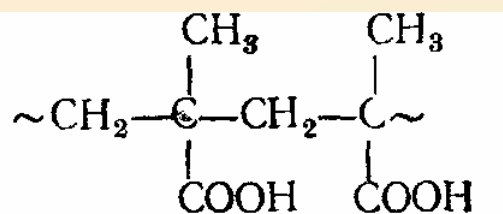
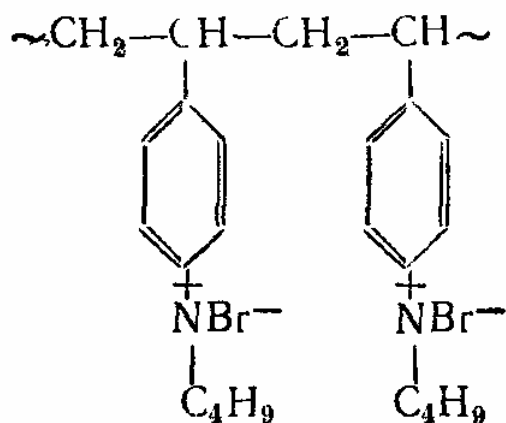


Тема 9 Полиэлектролиты. Описание равновесий с участием полимеров

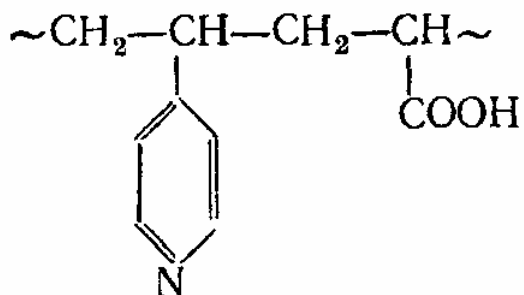
1. Определение и классификация ПЭ.
2. Равновесия в растворах ПЭ:
 - 2а. Уравнение Качальского.
 - 2б. Характеристическая константа.
 - 2в. Модель Тенфорда.
3. Полиэлектролитное набухание. Изоэлектрическая точка.
4. Ионный обмен. Ионообменная емкость
5. Равновесия ионного обмена. Уравнение Никольского
6. Равновесия лиганд-рецептор. Эффекты кооперативности.



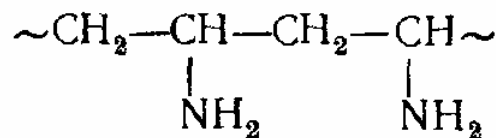
полиметакриловая кислота



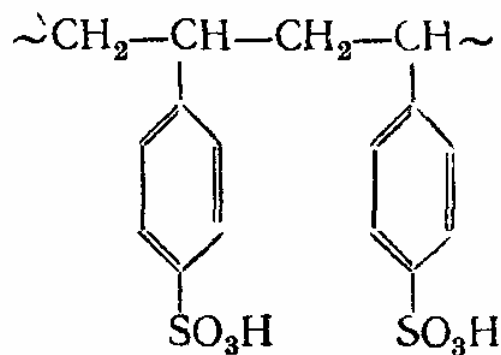
поливинил-N-бутилпиридиний-бромид



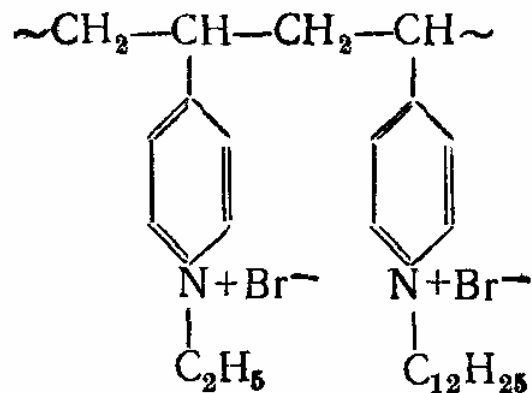
сополимер акриловой кислоты и винилпиридина



поливиниламины



полистиролсульфокислота



сополимер 4-винил-N-этил и 4-винил-N-додецилпиридинийбромид (полимерное мыло)

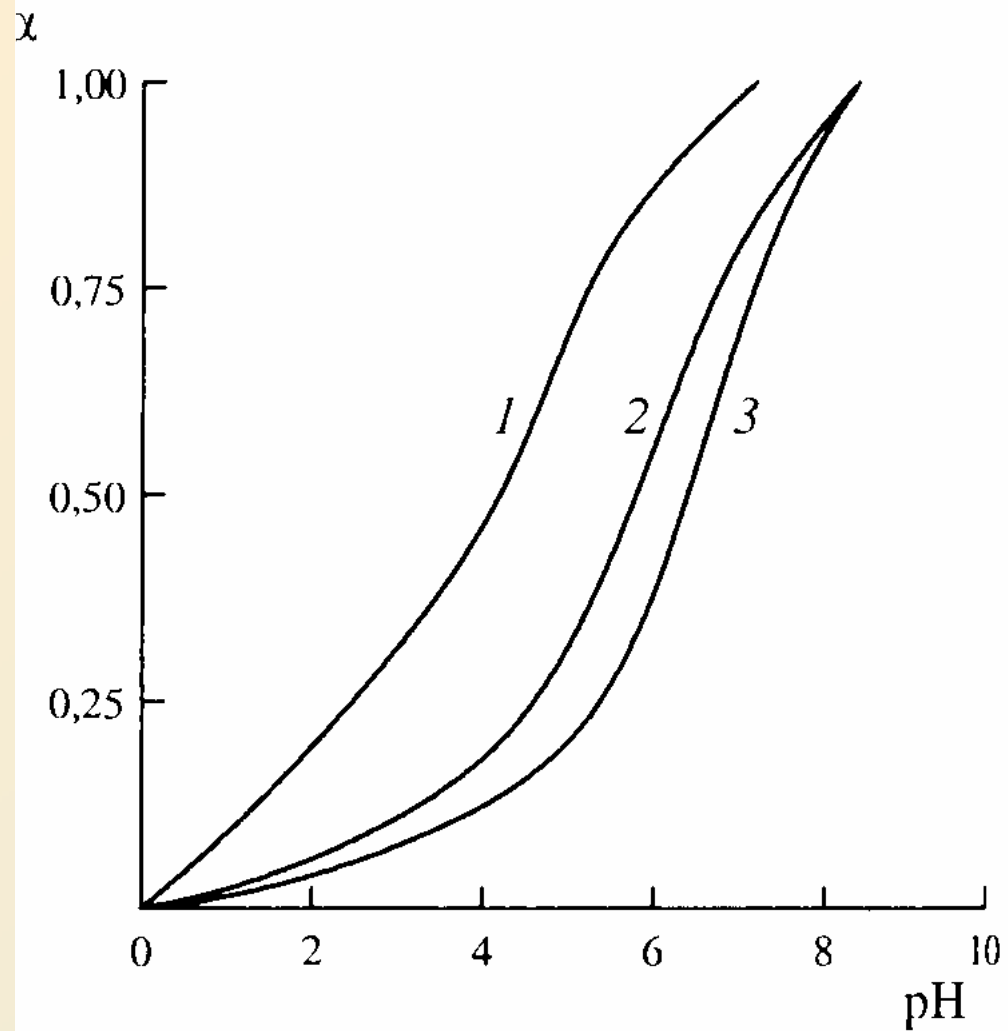
Уравнение Качальского для слабой ПОЛИКИСЛОТЫ

$$\text{pH} = \text{p}K_0 + \Delta\text{p}K(\alpha) + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

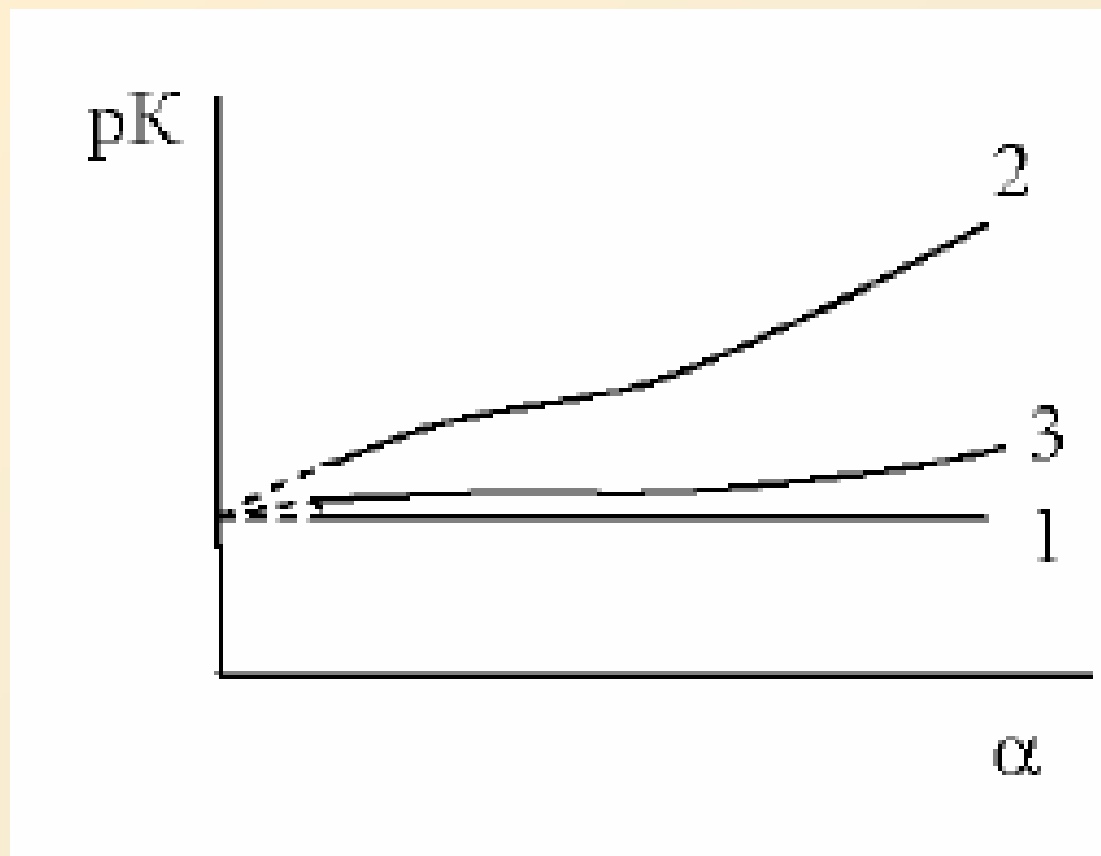
$$\Delta\text{p}K(\alpha) = \frac{0,434}{kT} \frac{\partial F_{\text{эл}}}{\partial z} = \frac{0,434}{kT} e\psi$$

Эмпирическое уравнение

$$\text{pH} = \text{p}K^0 + n \cdot \lg \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)$$

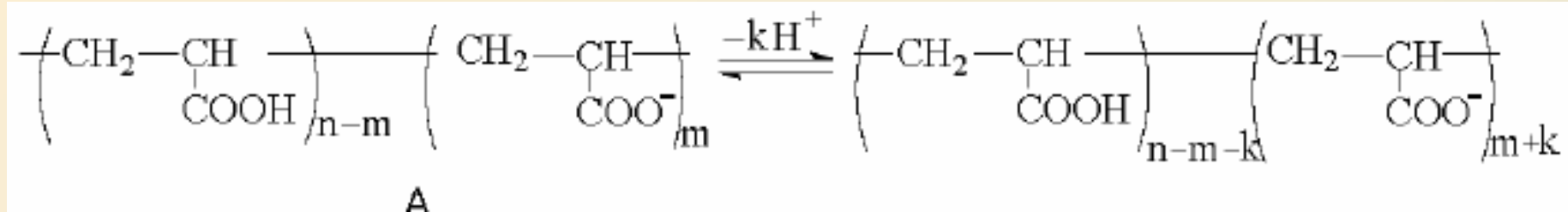


Кривые потенциометрического титрования растворов:
1 – пропионовой кислоты в воде;
2, 3 – синдио- и изотактической полиакриловой кислоты в воде

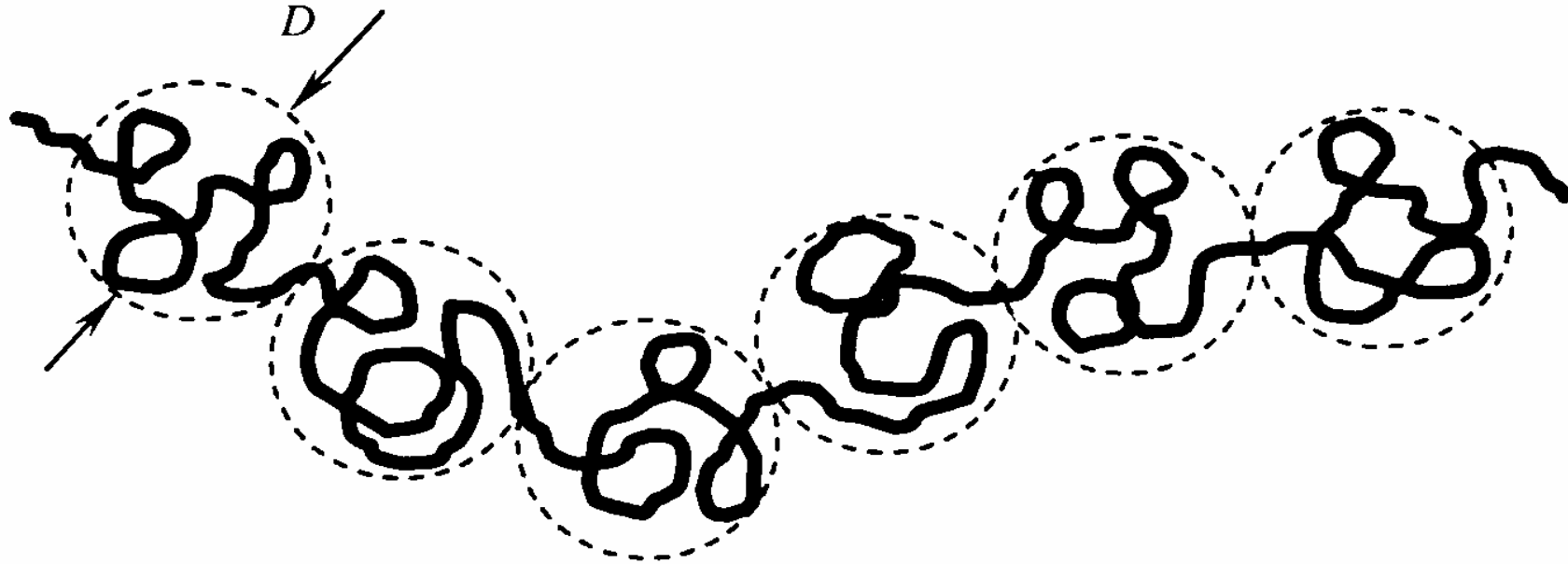


- **Высокомолекулярная кислота в присутствии сильного электролита**
- **Низкомолекулярная кислота**
- **Высокомолекулярная кислота в отсутствие сильного электролита**

Полимер как единый центр связывания (по Ч. Тенфорду)

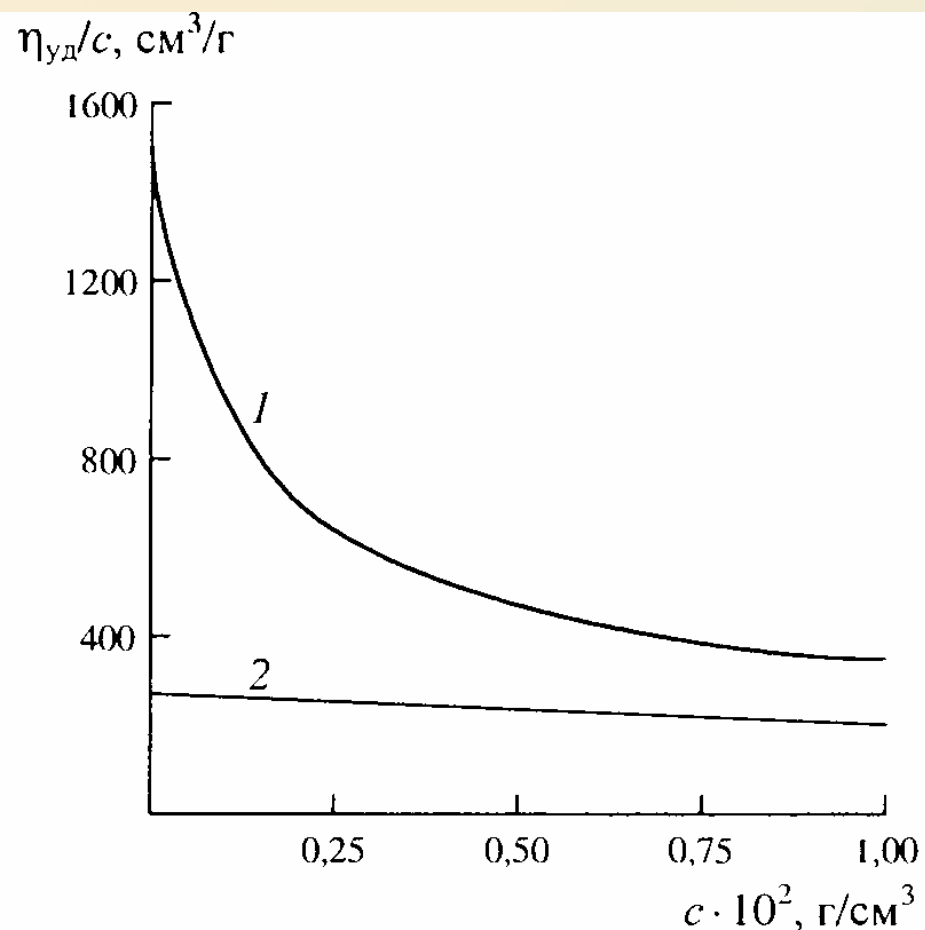


Модель полиэлектролита как последовательности блобов



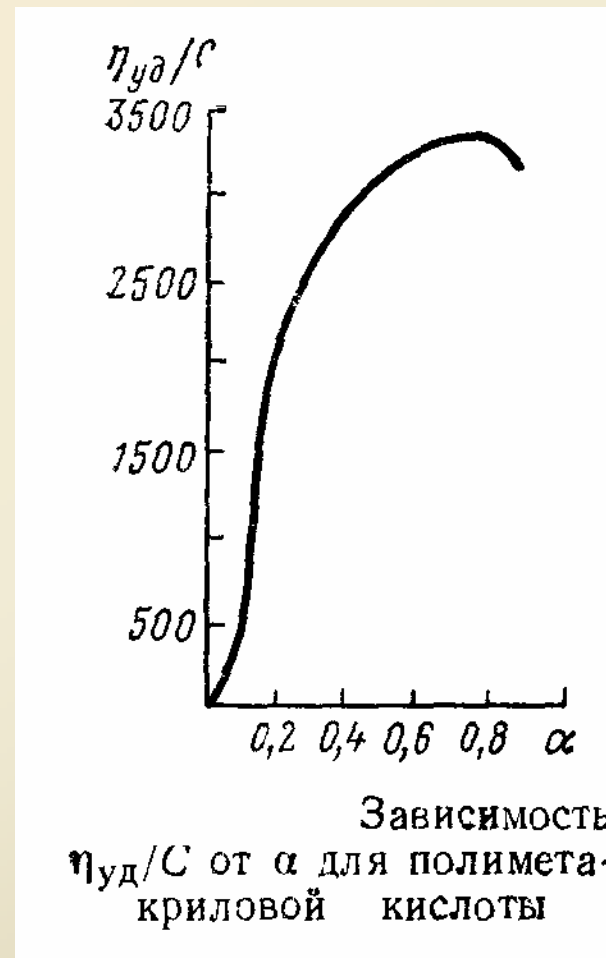
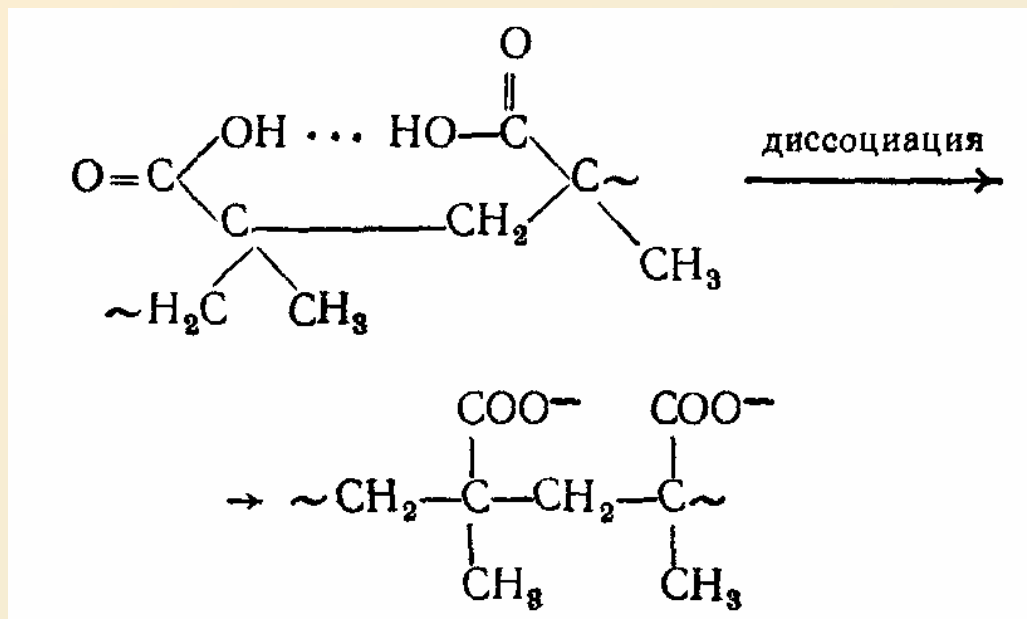
Вытянутая макромолекула слабо заряженного полиэлектролита как система субклубков – блобов. D – характерный размер блоба, соизмеримый с «толщиной» цепи

**Вязкость растворов
ПЭ.
Полиэлектролитное
набухание**

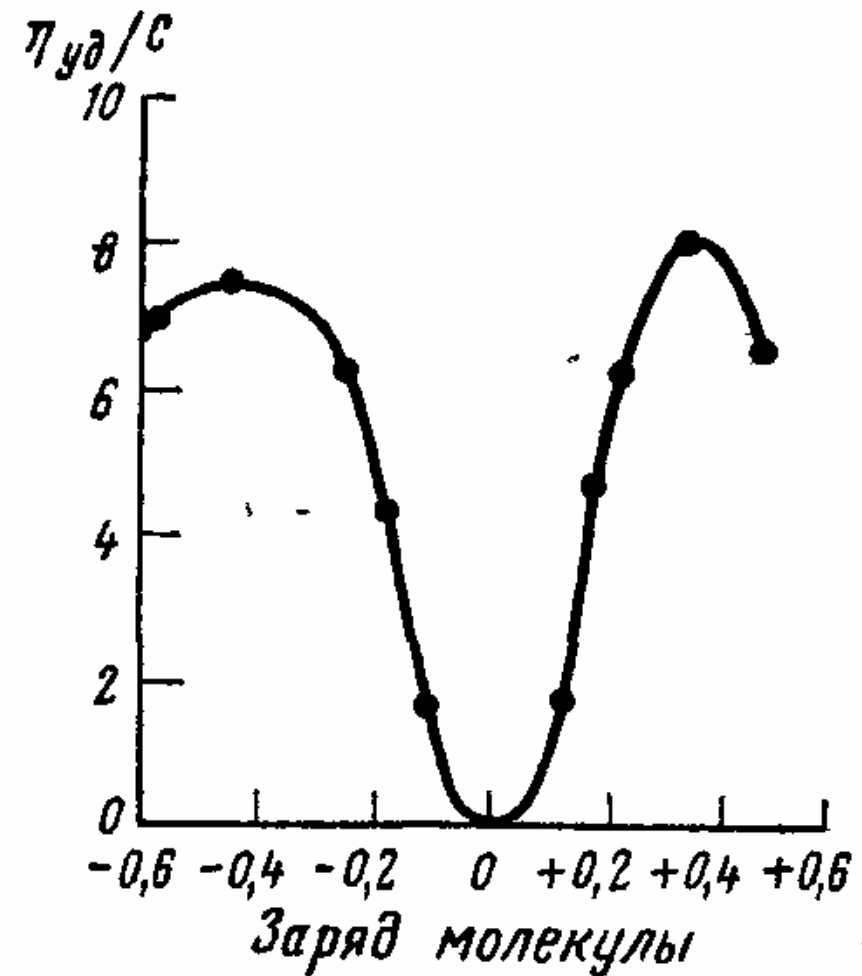


Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полиэлектролита: 1 – водный раствор поли-4-винил-N-бутилпиридиний-бромида, 2 – то же, с добавкой КВг

Вязкость растворов ПЭ. Полиэлектролитное набухание



Изоэлектрическая точка



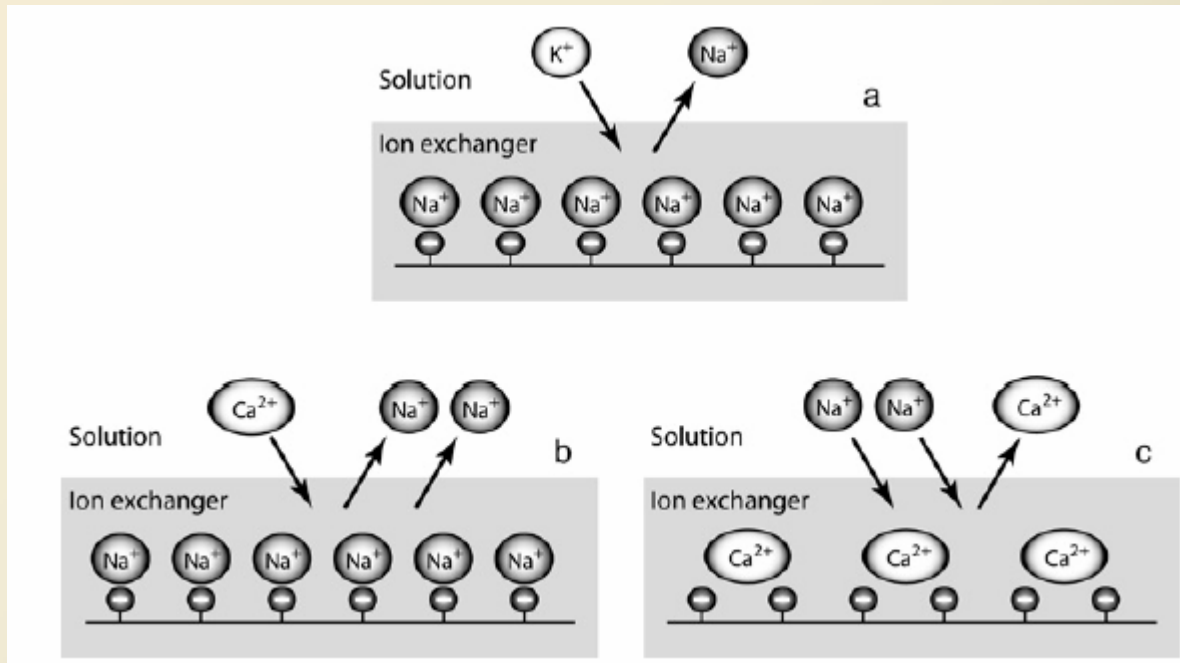
Зависимость $\eta_{уд}/С$
от заряда молекулы (рН сре-
ды) для полиамфолита

Ионный обмен, его эквивалентность

Виды ионообменной емкости

Методы определения

Применение



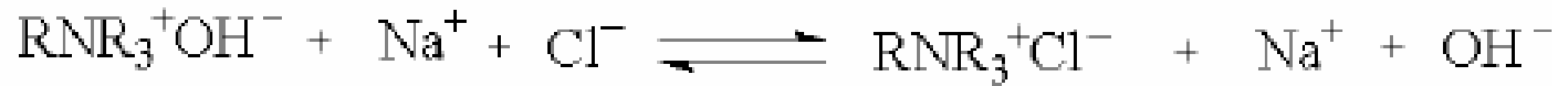
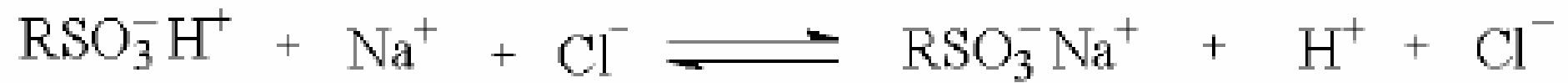
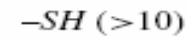
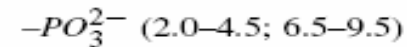
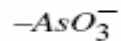
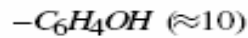
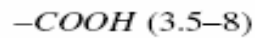
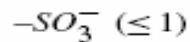
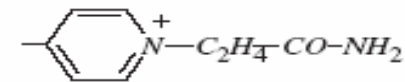
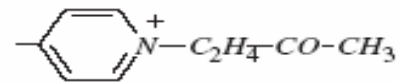
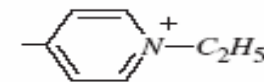
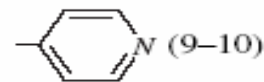
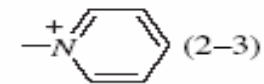
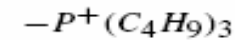
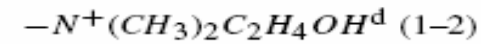
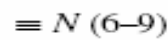
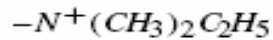
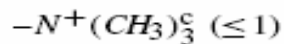


Table 2.2. Examples of functional groups and corresponding types of the ion exchange materials.^a Dissociation constants, $\overline{pK_a}$, are given in parentheses^b [71,112,116,151–155].

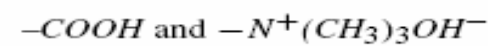
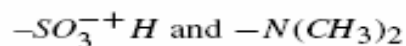
Cation exchange materials; negatively charged groups



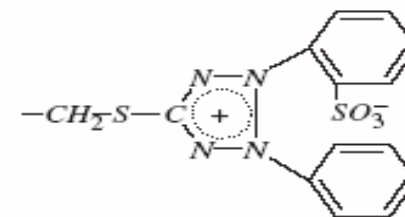
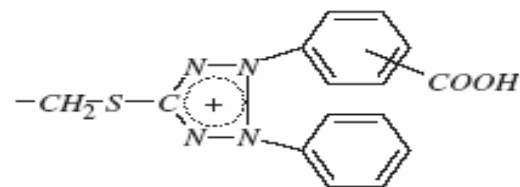
Anion exchange materials; positively charged groups



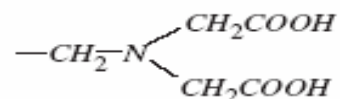
Amphoteric (bipolar) materials; both type of groups: negatively and positively charged

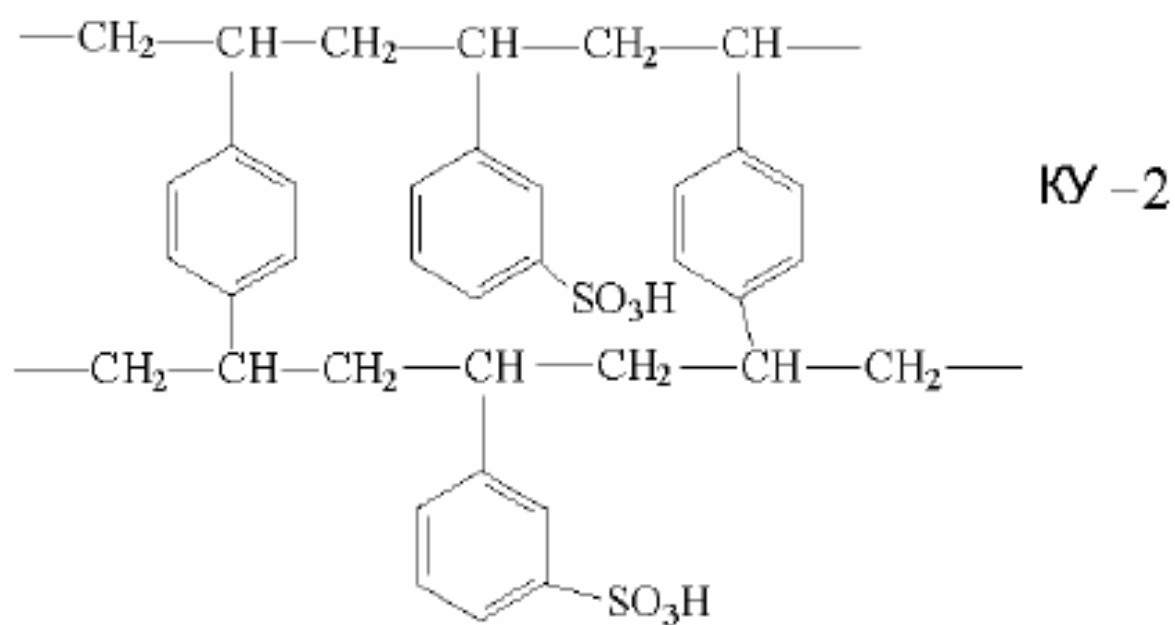
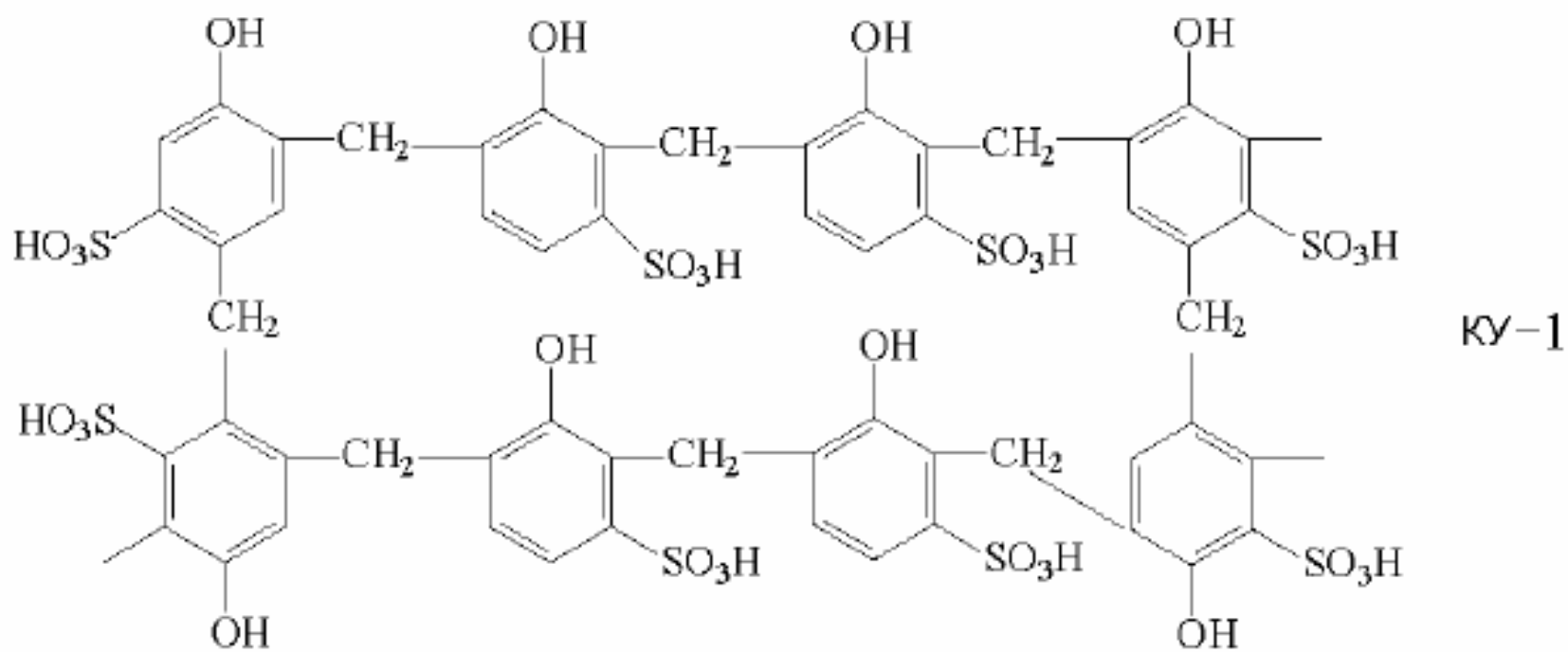


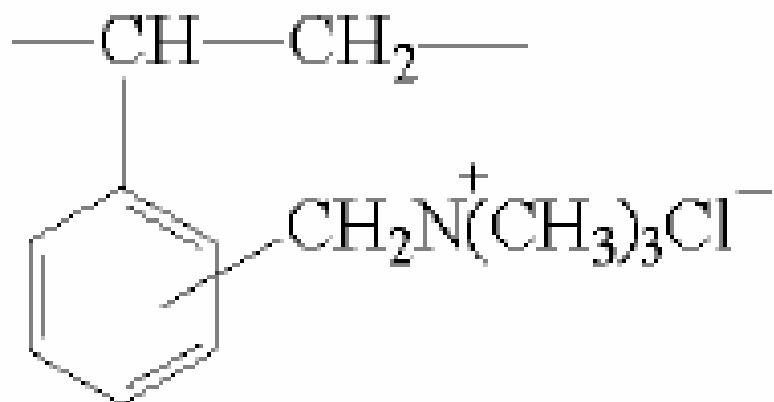
Amphoteric materials; bipolar groups



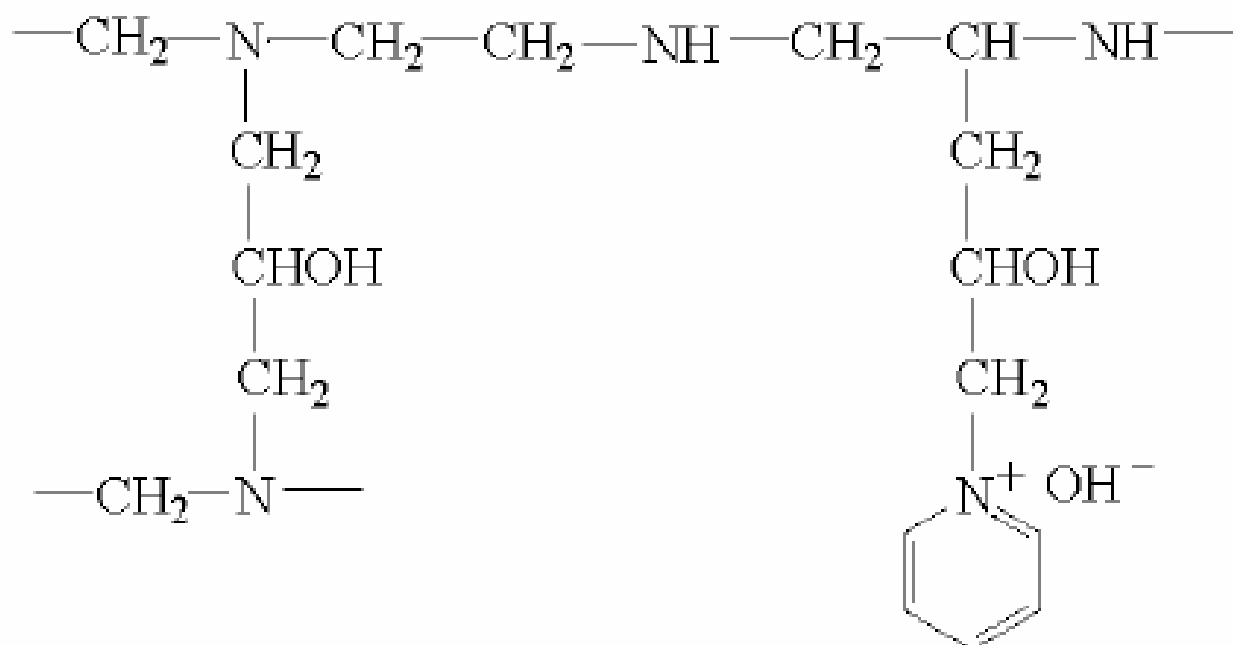
Chelating materials; fixed groups which are able to form chelate rings with metal ions



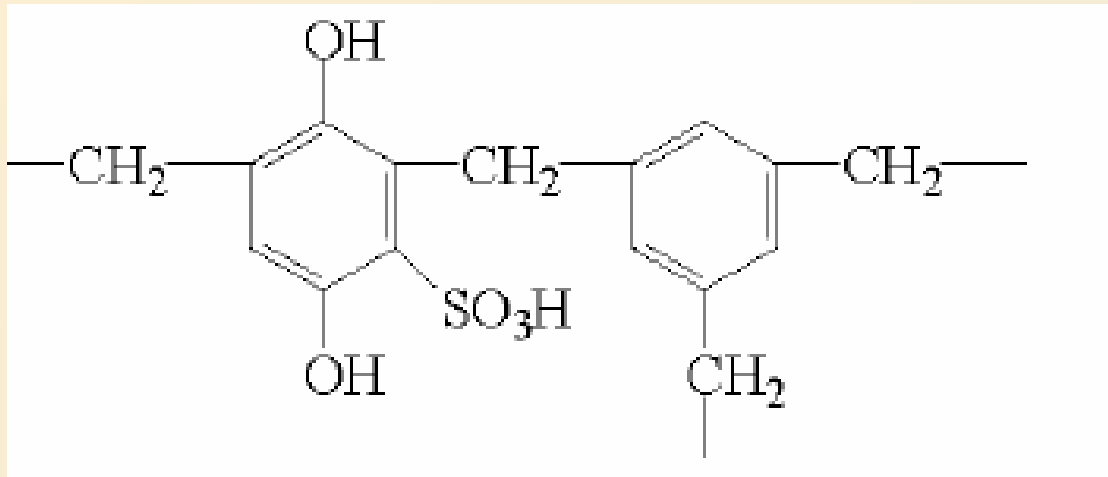
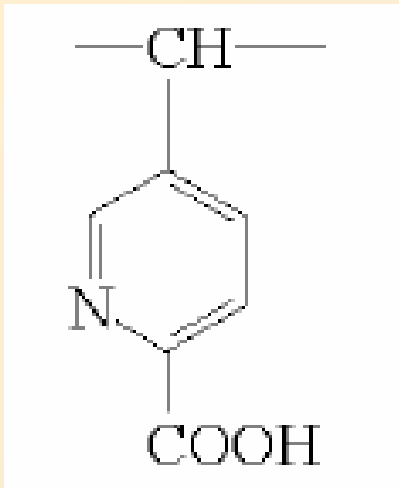




AB-17

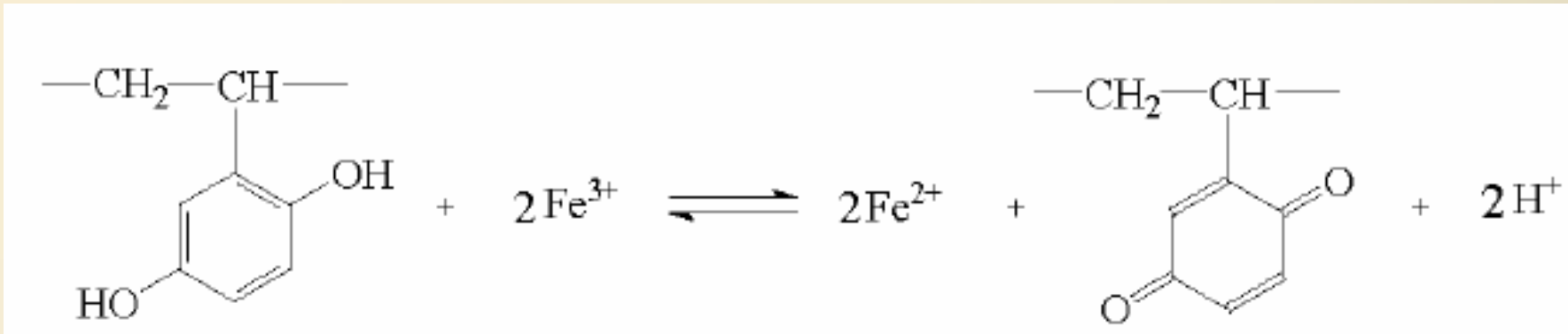


AB-16

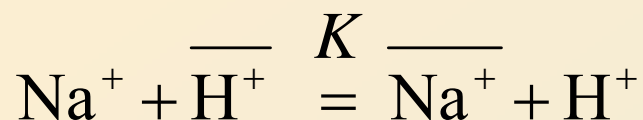


BIK

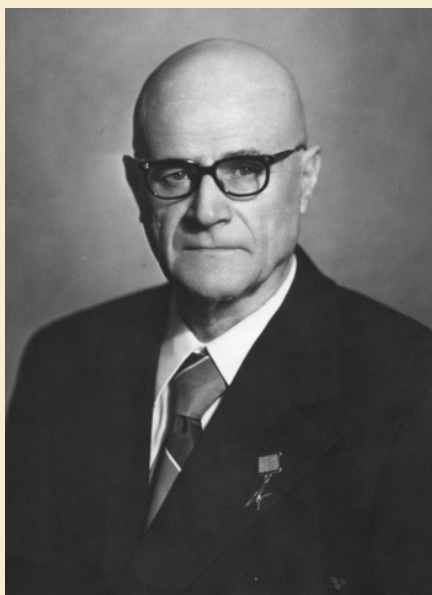
30-7



Уравнение Никольского



$$K = \frac{[\overline{\text{Na}^+}] \times [\overline{\text{H}^+}]}{[\text{Na}^+] \times [\text{H}^+]}$$



Б.П. Никольский, один из отцов советской плутониевой атомной боибы
Theory of Glass Electrode. I.
P. 597-610.

А С Т А
PHYSICOCHEMICA
U. R. S. S.

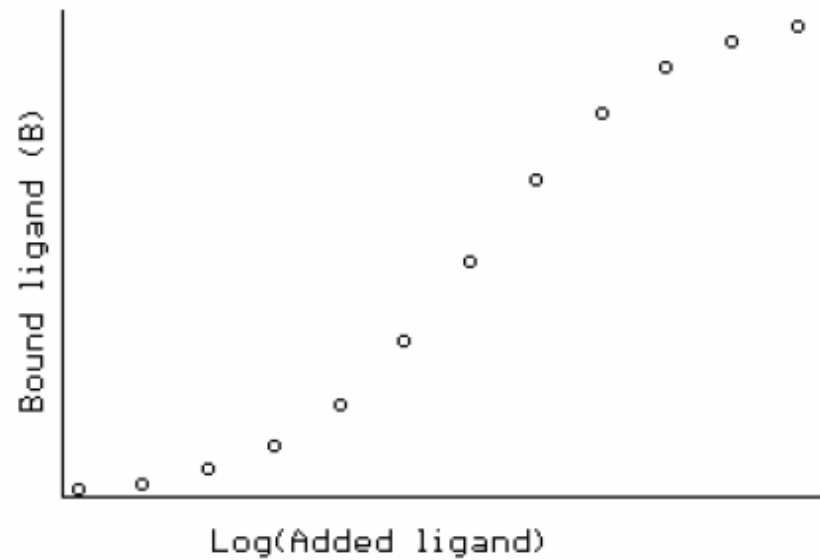
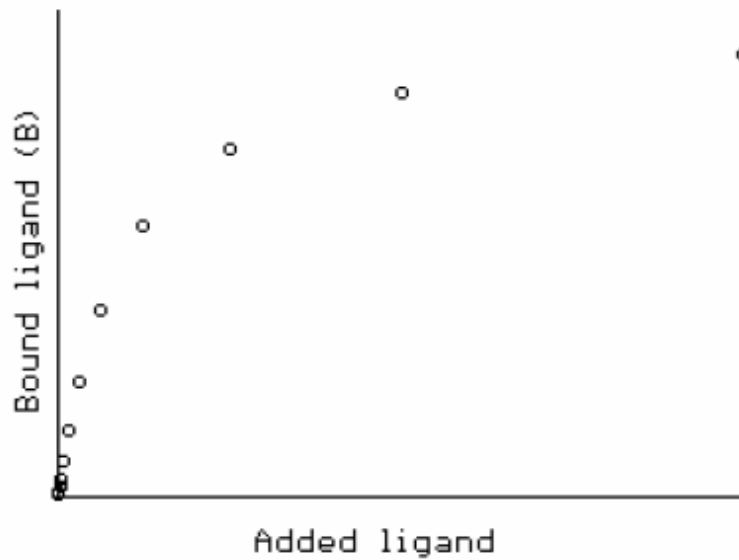
XX
1917-1937
The Twentieth Anniversary
of the
Great October Revolution

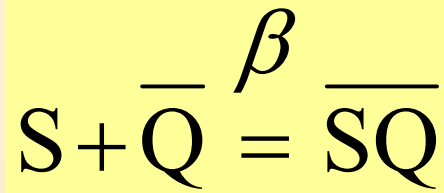
MOSCOW MOSCOU MOSKAU
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL PRESS—ONTI

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a'_{\text{Na}^+}}{a'_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Na}^+}} = K. \quad (8)$$

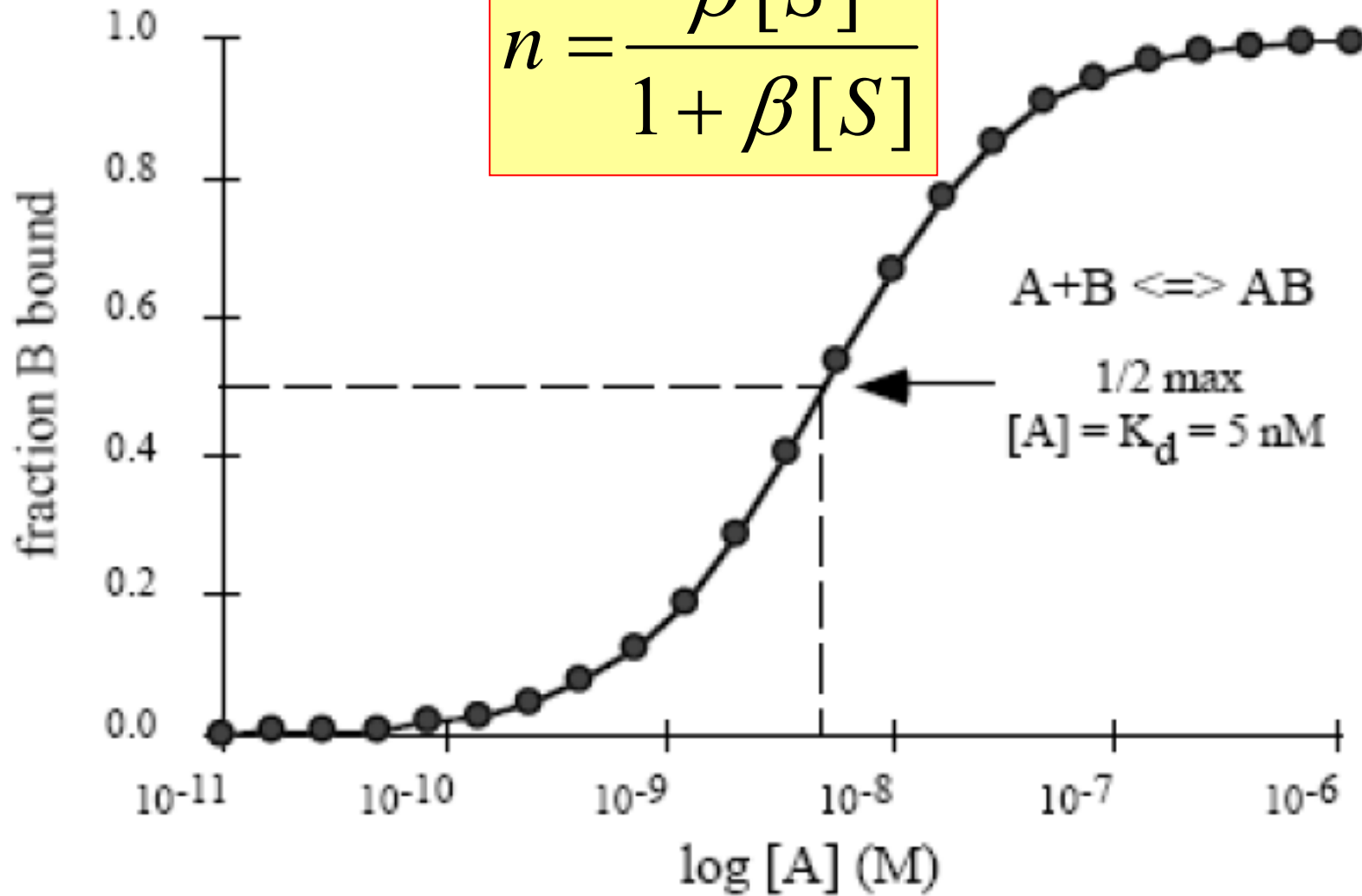
Equation (8) represents nothing else but an expression of the mass action law as applied to the heterogeneous reaction of replacement of sodium-ions in the glass by the hydrogen-ions from the solution. The constant K may be termed the constant of the sodium- and hydrogen-ion exchange.

Равновесия лиганд-рецептор. Эффекты кооперативности





$$\bar{n} = \frac{\beta[S]}{1 + \beta[S]}$$



$$S + \bar{Q} \stackrel{\beta}{=} \overline{SQ}$$

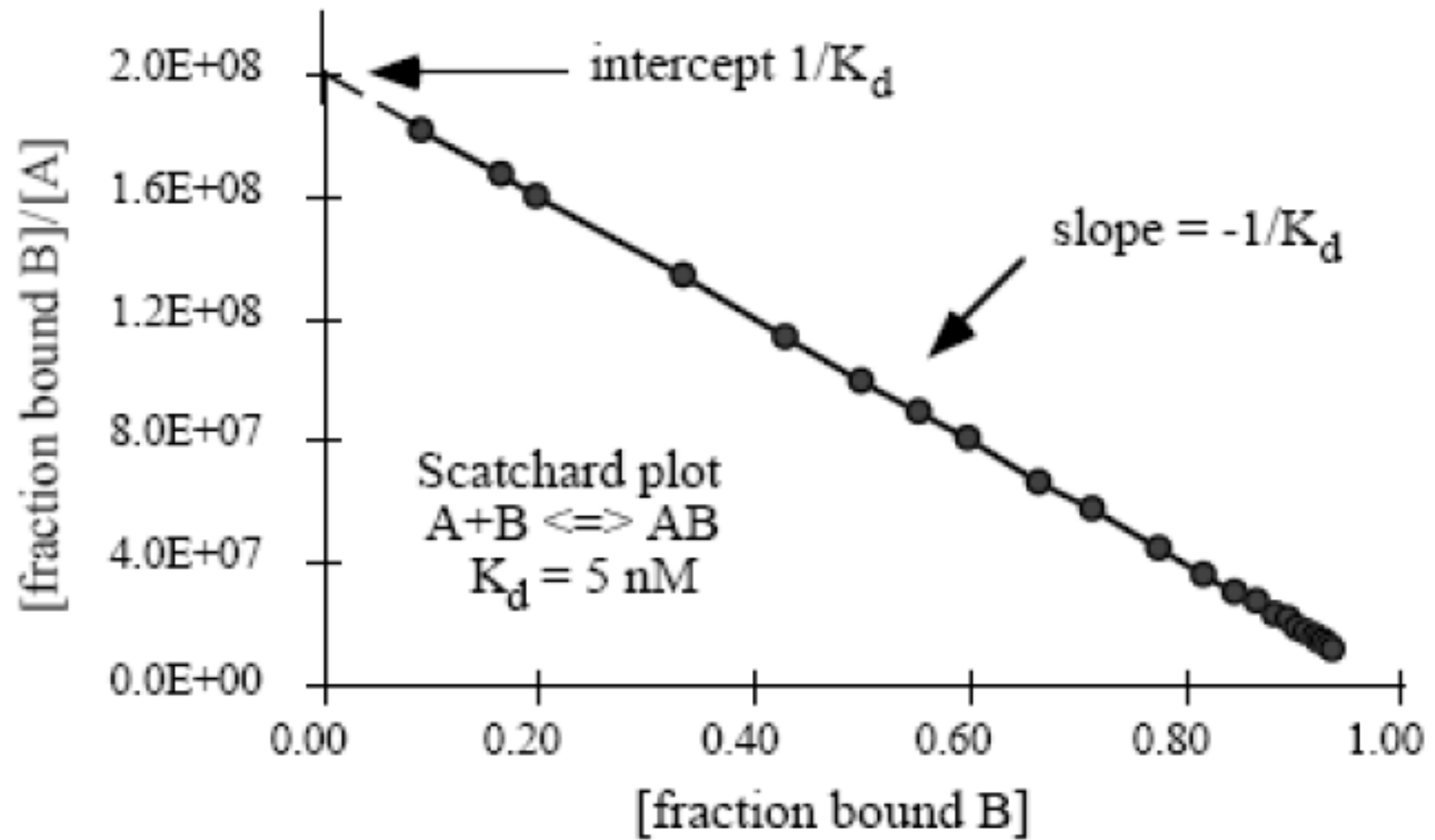
$$[\overline{SQ}] = t_Q \times \frac{\beta \cdot [S]}{1 + \beta \cdot [S]}$$

Уравнение Скэтчарда, 1949



$$D = \frac{[\overline{SQ}]}{[S]} = t_Q \beta - \beta \times [\overline{SQ}]$$

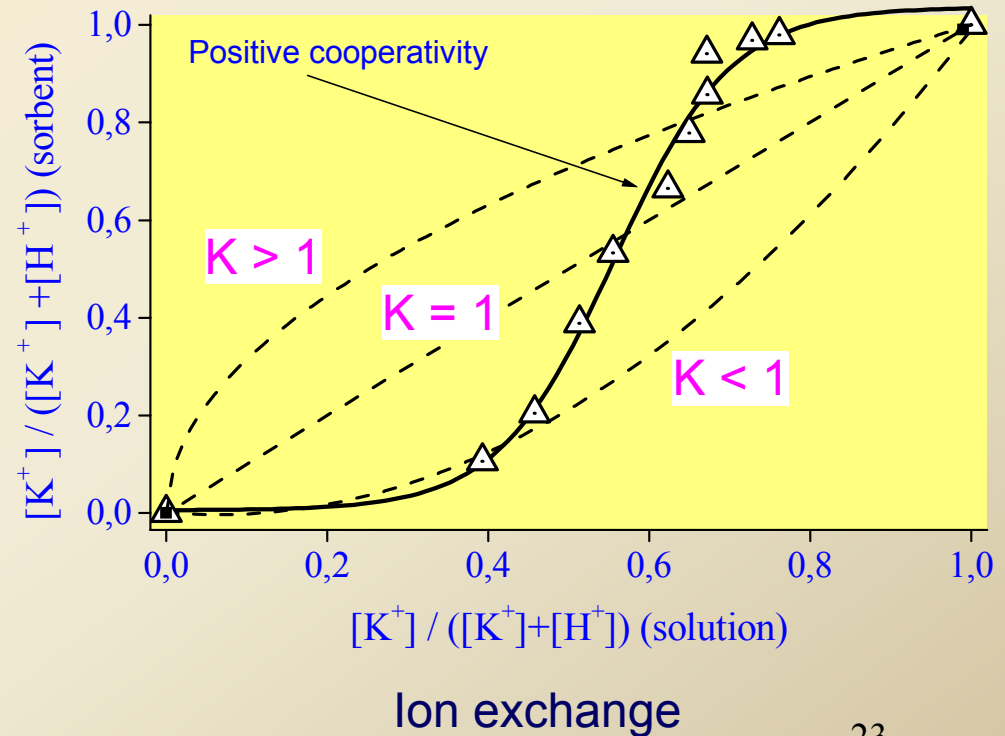
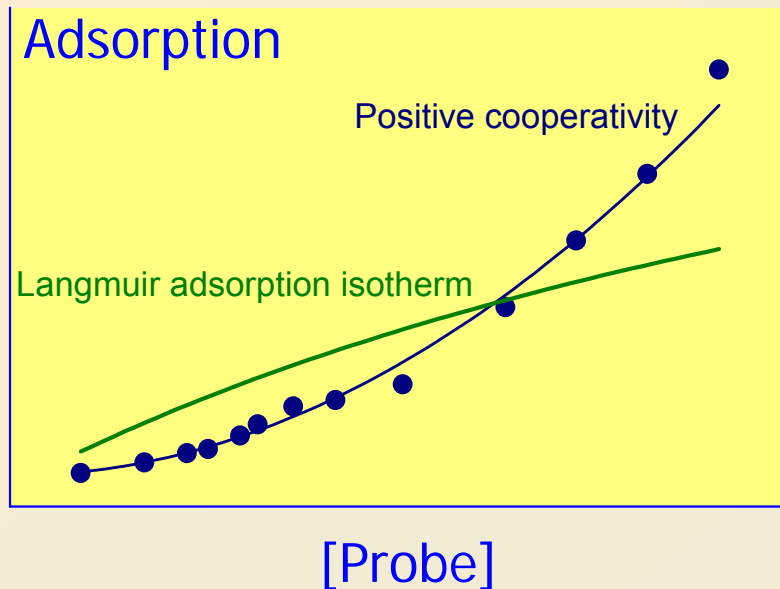
$$\frac{\theta}{[S]} = \beta - \beta \times [\overline{SQ}]$$

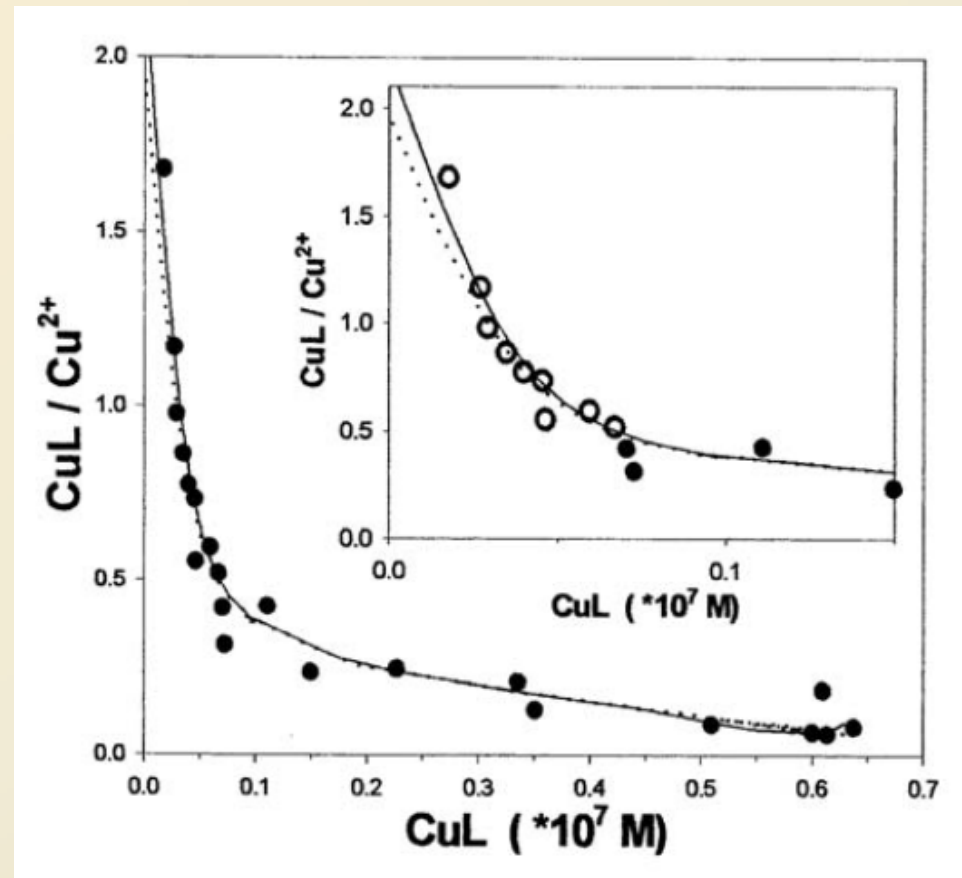
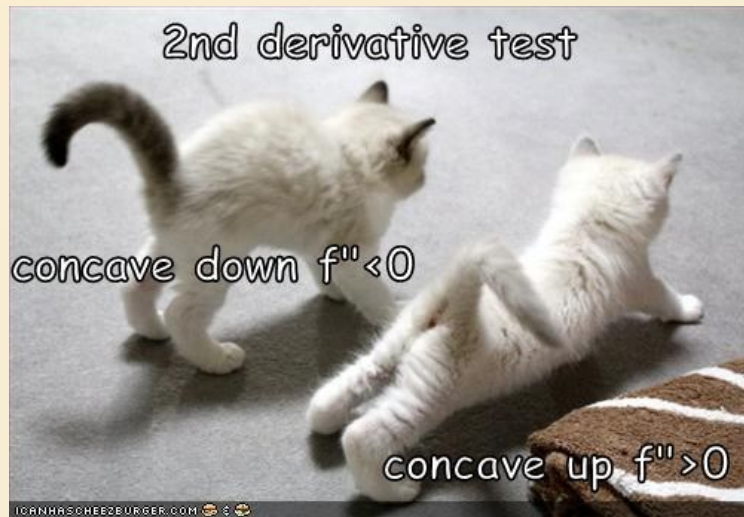


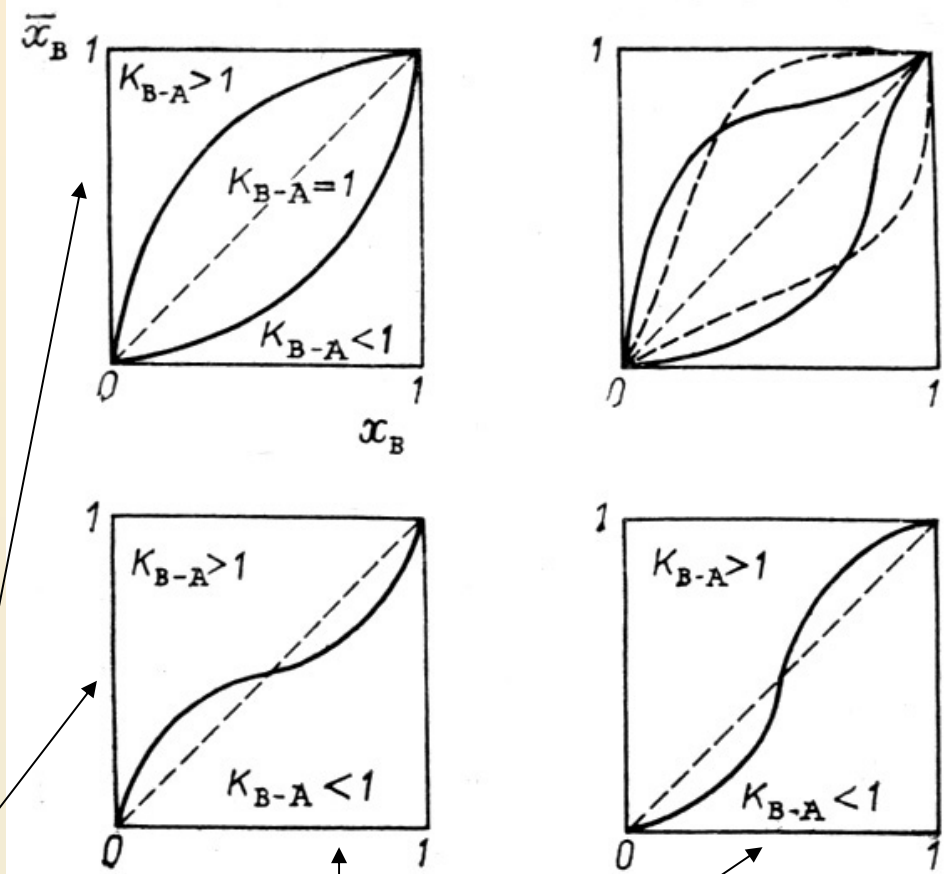
Эффекты кооперативности

«Where **cooperativity** takes place the affinity of the ligand for the receptor site can be enhanced (**positive cooperativity**) or depressed (**negative cooperativity**) by previous occupation of sites»

Braibanti A., e.a. *React. Funct. Polymers*, 1998, **36**, P. 245.







$$\alpha_M = \frac{\overline{[M^+]}}{[M^+] + [H^+]_{\text{ion exchange capacity}}} = \frac{\overline{[M^+]}}{\text{ion exchange capacity}}$$

$$\alpha_M = \frac{[M^+]}{[M^+] + [H^+]_{\text{initial metal ion concentration}}} = \frac{[M^+]}{\text{initial metal ion concentration}}$$