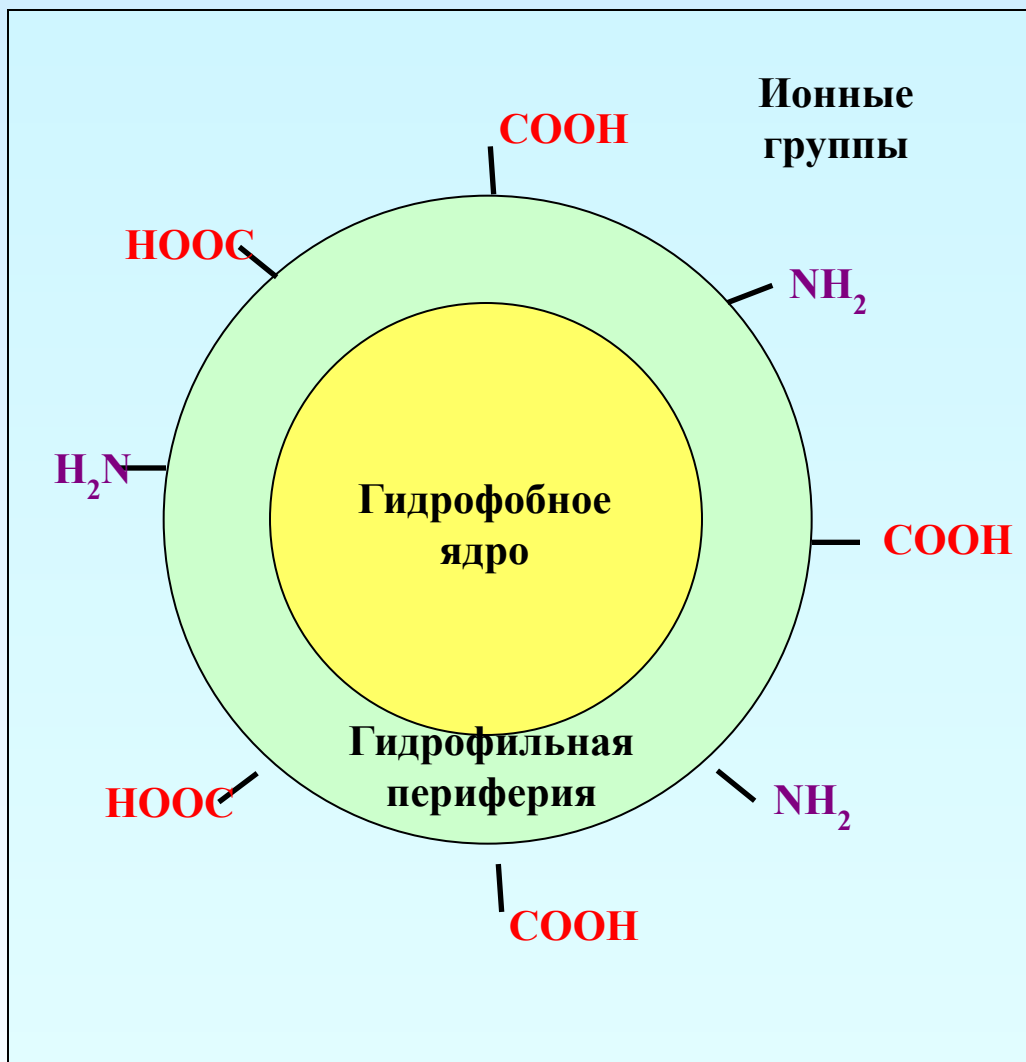
$$pI = \frac{pK_{a(-COOH)} + pK_{a(-NH_3^+)}}{2}$$

*Для глицина:*  $pI = \frac{2.3 + 9.6}{2} = 5.95$

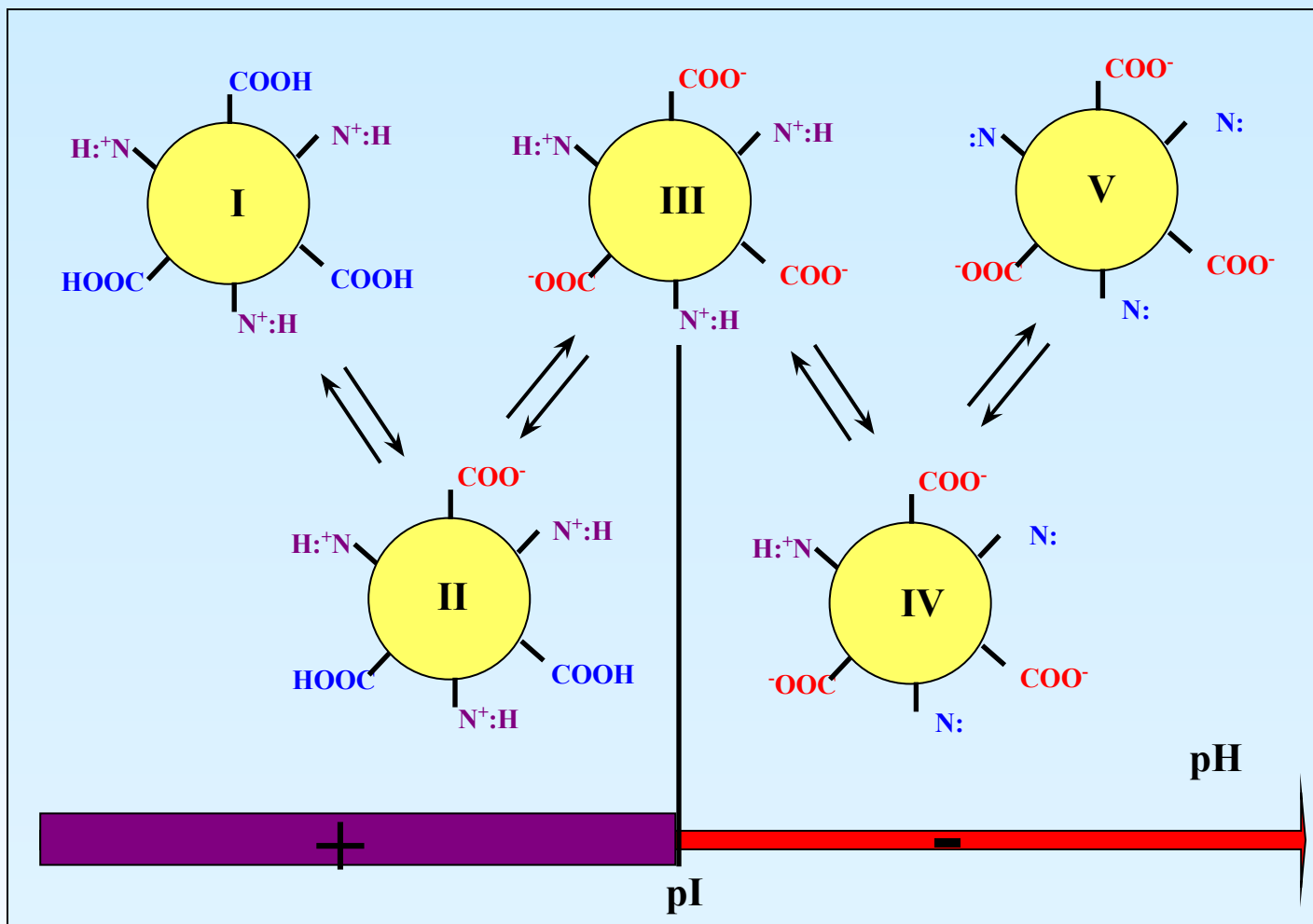


*ИЭТ – константа для данного полиамфолита, определяемая значениями констант диссоциации индивидуальных групп*

# Физическая модель глобулярного белка в нативной конформации.

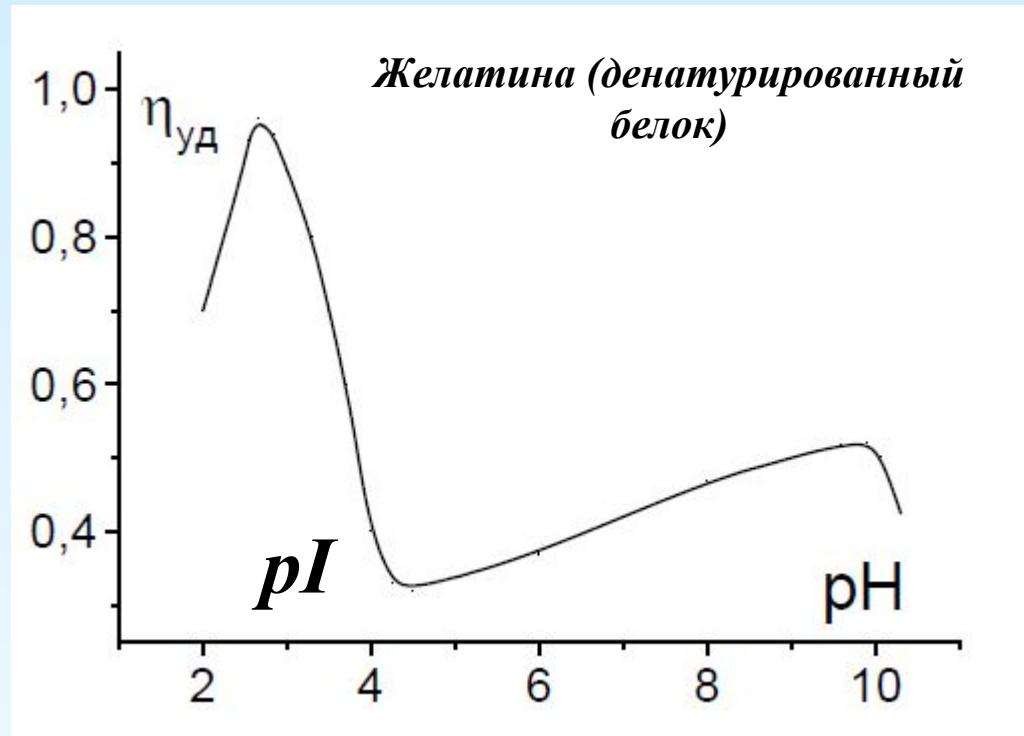


# Изоэлектрическая точка белков



Белок	pI	Белок	pI
Пепсин	1.4	$\beta$ -Лактоглобулин	5.1
Яичный альбумин	4.71	Гемоглобин	6.87
Сывороточный альбумин	4.59	Рибонуклеаза	9.4
$\beta$ -казеин	4.50	Цитохром-С	10.6

## 24. Как экспериментально определить изоэлектрическую точку?



*В ИЭТ многие свойства (осмотическое давление, электропроводность, растворимость, удельная вязкость (для клубков) и др.) принимают минимальные значения*

24. Что такое изоионная точка? Как она связана с изоэлектрической точкой?

*Изоионная точка (pI, ИИТ) – собственное значение pH раствора полиамфолита.*

*Для бессолевого раствора полиамфолита справедливо уравнение электронейтральности:*

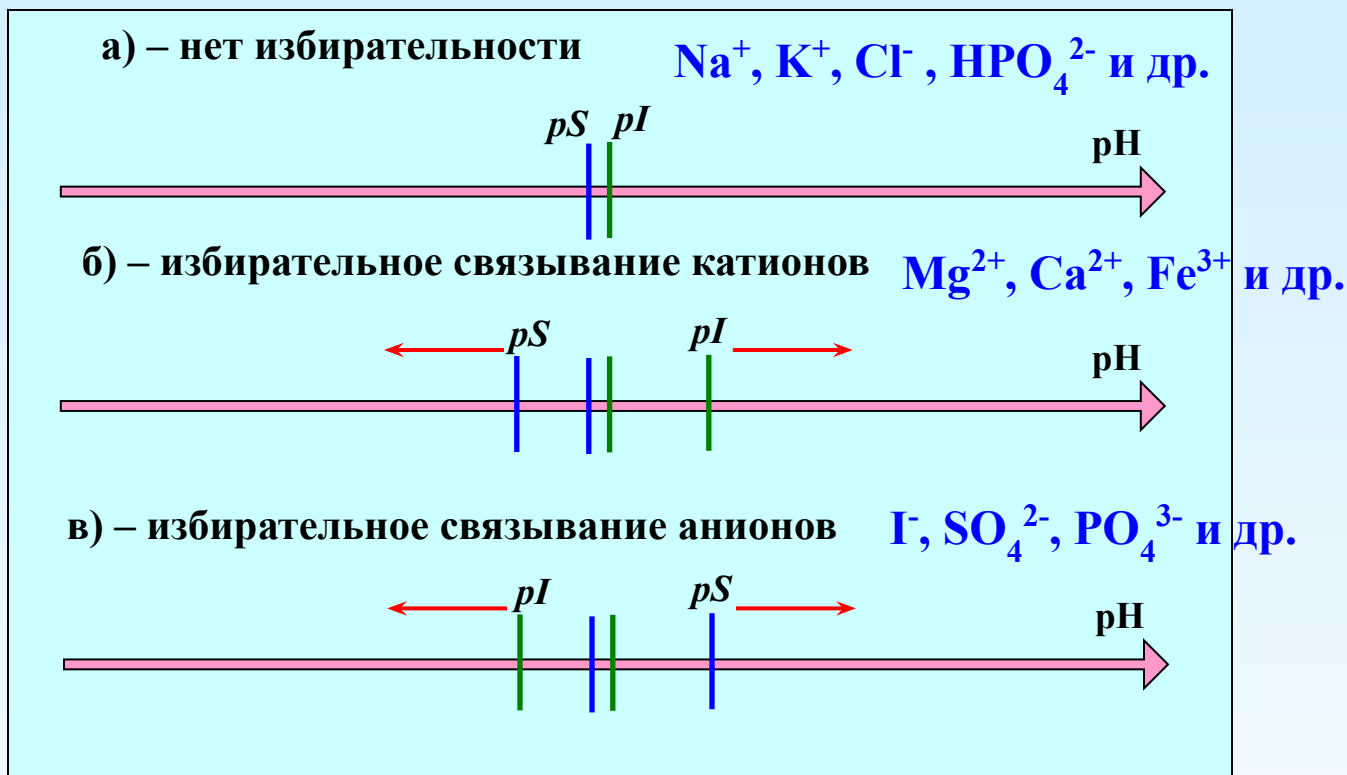
$$Zn_p + [H^+] - [OH^-] = 0$$

$$Z = \frac{[OH^-] - [H^+]}{n_p}$$

*1. Если ИИТ лежит в щелочной области, то ИЭТ лежит правее, если ИИТ лежит в кислой области, то ИЭТ лежит левее на шкале pH. Если ИИТ = 7, то и ИЭТ = 7.*

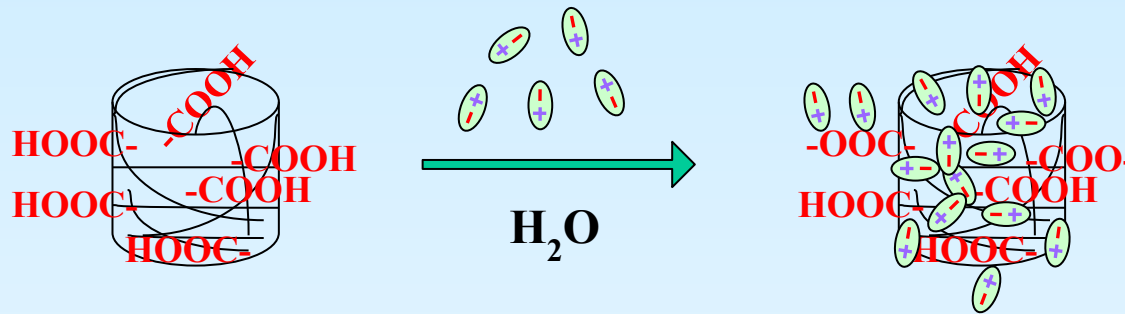
*2. Если концентрация полиамфолита не очень мала и ИИТ лежит не в очень кислой или щелочной области, то ИИТ ≈ ИЭТ*

## 24. Как влияет избирательное связывание малых ионов с полиамфолитом на положение ИИТ и ИЭТ?

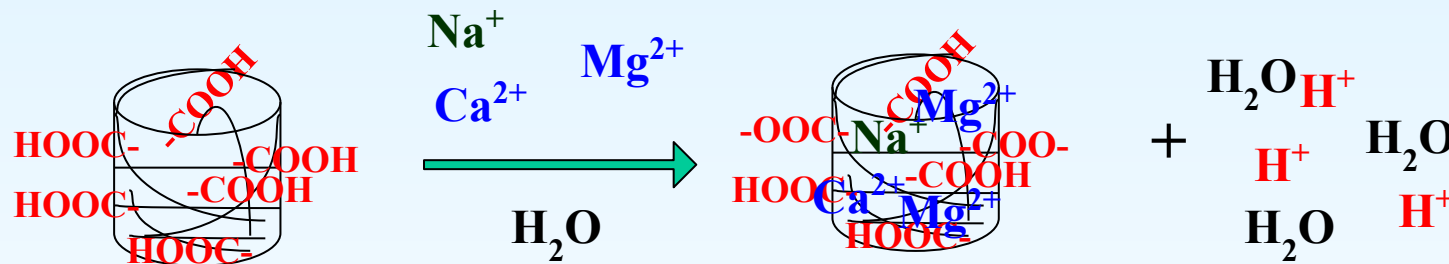




## 25. Где применяются полиэлектролиты?



*Сшитая полиакриловая кислота – суперадсорбент (очень хорошо «захватывает» и удерживает воду) – наполнитель для подгузников, одноразовые пеленки и др.*

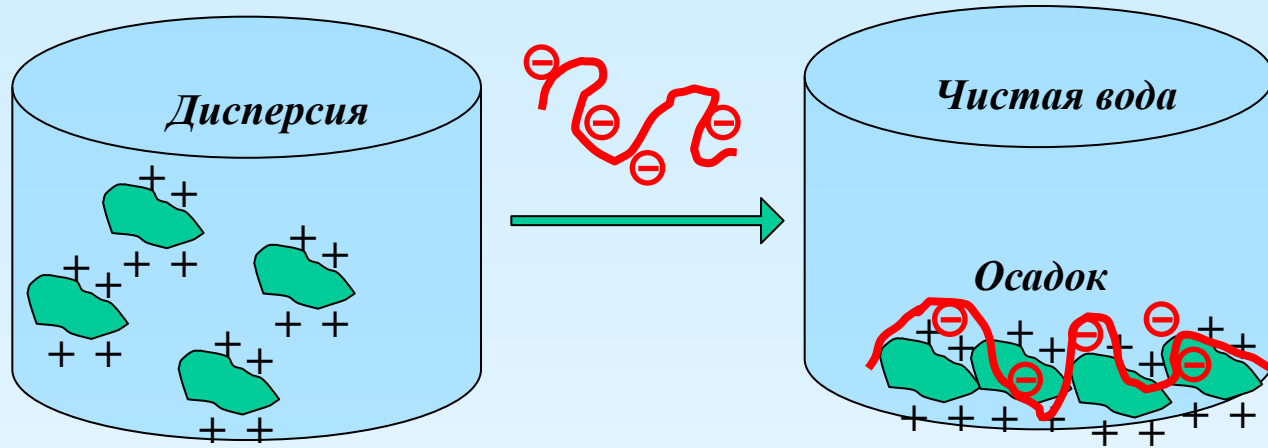


*Сшитые полиэлектролиты – ионообменные смолы (иониты) – опреснители и очистители воды*

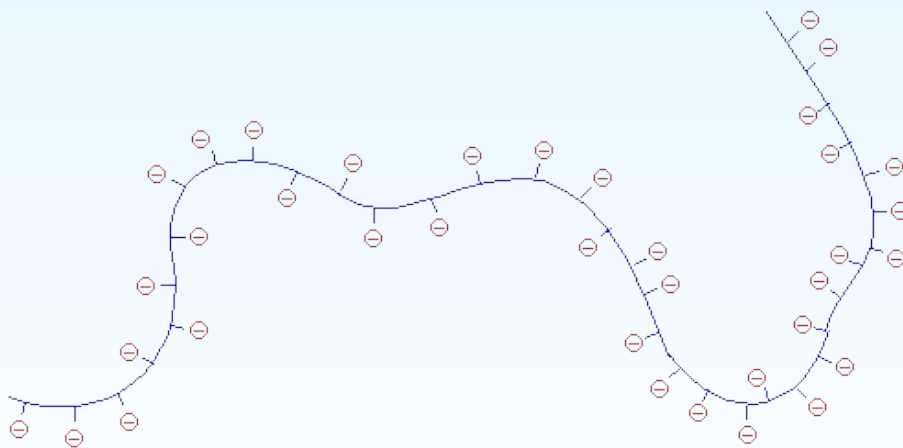
Ионообменная смола – это полимерная матрица, состоящая из макромолекул, способных к обратимой ионной обмену. Смола используется для очистки воды от жесткости и для удаления ионов тяжелых металлов, нитратов и сульфидов. Смола используется в промышленности, сельском хозяйстве, коммунальном хозяйстве, пищевой промышленности, фармацевтике, химической промышленности, металлургии, энергетике, оборонной промышленности, в системах кондиционирования воздуха, в системах очистки сточных вод, в системах очистки морской воды, в системах очистки питьевой воды, в системах очистки воды для котлов, в системах очистки воды для электростанций. Смола используется для очистки воды от жесткости и для удаления ионов тяжелых металлов, нитратов и сульфидов.

Ионообменная смола для очистки сточных вод  
Ионообменная смола для очистки сточных вод

## 25. Где применяются полиэлектролиты?



*Полиэлектролиты – коагулянты и флокулянты – очистка сточных и промышленных вод, обогащения минерального сырья и др.*



*Полиэлектролитное набухание → высокая вязкость водных растворов → полиэлектролиты - загустители и гелеобразователи водных сред → шампуни, пасты, гели, мази и др.*