


ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ, ЗАДАЧА 3

Определение изменения энергии Гиббса при конформационном переходе полиметакриловой кислоты

- Цель работы:** Получение кривых потенциометрического титрования и зависимостей вязкости от pH для растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот. Вычисление ΔG^0 конформационного перехода полиметакриловой кислоты.
- Реактивы:** Водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот (0.05 осн. моль/л), водный раствор NaOH (0.1 М).
- Приборы и посуда:** pH-метр (фирмы Mettler Toledo, Швейцария), магнитная мешалка, весы аналитические, вискозиметр, секундомер, груша резиновая, стаканчики (50 мл, 3 шт), бюретка.

Работа выполняется на pH-метре с комбинированным электродом, объединяющим стеклянный измерительный электрод и электрод сравнения. Прибор снабжен автоматической температурной компенсацией. Результаты измерения выводятся на экран. Пульт управления имеет 4 клавиши:

- 1) клавиша со значком  – включает и выключает дисплей,
- 2) клавиша “mode” – осуществляет выбор измеряемой величины: pH, потенциал в mV или температура,
- 3) клавиша “cal” – служит для калибровки электрода (студентами не выполняется),
- 4) клавиша “read” – возвращает в режим измерения той или иной величины или при повторном нажатии фиксирует на экране последнее значение измеряемой величины.

Порядок работы на pH-метре

ПРОСЬБА АККУРАТНО ОБРАЩАТЬСЯ С ПРИБОРОМ И ОСОБЕННО С ЭЛЕКТРОДОМ !!

1. Электрод хранится в специальном контейнере с 3М KCl. Перед работой осторожно снимают контейнер с электрода и погружают электрод в

- стаканчик с дистиллированной водой, в который опущен стерженек магнитной мешалки.
2. Включают рН-метр и мешалку в электросеть на ~220В. Через несколько секунд на экране высвечивается значение рН раствора.
 3. Несколько раз промывают электрод дистиллированной водой до постоянного значения рН. Смену растворов под электродами осуществляют осторожным поворотом в сторону штатива с электродом и стаканчика с раствором. При смене растворов мешалку и дисплей отключают.
 4. Для измерения рН погружают электрод в рабочий раствор и включают дисплей и мешалку. Подождать 0.5 – 1 мин, пока установится постоянное значение рН. При снятии показаний рН мешалку лучше отключать.
 5. После окончания всех измерений несколько раз промывают электрод дистиллированной водой до рН воды. Сняв капли воды с электрода фильтровальной бумагой, осторожно погружают электрод в контейнер с 3М КСl. Отключают рН-метр и мешалку от электросети.

Методика работы

20 мл водного раствора ПАК титруют водным раствором NaOH, одновременно измеряя вязкость раствора. Отсчет величины рН производят через каждые 0.5 мл добавленной щелочи. Титруют до значения рН = 10 - 11. Вязкость измеряют для исходного раствора поликислоты и затем при разных значениях рН (с интервалом 0.5 - 1.0 рН) в процессе всего титрования. После окончания титрования тщательно промывают вискозиметр (под водопроводным краном), а электрод дистиллированной водой до рН чистой воды.

20 мл водного раствора ПМАК титруют водным раствором NaOH, одновременно измеряя вязкость раствора. Отсчет величины рН производят сначала через каждые 0.25 мл добавленной щелочи до рН = 6, затем щелочь добавляют по 0.5 мл. Титруют до значения рН = 10 - 11.

После окончания титрования тщательно промывают вискозиметр (под водопроводным краном), а электрод дистиллированной водой до рН чистой воды и измеряют время истечения растворителя – дистиллированной воды.

Форма записи результатов

Время истечения растворителя (воды): $t_0 =$

Количество добавленной щелочи, мл	рН раствора	t – время истечения раствора, сек	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{уд} = \frac{t}{t_0} - 1$

Обработка результатов

На одном графике строят две кривые потенциметрического титрования для ПМАК и ПАК, на другом графике – две зависимости удельной вязкости растворов ПМАК и ПАК от рН раствора.

Значения рК для ПМАК вычисляют по формуле: $pK = pH - \lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$, как описано в работе 1. Строят зависимость рК от α . Для экстраполяции части кривой, отвечающей титрованию неструктурированной формы поликислоты (при высоких значениях рН), на область малых α строят дополнительный график в координатах рН от $\lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$ согласно уравнению

Гендерсона-Хассельбаха: $pH = pK + n * \lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$, где рК и n – некоторые постоянные для данной концентрации полимера и ионной силы раствора.

Зависимость рН от $\lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$ для многих полиэлектролитов прямолинейна в широком интервале α . Для ПМАК эта зависимость имеет вид двух прямолинейных участков с перегибом между ними, отвечающим области конформационного перехода. Прямолинейный участок этой зависимости, соответствующий более высоким значениям рН, экстраполируют на область малых α и находят несколько значений рН (экстраполяционного) для α в пределах 0.05 – 0.30. Вычислив $pK(экс) = pH(экс) - \lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$, переносят их на график зависимости рК от α , получая таким образом полную кривую титрования в координатах рК – α для гипотетической неструктурированной формы ПМАК. Аналогично можно найти несколько точек для экстраполяции зависимости рК – α на область очень малых α для структурированной поликислоты.

Форма записи результатов

α	$\lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$	рН	рК	рН (экс)	рК (экс)

Для определения изменения энергии Гиббса при конформационном переходе ПМАК необходимо найти разность площадей, ограниченных кривыми рК от α для структурированной и неструктурированной форм поликислоты (ΔS). ΔG^0 (конф) вычисляют по формуле:
$$\Delta G^0(\text{конф}) = 2.3 * R * T * \Delta S.$$

Задание: Объяснить различие в кривых титрования и в зависимостях вязкости от рН для растворов ПМАК и ПАК. Какие взаимодействия стабилизируют вторичную структуру макромолекул ПМАК?