

vlivem mezimolekulárních sil k asociacím mezi molekulami polymeru. V nepříliš koncentrovaných roztocích jsou tyto asociace jen krátkodobé, rozbíjejí se tepelným pohybem a vytvářejí se opět na jiných místech. Koncentrovanější roztoky představují spojitou, i když velmi volnou a řídkou strukturu z jednotlivých molekulárních řetězců, která nemá pevné styčné body; spoje zanikají a obnovují se. Tím představují tyto systémy přechod ke gelům.

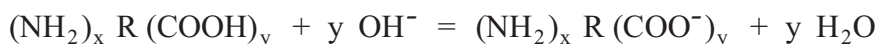
11.3 Roztoky vysokomolekulárních elektrolytů

Vysokomolekulární elektrolyty, nazývané **polyelektrolyty**, jsou podle povahy skupin schopných disociace rozdělovány na

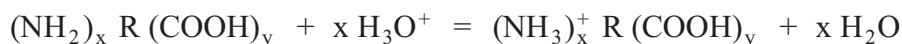
- polyelektrolyty obsahující **kyselé** skupiny např. $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$,
- polyelektrolyty **bazické**, obsahující jen zásadité skupiny, např. $-\text{NH}_3^+$ (jsou málo četné),
- **amfoterní** polyelektrolyty, které obsahují v postranních řetězcích jak zásadité, tak kyselé skupiny (např. bílkoviny).

Zatímco silně kyselé skupiny disociují prakticky úplně, jsou slabě kyselé a slabě zásadité skupiny disociovány pouze do určitého stupně. Poměry v téže molekule jsou však složité, neboť dvě stejné skupiny v jedné molekule mohou mít různou hodnotu disociační konstanty, má-li jejich nejbližší okolí v řetězci různou chemickou strukturu (např. náleží-li ke dvěma různým zbytkům v molekule bílkoviny); kromě toho, nejsou-li dvě skupiny v téže molekule dostatečně vzdáleny, mohou navzájem ovlivňovat velikost svých disociačních konstant.

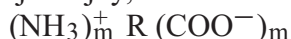
U **amfoterních makromolekul** (např. bílkovin) jsou při *vysokých* pH disociovány jen kyselé skupiny; slabě zásadité skupiny nedisociují a makromolekula je nabitá záporně. Příkladem amfoterních makromolekul mohou být bílkoviny:



Naopak při *nízkých* pH disociují jen zásadité skupiny a náboj makromolekuly je tedy kladný:



Při *středních* hodnotách pH disociují částečně jak kyselé tak zásadité skupiny a vznikají **obojetné ionty (amfionty)** s kladnými i zápornými náboji v jedné makromolekule. V tzv. **izoelektrickém bodě*** je počet kladných i záporných nábojů stejný, takže celkový náboj makromolekuly je nulový:



Chování makromolekul, které v roztoku elektrolyticky disociují, je ovlivněno kromě mezimolekulárních disperzních sil i silami elektrostatickými. Neobsahuje-li roztok žádný jiný elektrolyt kromě vysokomolekulárního, je vliv elektrostatických sil mimořádně velký; podstatně se však zeslabuje přidávkou i malých množství nízkomolekulárního elektrolytu.

Lineární makromolekula, která obsahuje pouze **náboje stejného znaménka**, se jen velmi málo svinuje v klubko a ve zředěných roztocích existuje spíše ve formě **nataženého řetězce** (obr. 11-2a). To je způsobeno velkými odpudivými silami mezi souhlasně nabitými skupinami, jejichž vliv do značné míry překonává kinetickou elasticitu makromolekulární látky. Tvar nabitě makromolekuly je ovšem ovlivněn i malými opačně nabitými ionty, současně přítomnými v roztoku. Ty vytvářejí kolem elektrických nábojů makromolekuly iontovou atmosféru opačného náboje, která zeslabuje odpudivé účinky elektrostatických sil. Je-li do roztoku přidán nízkomolekulární elektrolyt, stoupá iontová síla roztoku, iontová atmosféra kolem nabitých skupin se stlačuje a může se více uplatnit

* Izelektrický bod amfolytu je definován jako pH, v němž amfolyt nevykazuje elektroforetickou pohyblivost. Pro výpočet pH izelektrického bodu platí

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \left(\log \left(\sum_j K_{zj} \right) - \log K_v - \log \left(\sum_i K_{ki} \right) \right)$$

kde K_v je disociační konstanta vody, K_{ki} disociační konstanty kyselých skupin, K_{zj} disociační konstanty zásaditých skupin. Protože kyselost karboxylových skupin převažuje nad zásaditostí aminoskupin, bývá pH menší než 7. Ke stanovení izelektrického bodu se využívá měření elektroforézy.