

Corso di

Proprietà di Biopolimeri

Prof. R. URBANI

**Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
a.a. 2023-2024**

Polielettroliti

I POLIELETTROLITI

Polielettroliti sono composti macromolecolari che contengono un gran numero (dell'ordine del grado di polimerizzazione) di gruppi che a contatto con un opportuno solvente possono acquistare cariche elettriche spontaneamente (polielettroliti forti) o per interazione con piccoli ioni in soluzione (polielettroliti deboli, es. polielettroliti di acidi deboli).

Possono essere di origine naturale (biopolimeri), completamente sintetici o provenire da modificazioni di macromolecole neutre.

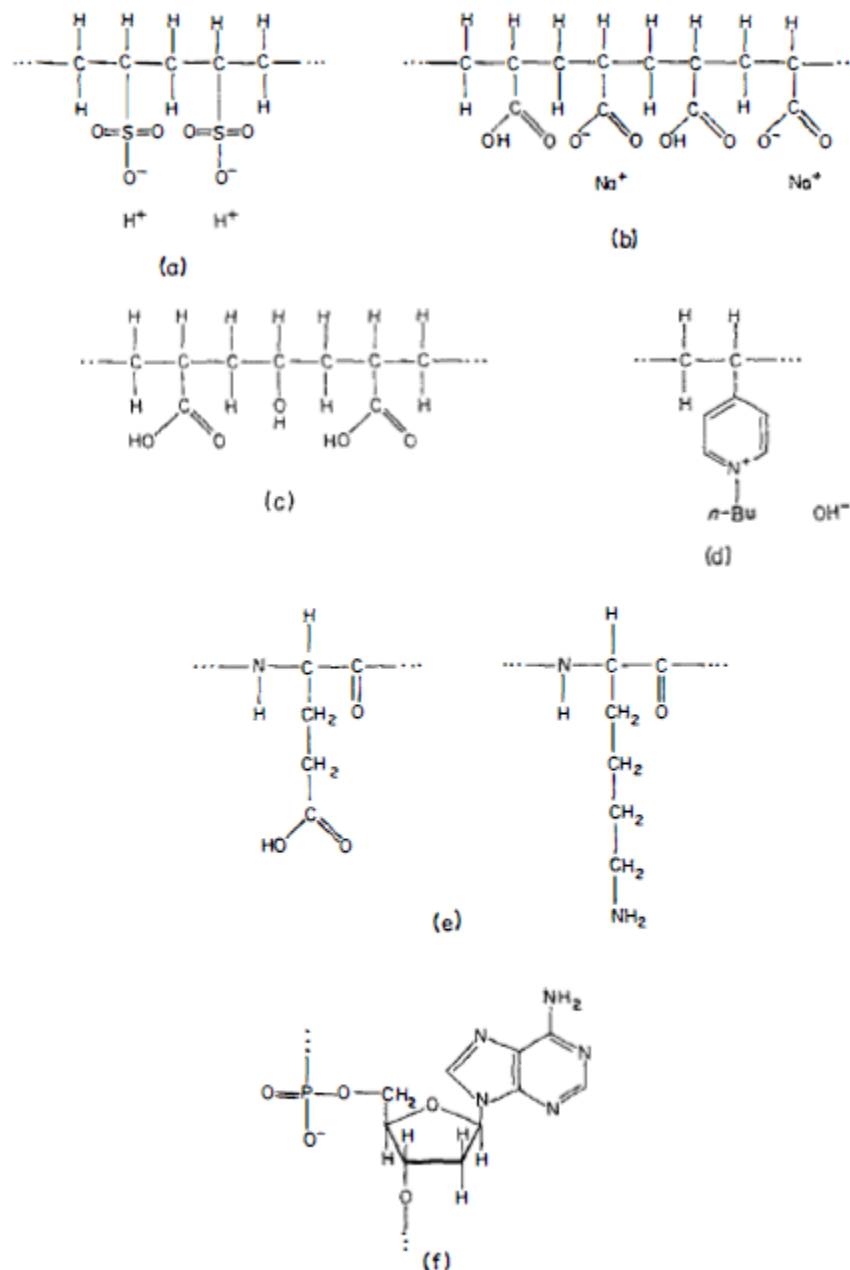


FIG. 1. Examples of the chemical structures of polyelectrolytes. (a) Polyvinyl sulfonic acid; (b) Polyacrylic acid partially neutralized by sodium hydroxide; (c) Copolymer of acrylic acid and vinyl alcohol; (d) Poly-*N*-*n*-butyl pyridinium hydroxide; (e) Polyglutamic acid and polylysine; (f) Deoxyribonucleic acid neutralized.

Le soluzioni che contengono polielettroliti hanno proprietà che dipendono sia dalla loro **natura macromolecolare** che dalla presenza di **cariche elettriche**.

Nella descrizione delle proprietà dei polielettroliti spesso la **carica totale** è considerata **uniformemente distribuita lungo la catena polimerica** e gli effetti dovuti alla specifica natura dei gruppi carichi sono trascurati.

In questo modo, generalmente, è possibile avere una descrizione **termodinamica** del comportamento dei polielettroliti malgrado la complessità intrinseca del sistema.

Da una parte, la variabilità conformazionale delle catene polimeriche richiede una descrizione statistica del sistema e dall'altra le interazioni elettriche sono profondamente diverse da ogni altra interazione presente nei polimeri per forza e persistenza a «**grandi**» distanze.

Effetto delle interazioni elettriche sulla statistica conformazionale

Due effetti:

- 1) “**interazioni a corto raggio**” dovute a interazioni tra (pochi) gruppi carichi in sequenza sulla catena che determinano la rigidità locale della catena polimerica. Questa è definita dalla “**lunghezza di persistenza**”.
- 2) “**interazione a lunga distanza**” tra segmenti di catena carichi che possono avvicinarsi tra loro (se la catena ha una certa flessibilità) e avere interazioni repulsive. Queste causano una espansione del gomitolo macromolecolare maggiore di quella che si avrebbe senza cariche. Questa proprietà è definita dal “**volume escluso**”.

Entrambi gli effetti sono modulati dalla **presenza di sali aggiunti** (forza ionica) che schermano le forze dovute alle cariche del polimero.

Definizione di forza ionica

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

La schermatura data dal sale aggiunto può anche portare alla scomparsa dell'effetto di volume escluso (condizioni Θ).

A livello molecolare, in contrasto con le cariche mobili di piccoli ioni che possono muoversi liberamente in soluzione, *le cariche sul polimero sono raggruppate in clusters che cambiano geometria al variare della conformazione globale del polimero.*

Attorno ai cluster immobilizzati di cariche sul polimero *il potenziale elettrico è localmente molto più alto che in altre parti del sistema*, ma il potenziale fluttua insieme alle fluttuazioni conformazionali della catena macromolecolare

Il modello quindi di carica puntiforme in soluzione (come nel trattamento di Debye-Huckel) non può essere valido.

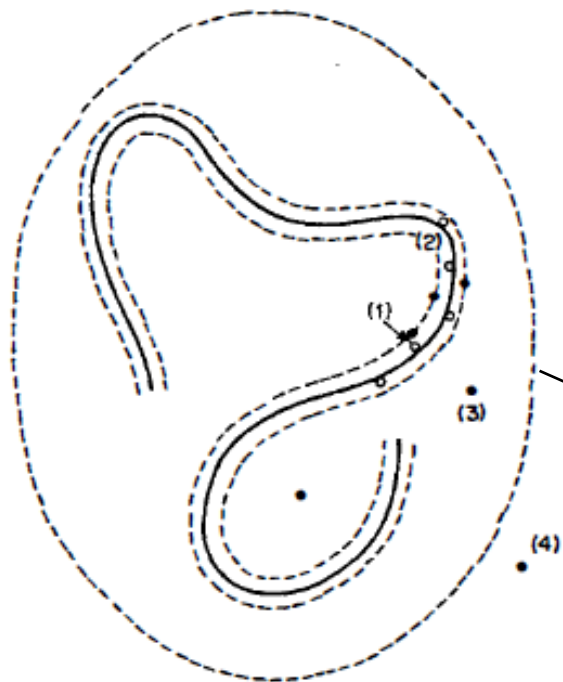


FIG. 5. Three regions for counter ions bound in and around the macroion. (1) The potential hole at charged groups; (2) the potential valley along the cylindrical region occupied by the chain of the macroion; (3) the potential trough in the region apparently occupied by the macroion as a whole. The area marked by (4) is the outside region for free counter ions.

Macro-ioni sferici

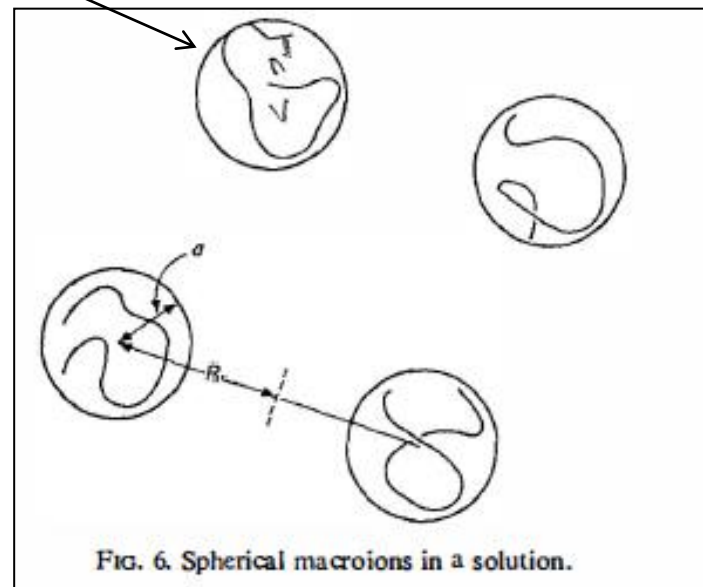


FIG. 6. Spherical macroions in a solution.

Macro-ioni cilindrici

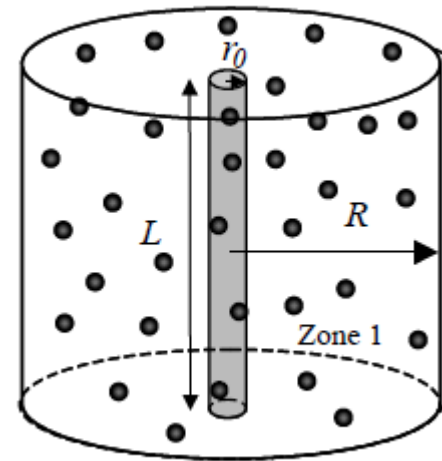
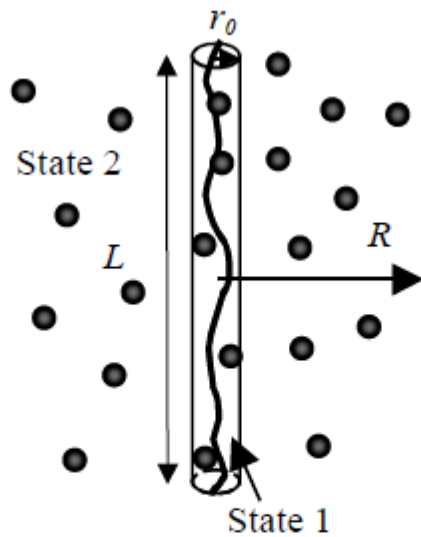


Fig. 10. Schematic sketch of a polyelectrolyte chain and the definition of different length scales for the two-state model. L is the length of rod-like polyion and R is the cell size ($R \ll L$).

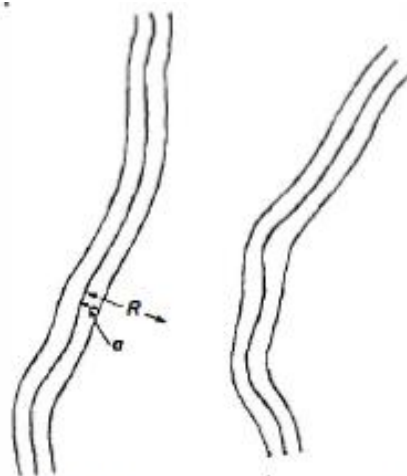
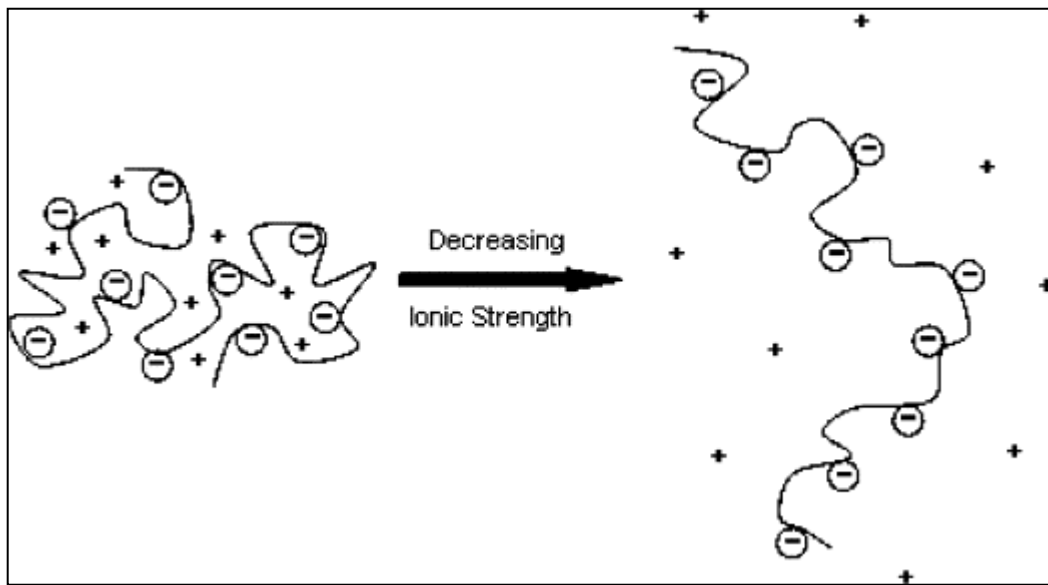
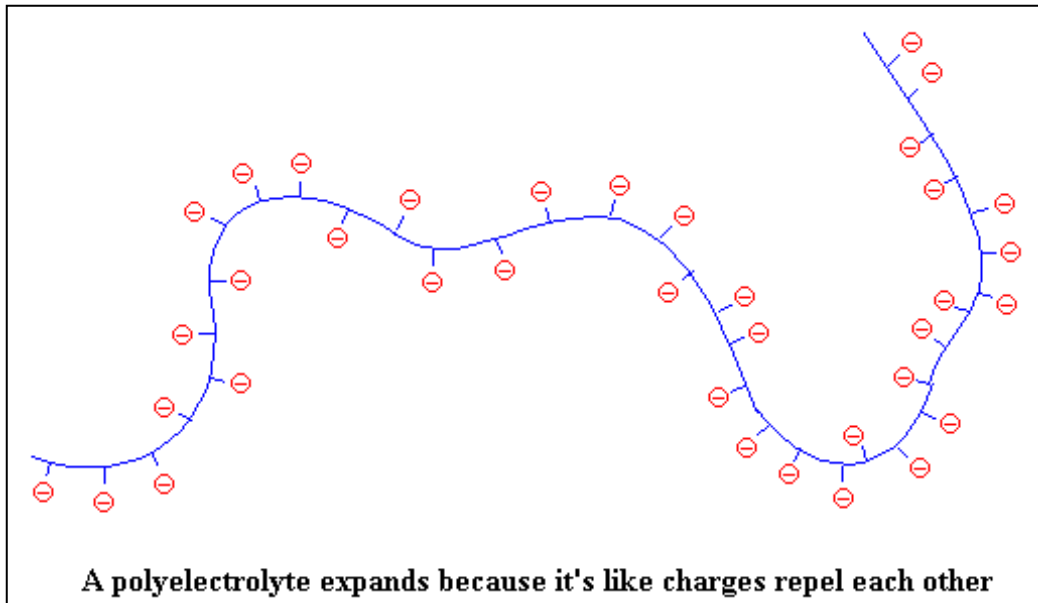


FIG. 8. Cylindrical macroions in a solution.



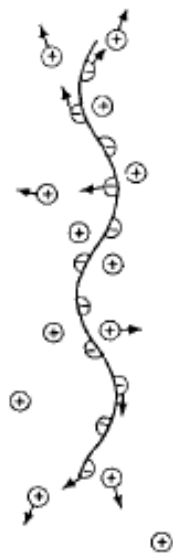
The macroion tends to extend due to coulomb repulsion between charged groups.

This extensive force, expected to increase with increasing number of charged groups, is decreased, however, by the binding of counter ions (*Counter ion condensation*).

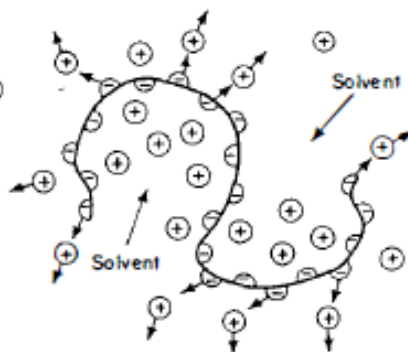


The origin of coulomb repulsion is the effective charge remaining on the macroion.

Catena cilindrica
«rod like»



Catena sferica
«coil»



(a)

Forze estensive

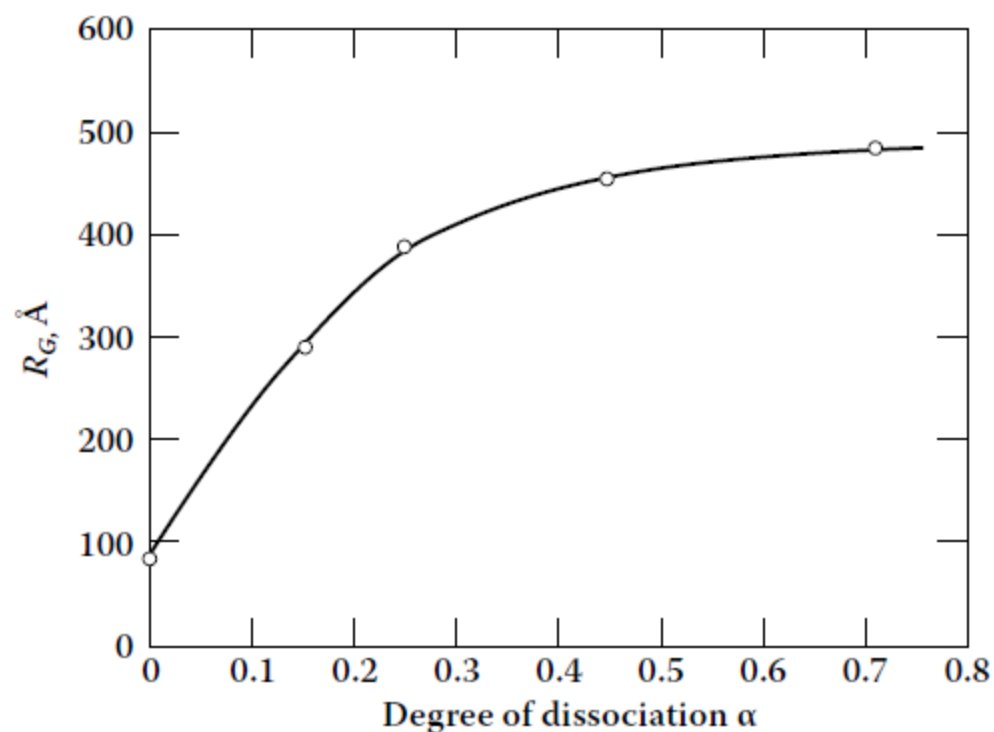
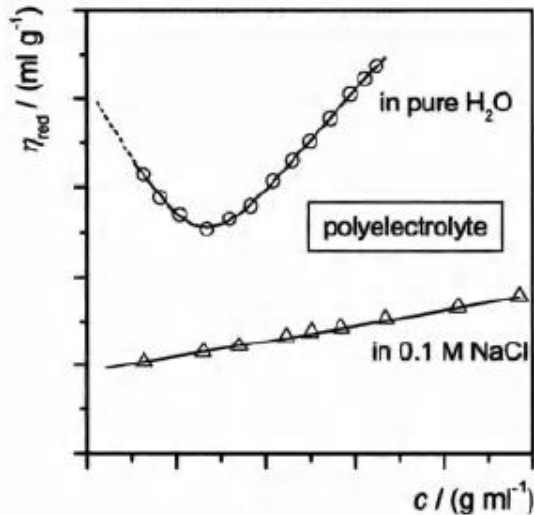


Figure 10.1 The measured radius of gyration for poly(methacrylic acid) obtained from light scattering as a function of the degree of acid dissociation produced by titration with base. The chain expands and reaches a limiting expansion. (From Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley and Sons, New York, 1961. With permission.)

Soluzioni di **polielettroliti non completamente rigidi** hanno un comportamento che si discosta dall'equazione di Debye-Huckel e dipende dalla “**densità di carica**” (Ze/L : numero Z di cariche e disposte su un polimero di lunghezza L) e dalla **concentrazione di sale aggiunto**.



Questo comportamento non è osservato per soluzioni di polielettroliti **in presenza di sale aggiunto** (a concentrazione $C_s > 10^{-3}$):

Ad **alte concentrazioni** di polielettrolita in soluzione acquosa (senza sali aggiunti) la concentrazione dei controioni all'interno del coil polimerico è maggiore di quella esterna. L'effetto osmotico del solvente verso l'interno del coil fa espandere (rigonfiare) il coil stesso ed aumentare la viscosità all'aumentare della concentrazione del polimero.

A **basse concentrazioni** di polimero, il polielettrolita maggiormente dissociato, causando una maggiore espansione delle catene dovuta alle forze di repulsione coulombiane.

Entrambi questi effetti di espansione vengono compensati all'aumentare della forza ionica (effetto schermante dei sali)

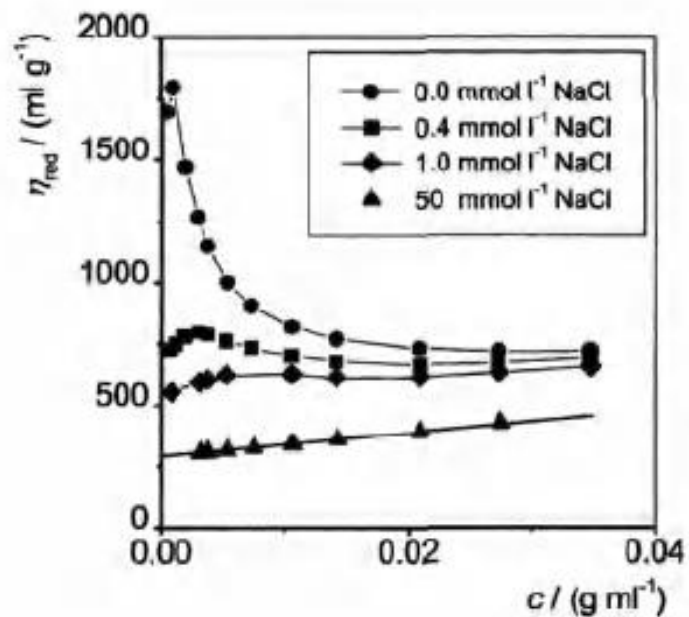


Fig. 5.18. Reduced viscosity η_{red} as a function of the concentration c for sodium pectinate in aqueous solution and different sodium chloride concentrations at $T=27^\circ\text{C}$, data from [99]

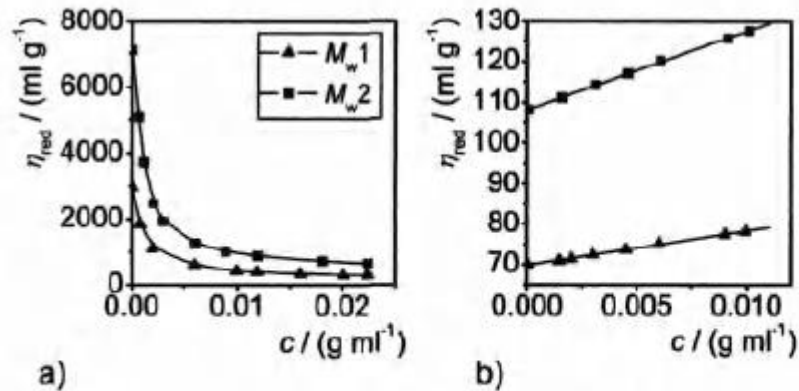
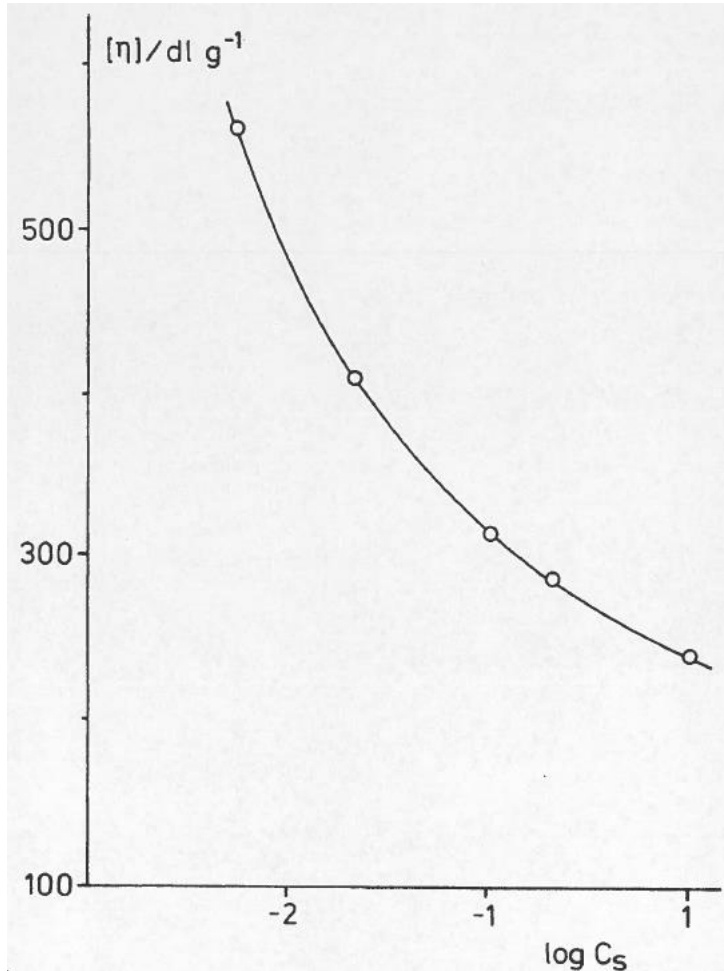


Fig. 5.17a, b. Reduced viscosity η_{red} as a function of the concentration c for the polyelectrolyte poly(vinylimidazolium iodide): **a** in aqueous solution; **b** in 0.05 mol/l potassium iodide solution at 30 °C. Two samples with different molar mass $M_w 1 < M_w 2$ are shown, data from [62, 98]

Anche in questo caso, la viscosità ridotta aumenta con la diluizione a causa della crescente dissociazione dei gruppi ionici.

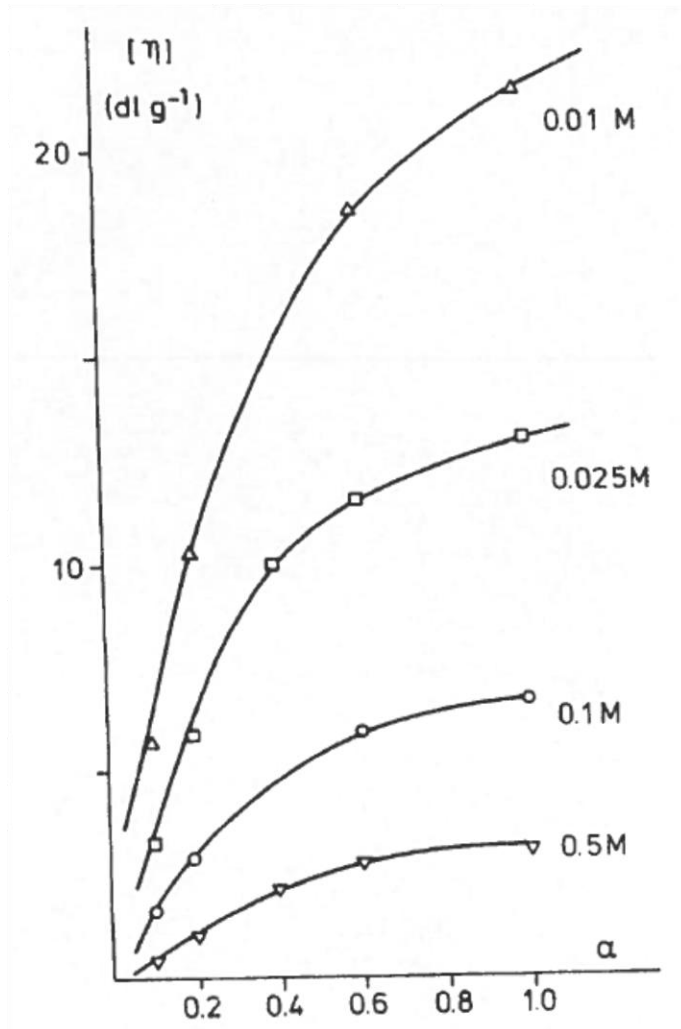
In presenza di sali aggiuntivi (ioduro di potassio 0,05 mol/L) il polielettrolita si comporta come un polimero neutro e con un'estrapolazione della viscosità ridotta per $c \rightarrow 0$ si ottiene la viscosità intrinseca $[\eta]$.

Questo **effetto di contrazione del volume** della macromolecola in **funzione della concentrazione di sale aggiunto** è visto molto efficacemente nel caso del DNA.



Viscosità intrinseca del DNA
($L \approx 7 \times 10^4$ nm, $M \approx 10^8$ g/mol) in
funzione della conc. di NaCl
aggiunto.

Per **polielettroliti «deboli»**, in presenza di sale aggiunto, la viscosità intrinseca dipende dalla densità di carica. Più alta è questa e più alta è la viscosità intrinseca.



- aumentando la densità di carica **a C_s costante** aumentano le dimensioni del gomitolo macromolecolare;
- **a densità di carica costante**, aumentando la C_s diminuiscono le dimensioni del gomitolo

Viscosità intrinseca dell'acido poliacrilico in funzione del grado di dissociazione, a diverse concentrazioni di sale (NaCl) aggiunto.

$$\alpha = \frac{C_{A^-}}{C_{AH} + C_{A^-}}$$

Equilibrio di dissociazione di un poliacido debole

Consideriamo l'equilibrio di un acido debole monomerico:



La **costante di dissociazione «apparente»** in funzione del **grado di dissociazione α** è data dall'equazione di Henderson-Hasselbalch:

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

$$\alpha = \frac{C_{A^-}}{C_{AH} + C_{A^-}}$$

La **costante di dissociazione** definita in questo modo non corrisponde alla costante termodinamica poiché contiene una definizione non termodinamica dell'**attività di H^+** e di **AH e A^-** .

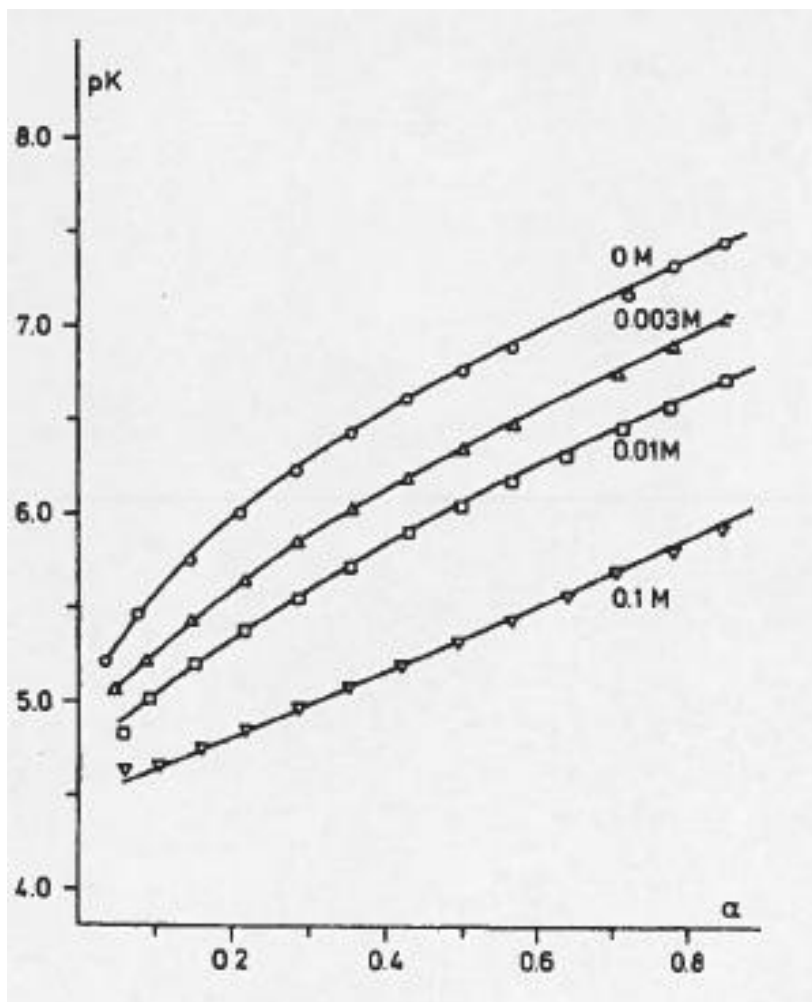
Con questa definizione il valore di ***K*** può essere trovato sperimentalmente (es. con un elettrodo a vetro) attraverso una titolazione.

Si verifica facilmente che ***in un intervallo ampio di α attorno 0,5 il pH rimane costante*** (effetto tampone) ed ***il valore di pK varia poco sia con α che con la forza ionica.***

Al contrario per un **poliacido debole**, es. acido poliacrilico (PAA):



il valore di pK varia sensibilmente con α e dipende dalla concentrazione del sale aggiunto, crescendo quando C_s tende a zero, come dimostrato dalla figura seguente.

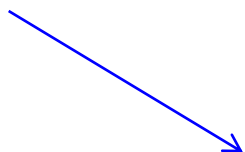


Variazione della costante di dissociazione apparente K dell'acido poliacrilico in funzione del grado di dissociazione ed a diversi valori di C_s .

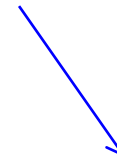
L'aumento di **pK** in funzione di **α** , anche di diversi ordini di grandezza al **diminuire di C_s** , si spiega con l'aumento di cariche elettriche sul polimero al procedere della titolazione.

In presenza di cariche sul polimero, la dissociazione di un ulteriore atomo di **H** richiede un lavoro addizionale contro il potenziale elettrico dato dalle cariche già formate sul polimero. **Effetto non presente in una specie monomerica.**

La forma della curva di **pK vs α** dipende dalla densità di carica presente sul polimero che dipende a sua volta dal grado di dissociazione, ma anche da altri parametri come la conformazione della catena polimerica che può essere **statistica o definita**, come avviene in una **struttura elicoidale**.

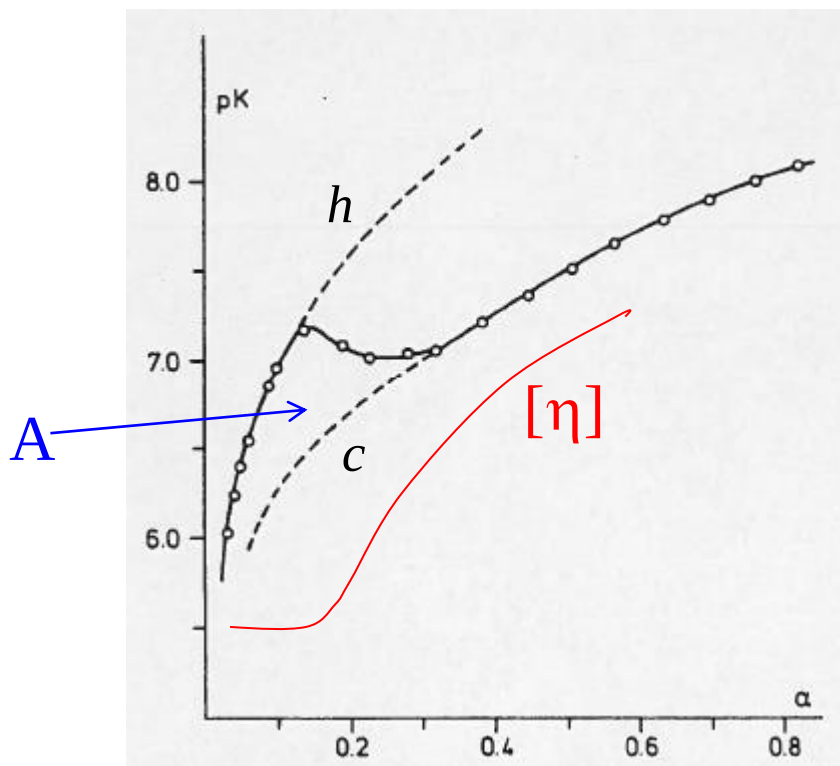


Polimero flessibile



Polimero rigido
Struttura elicoidale

Una **variazione conformazionale** da una struttura statistica ad una elicoidale, o viceversa, può avvenire anche nel corso della titolazione variando così la densità di carica anche a parità di grado di dissociazione. Di conseguenza **cambia la forma della curva di pK vs α** .



Variazione di **K** con il grado di dissociazione per l'acido poligluttammico che mostra una transizione conformazionale nell'intervallo di α tra 0,15 e 0,30.

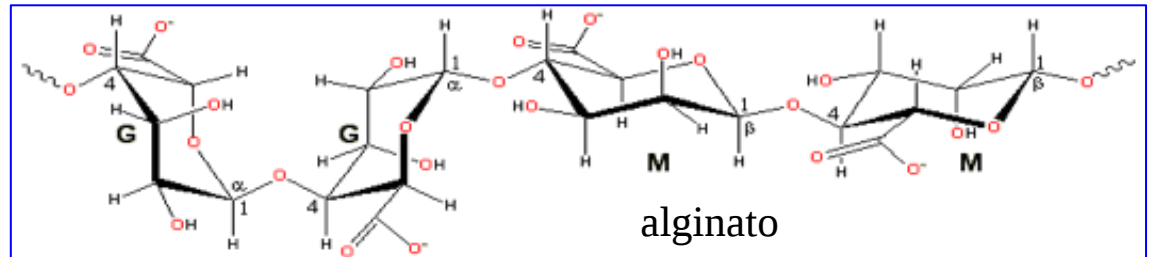
A
↓

$$\Delta G^0_{h \rightarrow c} = -2.303 RT \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} (pK - pK_c) d\alpha$$

Parametri di rigidità (stiffness) di un biopolimero (polielettrolita) (Modello di Smidsrod and Haug, 1971)

Alginates of Different Molecular Weights (M_w)

Sample No.	$M_w \times 10^{-5}$
1	27.0
2	16.5
3	15.5
4	9.7
5	6.5
6	4.7
7	2.95
8	2.48
9	1.44
10	1.12
11	0.15*



* Guluronic acid-rich fragment. The error in S is, as indicated, rather high because of the low intrinsic viscosities of this sample.

STIFFNESS OF THE MOLECULAR CHAIN

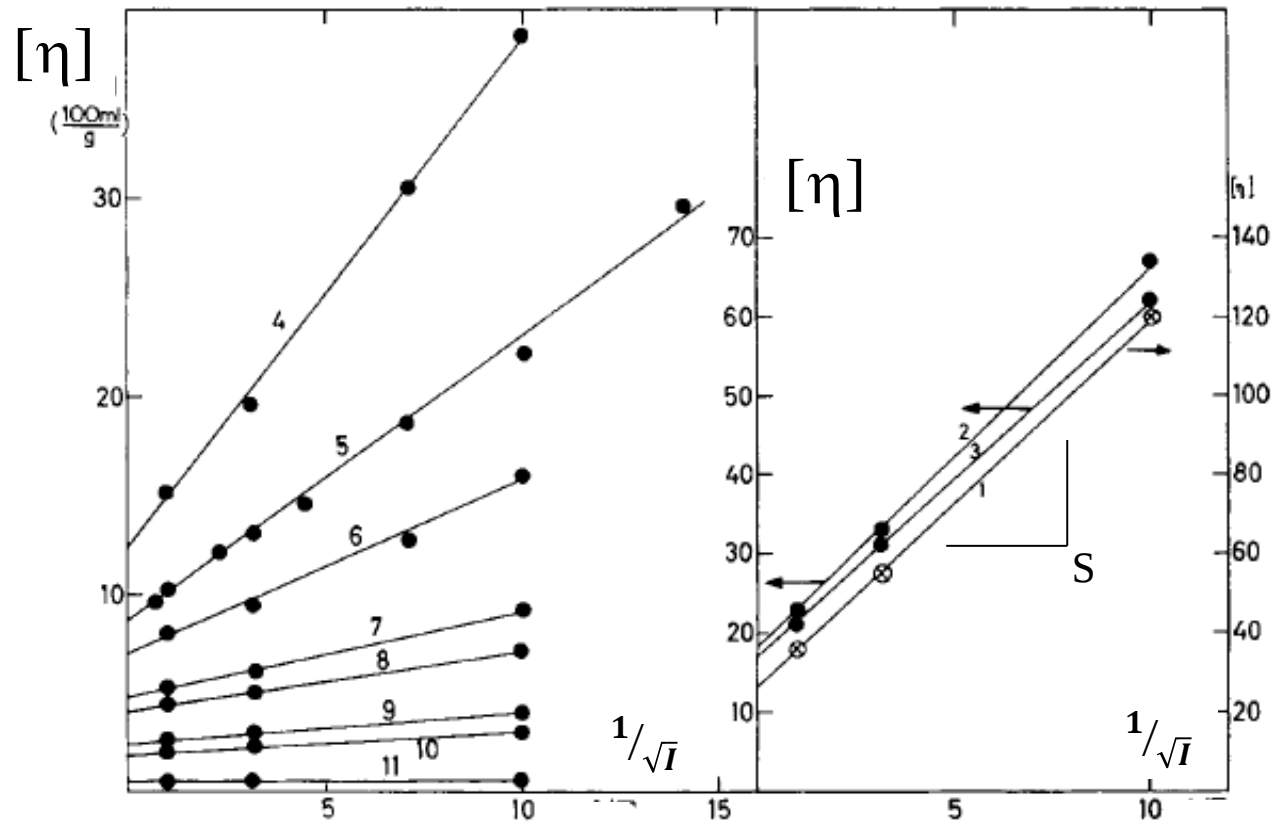
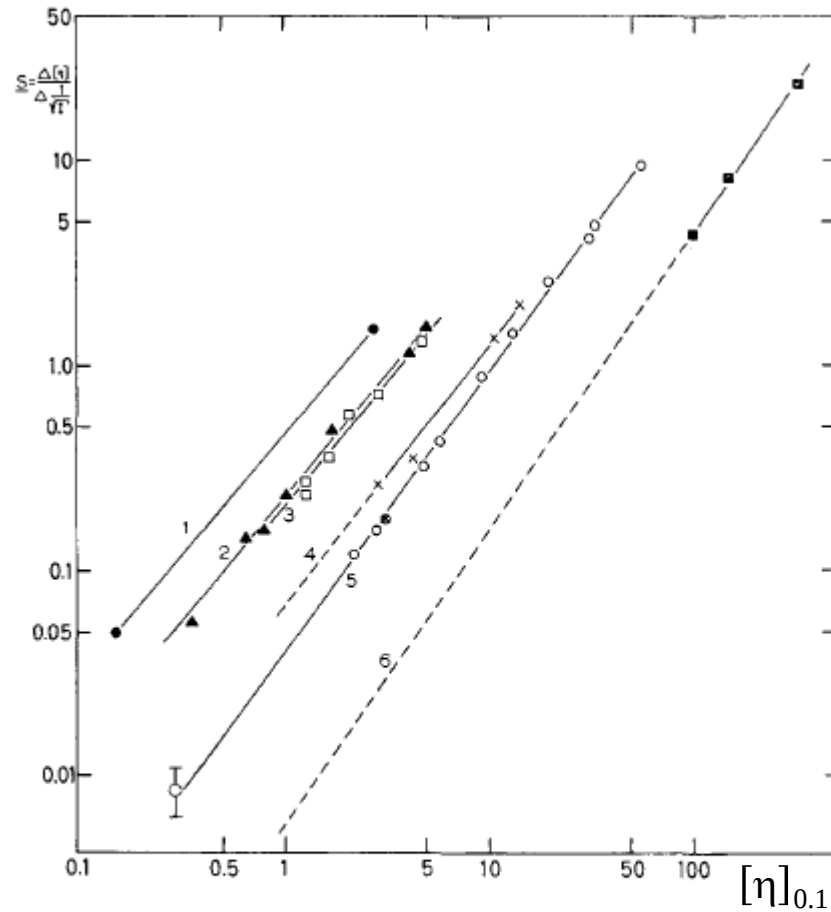


Fig. 1. The intrinsic viscosity of alginate, plotted against the reciprocal of the square root of the ionic strength. The numbers represent the samples given in Table I.

TABLE I
Dependence Upon Ionic Strength (I) of the Intrinsic Viscosity, $[\eta]$, of Alginates of
Different Molecular Weights (M_w)

Sample No.	$M_w \times 10^{-5}$	$[\eta]_{0.1}$	$S = \Delta[\eta] / \Delta\left(\frac{1}{\sqrt{I}}\right)$
1	27.0	55	9.3
2	16.5	33	4.8
3	15.5	31	4.18
4	9.7	19.5	2.56
5	6.5	13.0	1.44
6	4.7	9.4	0.88
7	2.95	5.9	0.42
8	2.48	4.95	0.32
9	1.44	2.88	0.165
10	1.12	2.25	0.120
11	0.15*	0.30	0.008 $\pm$ 0.0025

* Guluronic acid-rich fragment. The error in S is, as indicated, rather high because of the low intrinsic viscosities of this sample.



$$S = B([\mu]_{0.1})^v$$

$$\log S = \log B + v \log([\eta]_{0.1})$$

3. The ionic strength dependence of $[\eta]$ plotted against the intrinsic viscosity in 0.1 M sodium chloride solution.

- Curve 1. Polyphosphate.
- ▲ Curve 2. Polyacrylate.
- Curve 3. Carboxymethyl amylose, degree of substitution 0.8.
- × Curve 4. Carboxymethyl cellulose, degree of substitution 1.03.
- Curve 5. Alginate.
- Curve 6. Double-stranded DNA.
- ⊗ Acetylated alginate.

$$[\eta] = A + S \underline{k}^{-1} \approx A + S (\sqrt{I})^{-1}$$

$$B = \frac{S}{([\eta]_{0.1})^\nu} \quad ; \quad \nu = 1.2 - 1.4$$

Polymer	B
Polyphosphate	0.44
Dextran sulphate	0.23
Hyaluronic acid , poliacrilato	0.065
Alginate (mannuronic rich)	0.040
<u>M1, M2</u>	0.036
Alginate (guluronic rich)	0.031
DNA	0.0055
Xanthan	0.0053

B
 0,20
 0.065

Carbossimetilamilosio
 Carbossimetilcellulosa

Table 4. Stiffness parameters (B) of different model polymers.

Teoria delle soluzioni di elettroliti:

Legge limite di Debye-Huckel (ioni puntiformi in soluzione diluita)

Secondo questo modello, ciascuno ione è circondato da un'atmosfera ionica con carica opposta a quella dello ione centrale.

In una soluzione infinitamente diluita, nella quale gli ioni sono così tanto lontani che le forze di interazione non possono operare tra loro, non si forma alcuna nuvola ionica e la soluzione elettrolitica si comporta come un sistema di gas ideale.

Eq. di Poisson:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho_e}{\epsilon_r \epsilon_0},$$

$$\left. \begin{aligned} \kappa^2 &= \sum_i \frac{z_i^2 q^2 n_i^0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_{\text{B}} T} = \frac{2 I q^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_{\text{B}} T}, \\ I &= \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i^0. \end{aligned} \right\}$$

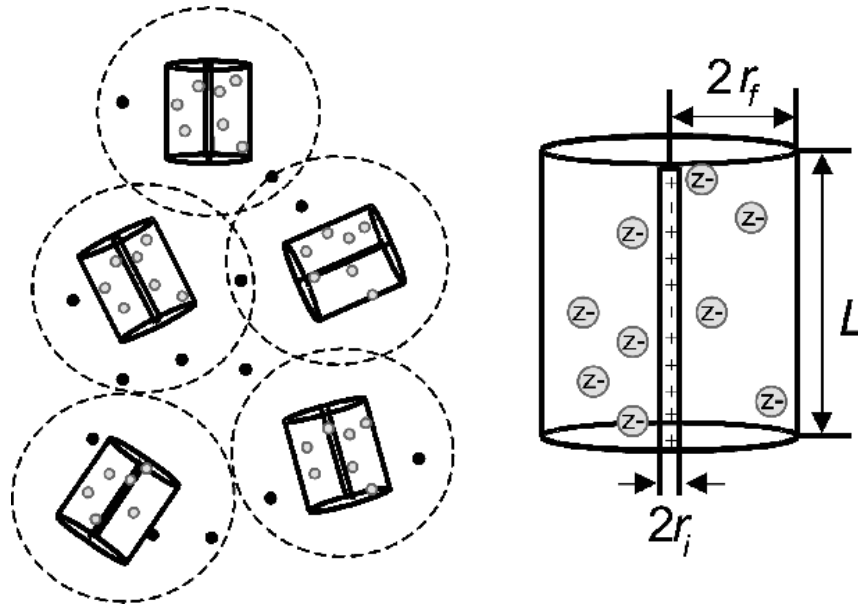
$$\log \gamma_{\pm} = -A \left| Z_{+} Z_{-} \right| \sqrt{I}$$

Teoria delle soluzioni di polielettroliti (asimmetria di carica, cariche molto vicine sulla catena)

Quando le cariche sono vicine lungo la catena non sussistono le condizioni di linearizzazione dell'equazione di Poisson-Boltzmann

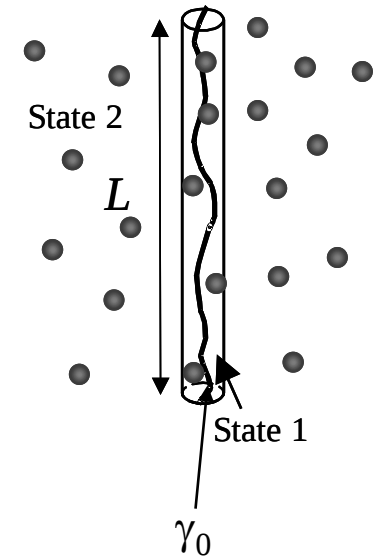
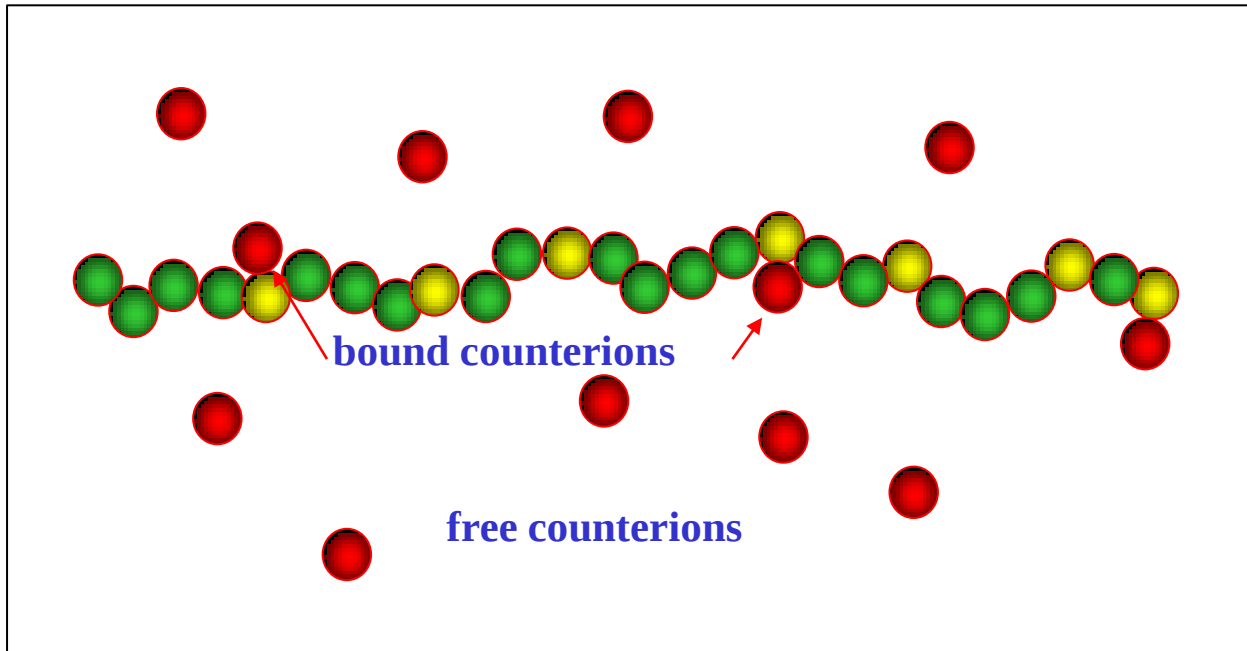
Modelli

- a simmetria sferica
- a simmetria cilindrica (Alfrey-Berg-Morawetz, 1951)



Teoria delle soluzioni di polielettroliti

Teoria della Condensazione dei Contro-ioni di Manning (1969)



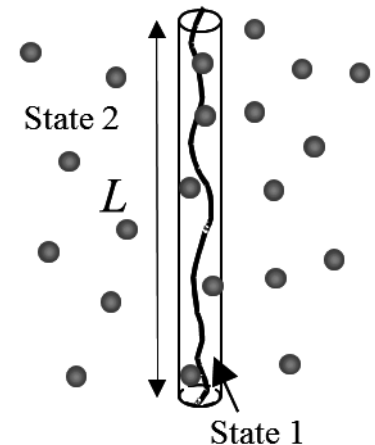
Assunzioni del modello di Manning

1. La catena è una distribuzione lineare di cariche unitarie q separate da una distanza b ;
2. b è definito come la distanza media delle proiezioni delle cariche sull'asse del polielettrolita:
 $b=L/v$ con L la lunghezza dell'asse della catena su cui si trovano v cariche fisse (di solito $v>20-50$);
3. Le interazione tra poliioni sono trascurate (diluizione infinita);
4. La cost dielettrica è quella del solvente puro;
5. Il ΔG_{el} è dato dalla somma di potenziali coulombiani schermati (di Debye –Hückel) tra le cariche $(i-j)$ ad una distanza $(i-j)b$:

$$(q^2_{eff}/\epsilon) [(i-j)b^{-1}] \exp[-k(i-j)b]$$



Le interazioni dei polielettroliti con ioni mobili sono principalmente dipendenti dalla densità di carica totale lungo la catena.



$$\xi = \frac{l_B}{b}$$

$$l_B = \frac{q^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0 kT)}$$

Densità lineare di carica ridotta

Distanza di Bjerrum

(es. $l_B(\text{acqua}) = 7.135 \text{ \AA}$)

La lunghezza di Bjerrum e' una misura di quanto "pesa" l'interazione elettrostatica rispetto all'agitazione termica . Per distanze inferiori a l_B prevale l'energia elettrostatica, per distanze maggiori quella termica.

È la distanza alla quale l'energia coulombiana tra due cariche unitarie vale kT . Indica su quale scala di distanze il potenziale coulombiano viene sensibilmente attenuato dallo screening degli ioni

$$\frac{G_{el}}{RT} = - n_p \xi (q_{eff}/q)^2 \cdot \ln[1 - \exp(-\underline{k}b)]$$

per $\xi < 1$ ($b > l_B$)

$$\frac{q_{eff}}{q} = 1$$

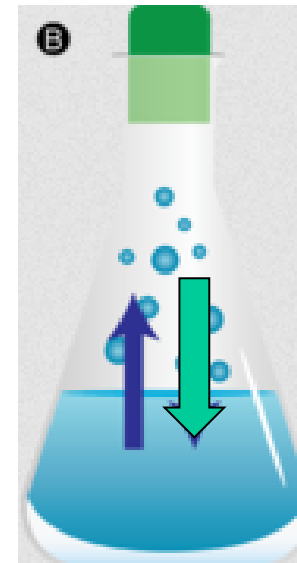
All'aumentare del numero di gruppi carichi (e contro ioni nella soluzione), la concentrazione dei contro ioni **liberi** è mantenuta costante e solo il numero di quelli legati è aumentato .

Questo fenomeno è visto come una sorta di «**condensazione**».

Analogia con la condensazione del vapore in equilibrio con il suo liquido.

All'aumentare della concentrazione nella fase gassosa, ad un certo valore critico, avviene la condensazione di un certo numero di molecole gassose mantenendo costante la pressione (e quindi il numero di molecole) in questa fase

In analogia alla condensazione gas-liquido, la concentrazione dei contro ioni al di sopra del valore critico della densità di carica corrisponde alla tensione di vapore saturo che coesiste con il liquido.



I contro ioni nel volume dei macroioni corrispondono alle molecole nella fase liquida.

La condensazione ionica dei contro ioni è un fenomeno caratteristico dei polielettroliti.

per $\xi > 1$

condensazione di $n_p r$ controioni sul polimero per ridurre la carica netta relativa su ogni elemento di polimero al valore

$$q_{\text{eff}}/q = 1/\xi$$

In modo da portare il valore della densità lineare di carica *apparente* dal suo valore *strutturale*, ξ , al valore $\xi_{\text{app}} = 1$.

Ciò avviene fisicamente mediante la «condensazione» di un numero $n_p r$ di controioni con
 $r = 1 - 1/\xi$
dalla soluzione sul polielettrolita.

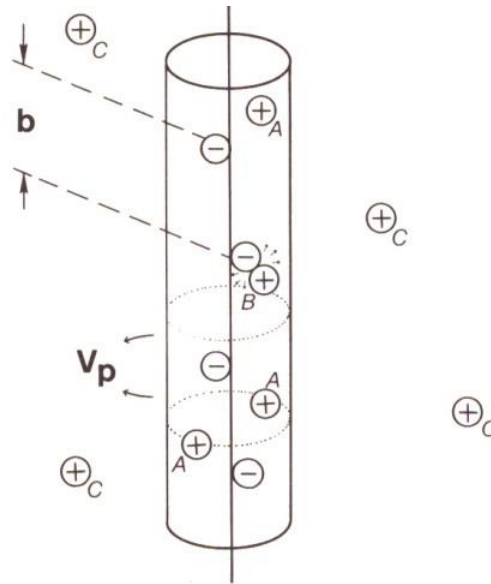
Gli ioni mobili «non-condensati» sono trattati mediante la Debye-Hückel.
L'energia libera elettrostatica ridotta (per mole di carica) risulta essere:

$$\overline{g^{el}} = \frac{G^{el}}{RTn_p} = -\xi^i \ln[1 - \exp(-k_i \mathbf{b})]$$

$$\text{Per } \xi \leq 1, \quad i=1, \quad k_i^2 = 4\pi l_B N 10^{-3} (2C_s + C_p)$$

$$\text{Per } \xi \geq 1, \quad i=-1, \quad k_i^2 = 4\pi l_B N 10^{-3} (2C_s + \xi^{-1} C_p)$$

Essendo $r=1-1/\xi$ la frazione di controioni condensati dipende solo dal valore strutturale ξ



$$G_{\text{ion}} = G_{\text{el}} + G_{\text{mix}} + G_{\text{osm}}$$

$$V_p = 8\pi e N (\xi - 1) b^3$$

Fig. 4.2.1 - Rappresentazione schematica del modello della condensazione dei controioni. Le cariche fisse si trovano ad una distanza b lungo l'asse di simmetria cilindrica del polione. V_p rappresenta il volume (per una mole di carica fissa) contenente gli ioni «condensati» (indicati con A e B). Lo ione di tipo B manifesta una interazione specifica con il sito di carica negativa. Gli ioni non «condensati» (C) interagiscono con il potenziale elettrostatico del polione.

Queste relazione vengono opportunamente derivate per ottenere grandezze termodinamiche di interesse

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial(G_{ion}/RT)}{\partial C_i} \right)_{T,P, n_j}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \ln \gamma_- = -\frac{1}{2} \xi X_p (2X_s + X_p)^{-1} & \text{per } \xi \leq 1 \\ \ln \gamma_- = -\frac{1}{2} \xi^{-1} X_p (2X_s + \xi^{-1} X_p)^{-1} & \text{per } \xi \geq 1 \\ \text{con } X_p = \frac{C_p}{(C_p + C_s)} \quad X_s = \frac{C_s}{(C_p + C_s)} = 1 - X_p \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \ln \gamma_+ = -\frac{1}{2} \xi X_p (2X_s + X_p)^{-1} \quad \text{per } \xi \leq 1 \\
 \ln \gamma_+ = -\frac{1}{2} \xi^{-1} X_p (2X_s + \xi^{-1} X_p)^{-1} + \ln(X_s + \xi^{-1} X_p) \quad \text{per } \xi \geq 1 \\
 \text{sempre con} \quad X_p = \frac{c_p}{(c_p + c_s)} \quad X_s = \frac{c_s}{(c_p + c_s)} = 1 - X_p
 \end{array} \right.$$

Polyelectrolytic effects in semi-flexible carboxylate polysaccharides. Part 2*

Attilio Cesàro, Sergio Paoletti and Ranieri Urbani
Dipartimento BBCM, Università di Trieste, I-34127 Trieste, Italy

and Julio Benegas

International Centre for Theoretical Physics, Trieste and Escuela de Física,
Universidad Nacional de San Luis, 5700 San Luis, Argentina
(Received 11 February 1988; revised 22 August 1988)

$$\Delta pK_a(\alpha) \quad \leftarrow \quad \left(\frac{\partial G_{ion}}{\partial \alpha} \right)$$

$$\Delta H_{ion}(\alpha) = \left(\frac{\partial G_{ion}/T}{\partial 1/T} \right)$$

pK_a , which is given by:

for $\xi < 1$

$$\Delta pK_a(\alpha, b) = -\frac{\alpha \xi^0}{2.303} \left\{ 2 \ln(1 - e^{-Kb}) + \frac{Kb}{e^{Kb} - 1} \left[\frac{1}{2} \frac{\alpha}{(2R' + \alpha)} - 1 \right] \right\} \quad (5a)$$

and for $\xi > 1$

$$\Delta pK_a(\alpha, b) = -\frac{1}{2.303 \alpha \xi^0} \times \left\{ 2 \ln(1 - e^{-Kb}) + \frac{Kb}{e^{Kb} - 1} \times \left[\frac{1}{2} \frac{1}{(2R' \xi^0 + 1)} - 1 \right] \right\} + \frac{1}{2.303} \left\{ \left(1 - \frac{1}{\alpha \xi^0} \right) \ln \frac{\left(\alpha - \frac{1}{\xi^0} \right)}{V_p C_p (R' + \alpha)} + \frac{1}{\alpha \xi^0} \times \ln \frac{R' + \frac{1}{\xi^0}}{(R' + \alpha)(1 - V_p C_p)} + 1 - \frac{1}{\alpha \xi^0} \right\}$$

$$\Delta H^{el} = \left(\frac{\partial G^{el}/T}{\partial 1/T} \right); \quad \Delta H_{diss}^{el}(\alpha, b) = \left(\frac{\partial H^{el}}{\partial \alpha} \right)$$

for $\xi < 1$

$$\Delta H_{diss}^{el}(\alpha, b) = -RT \alpha \xi^0 \left(1 + \frac{d \ln D}{d \ln T} \right) \times \left\{ 2 \ln(1 - e^{-Kb}) + \frac{Kb}{e^{Kb} - 1} \times \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \frac{\alpha}{2R' + \alpha} - 1 \right) \times \left(3 - \frac{Kb}{e^{Kb} - 1} e^{Kb} \right) \right] \right\}$$

and for $\xi > 1$

$$\Delta H_{diss}^{el}(\alpha, b) = -RT \frac{1}{\alpha \xi^0} \left(1 + \frac{d \ln D}{d \ln T} \right) \times \left\{ 2 \ln(1 - e^{-Kb}) + \frac{Kb}{e^{Kb} - 1} \times \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2R' \xi^0 + 1} - 1 \right) \times \left(3 - \frac{Kb}{e^{Kb} - 1} e^{Kb} \right) \right] \right\}$$

$$\left(\frac{\partial G_{ion}}{\partial \alpha}\right) \longrightarrow \Delta pK_a(\alpha)$$

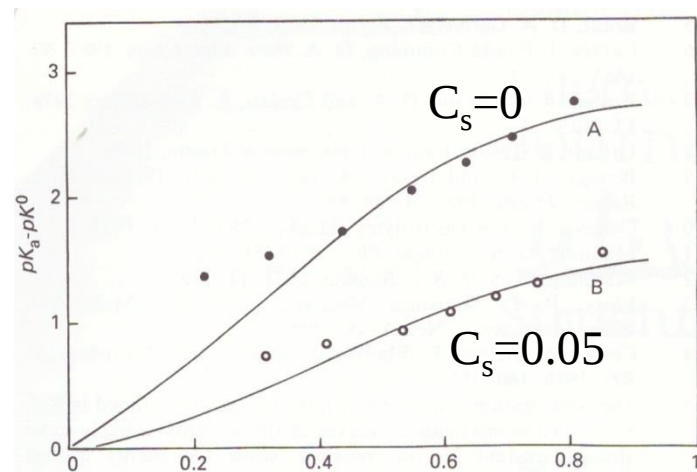


Figure 5 Experimental and calculated pK_a data as a function of α for a carboxylic derivative of amylose bearing an average of 0.4 charge per monomeric unit (sample A-2, Ref. 14). Other conditions: $T = 298.15$ K; polymer concentration, $C_p = 0.004$ equiv./l; salt concentration, $C_s = 0$ (data points and curve A), $C_s = 0.05$ (data points and curve B)

$$\Delta H_{ion}(\alpha) = \left(\frac{\partial G_{ion}/T}{\partial 1/T}\right)$$

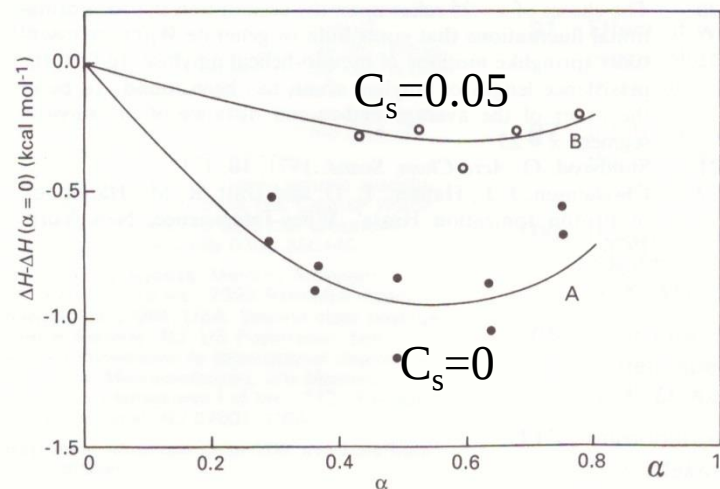


Figure 6 Experimental and calculated enthalpy of dissociation as a function of α for the same polymer and conditions of Figure 4

Tipi di viscosità e terminologia usata

Viscosità relativa $\eta_{rel} = \frac{\eta_{solu}}{\eta_{solv}}$

Viscosità specifica $\eta_{sp} = \frac{\eta_{solu.} - \eta_{solv}}{\eta_{solv}} = \eta_{rel} - 1$

Viscosità relativa $\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{C}$

La viscosità ridotta può essere espressa mediante una serie di potenza del tipo:

$$\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C} = [\eta] + a_1 C + a_2 C^2$$

$[\eta]$: Viscosità intrinseca $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$

Equazione semiempirica di Huggins: $\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$

k = costante di Huggins = $\begin{cases} 2.0 \text{ cm}^3/\text{g} & \text{sfere rigide} \\ 0.7-0.3 \text{ cm}^3/\text{g} & \text{buoni solventi} \end{cases}$

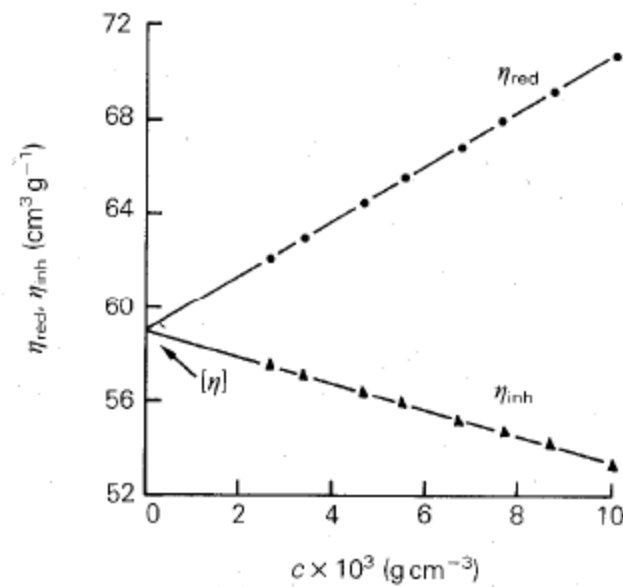
Equazione di Kraemer:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 C$$

Per le soluzioni diluite:

$$: \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} - \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)^2 C + \dots$$

$$\longrightarrow \quad \underline{k - k' = 1/2}$$



La pendenza della rappresentazione di Kraemer è più piccola di quella di Huggins



Introduce un errore minore nella valutazione di $[\eta]$