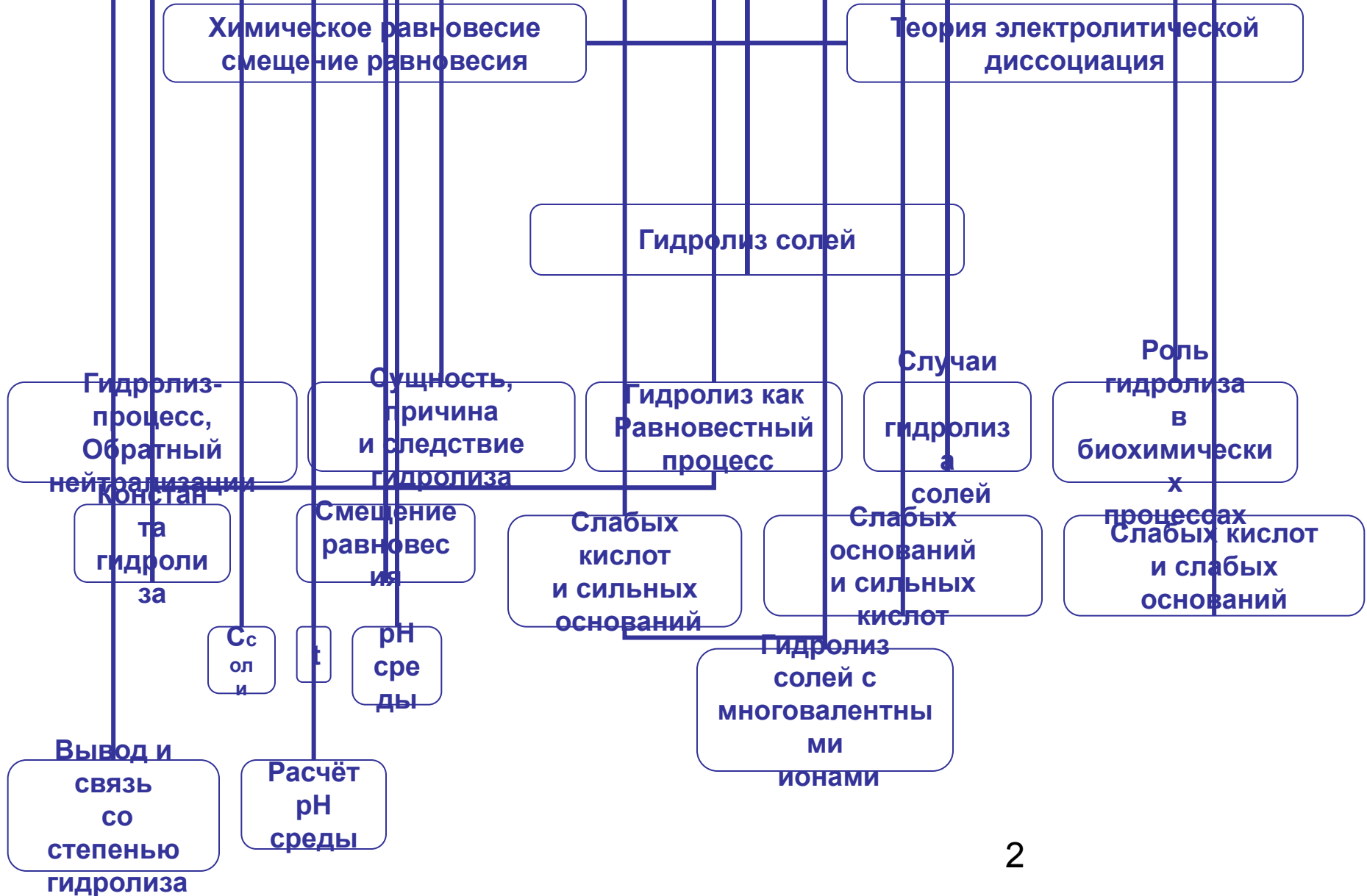




*Кафедра общей и медицинской химии*

# "Гидролиз"

# Граф структуры



**Гидролиз** солей - процесс взаимодействия ионов соли с составными частями воды ( $H^+$  и  $OH^-$ ).

**Причина**-образование малодиссоциированных соединений (слабых электролитов)

**Следствие** – сдвиг равновесия диссоциации (ионизации) воды, который сопровождается изменением кислотности среды вследствие накопления  $H^+$  или  $OH^-$  ионов.

## Гидролиз – процесс:

- ✓ обратимый (  $\leftrightarrow$  )
- ✓ ступенчатый
- ✓ эндотермический (-Q), так как обратен реакции нейтрализации.

**Гидролиз** идет по слабому компоненту соли!

**Кислотность** определяет сильный компонент!

Количественно гидролиз характеризуется константой гидролиза  $K_r$  и степенью гидролиза  $h$ .



## К сильным электролитам относятся:

1. Кислоты -  $\text{HCl}$  ,  $\text{HBr}$  ,  $\text{HI}$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ,  $\text{HNO}_3$  ,  $\text{HClO}_4$  ,  $\text{HClO}_3$  ,  $\text{HMnO}_4$  ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2. Щелочи: I группа -  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$   
 II группа -  $\text{Ca(OH)}_2$  ,  $\text{Sr(OH)}_2$  ,  $\text{Ba(OH)}_2$
3. Все растворимые соли (см. таблицу растворимости)

## Определить кислотность среды (pH) следующих растворов:



- 1)  $\text{BaCl}_2$ ,
- 4)  $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ ,
- 7)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,
- 10)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,
- 13)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,
- 16)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,
- 19)  $\text{Na}_2\text{S}$ ,
- 22)  $\text{Na}_2\text{S}$ ,
- 25)  $\text{NaNO}_2$ ,
- 28)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,
- 31)  $\text{NaNO}_3$ ,
- 34)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,

- 2)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,
- 5)  $\text{CaI}_2$ ,
- 8)  $\text{KNO}_2$ ,
- 11)  $\text{RbNO}_3$ ,
- 14)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,
- 17)  $\text{BaCl}_2$ ,
- 20)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,
- 23)  $\text{KNO}_3$ ,
- 26)  $\text{KCH}_3\text{COO}$ ,
- 29)  $\text{MgBr}_2$ ,
- 32)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,
- 35)  $\text{FeSO}_4$ ,

- 3)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,
- 6)  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,
- 9)  $\text{CsCl}$ ,
- 12)  $\text{KHCOO}$ ,
- 15)  $\text{CuCl}_2$ ,
- 18)  $\text{NaHCO}_3$ ,
- 21)  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,
- 24)  $\text{SrCl}_2$ ,
- 27)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,
- 30)  $\text{CsNO}_2$ ,
- 33)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,
- 36)  $\text{NaHSO}_3$

## Варианты гидролиза:

1. Соль образована одноосновной слабой кислотой и однокислотным сильным основанием ( $\text{NaCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaNO}_2\dots$ ) – среда щелочная



## Константа гидролиза $K_g$

$$K_p = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Так как  $[\text{H}_2\text{O}]$  практически постоянна,

$$K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad 7$$

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Домножим числитель и знаменатель на  $[\text{H}^+]$ :

$$K_r = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(к)}}$$

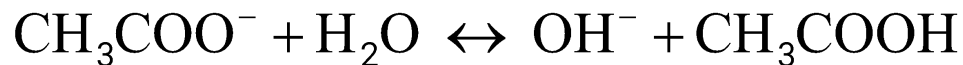
$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}} \text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$K_r = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Значение  $K_r$  показывает, что в момент равновесия произведение концентраций исходных веществ примерно в миллиард раз больше, чем продуктов реакции, что говорит об относительно небольшой степени протекания гидролиза.



## Вывод степени гидролиза h



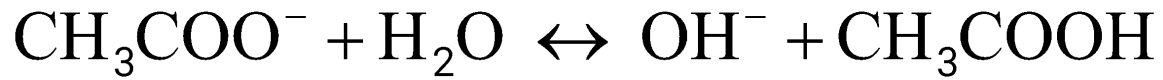
$$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c} \quad (1) \qquad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д(к)}}} \quad (2)$$

Приравнивая формулы (1) и (2), получим:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д(к)}}} \quad (3)$$



$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_c}; \quad h = \frac{[\text{OH}^-]}{C_c} \rightarrow [\text{OH}^-] = C_c \cdot h$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д(к)}}} \quad (3)$$

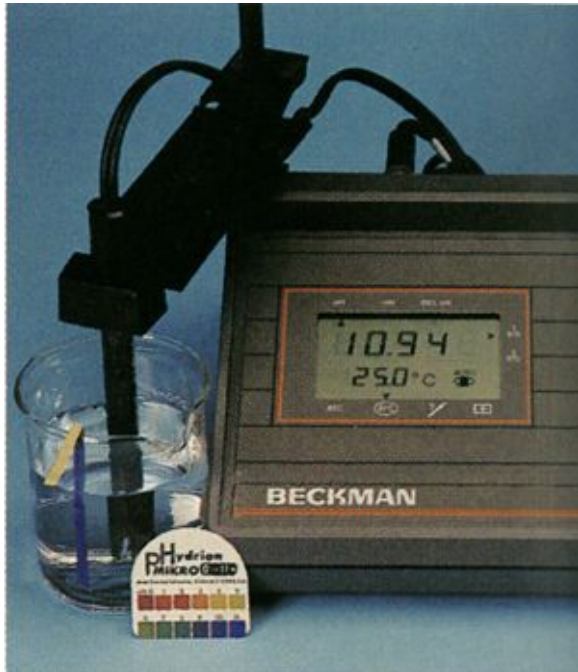
**Подставим**  $[\text{OH}^-] = C_c \cdot h$  **в уравнение (3)**

$$\frac{C_c^2 \cdot h^2}{C_c} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д(к)}}} \rightarrow h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_c \cdot K_{\text{Д(к)}}}}$$

## Вывод формулы для расчёта pH

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д(к)}}} \quad (3)$$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  ( pH > 7 )



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_c}{K_{\text{Дк}}}}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg C_c + \frac{1}{2} \lg K_{\text{Дк}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Дк}} + \frac{1}{2} \lg C_c$$

2. Соль образована одноосновной сильной кислотой и однокислотным слабым основанием ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ...) – среда кислая

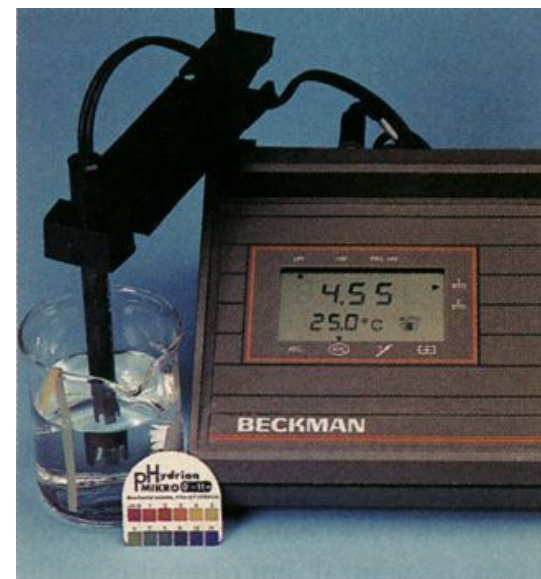
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_c$$

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д осн}}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_c \cdot K_{\text{осн}}}};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_c}{K_{\text{осн}}}}$$

$\text{NH}_4\text{Cl}$  pH < 7



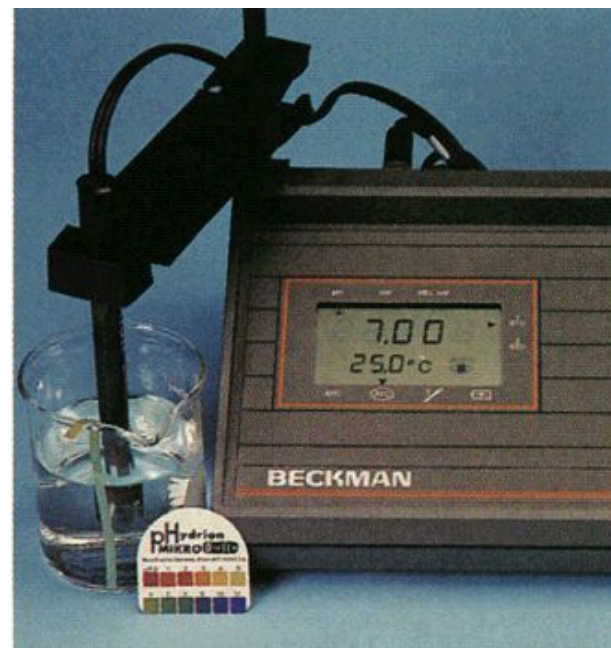
3. Соль образована слабым однокислотным основанием и слабой одноосновной кислотой ( $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ...) – среда  $\approx$  нейтральная pH не зависит от концентрации соли, гидролиз проходит достаточно глубоко

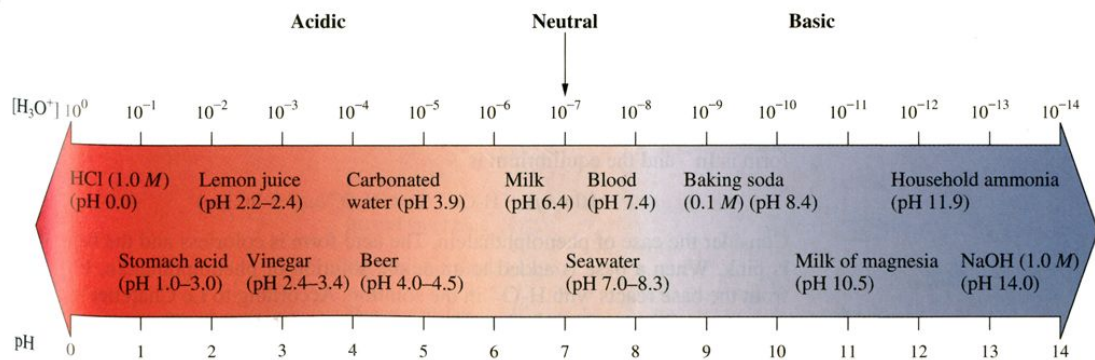
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к}} \cdot K_{\text{осн}}}}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{к}}}{K_{\text{осн}}}}$$

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} \approx 0,9$$

$\text{CH}_3\text{COONH}_4^+$  ( pH  $\approx$  7 )





1. Соль образована одноосновной слабой кислотой и однокислотным сильным основанием ( $\text{NaCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaNO}_2\dots$ ) – среда щелочная

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{ок}} + \frac{1}{2} \lg C_c$$

2. Соль образована одноосновной сильной кислотой и однокислотным слабым основанием ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3\dots$ ) – среда кислая

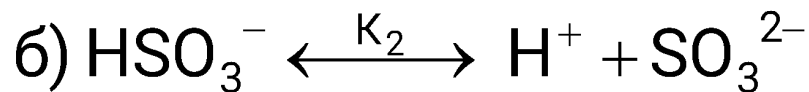
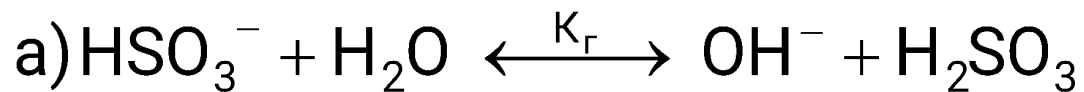
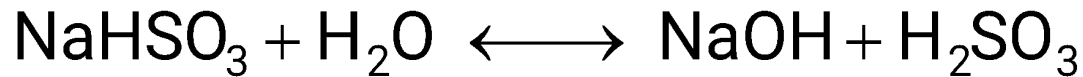
$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_c$$

3. Соль образована слабым однокислотным основанием и слабой одноосновной кислотой. pH не зависит от концентрации соли, - среда  $\approx$  нейтральная

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{к}} - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}}$$

## Гидролиз кислых солей

Параллельно с гидролизом в растворах кислых солей протекает диссоциация кислотного остатка, поэтому при оценке значения pH необходимо сравнить константы гидролиза ( $K_{\Gamma}$ ) и диссоциации кислоты по второй ступени ( $K_2$ ):



В данном случае

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1(\text{H}_2\text{SO}_3)}} = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = 6,3 \cdot 10^{-13}$$

намного меньше, чем

$$K_{2(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

следовательно, среда будет слабокислой.

**Расчет степени гидролиза концентрации ионов водорода и рН среды для кислых солей**

$$h = 2 \sqrt{\frac{K_{2к}}{K_{1к}}}; \quad [H^+] = \sqrt{K_{1к} \cdot K_{2к}}$$

или

$$pH = \frac{1}{2} pK_{1к} + \frac{1}{2} pK_{2к}$$

**Раствор пищевой соды  $NaHSO_3$  имеет слабокислотную среду:**

$$[H^+] = \sqrt{K_{1к} \cdot K_{2к}} = \sqrt{1.7 \cdot 10^{-2} \cdot 6.2 \cdot 10^{-8}} = 3.25 \cdot 10^{-5}$$
$$pH = 4.49$$

**Раствор пищевой соды  $NaHCO_3$  имеет слабощелочную среду и используется в медицине для предотвращения ацидозов**

$$[H^+] = \sqrt{K_{1к} \cdot K_{2к}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.8 \cdot 10^{-11}} = 4.65 \cdot 10^{-9}$$
$$pH = 8.33$$



Растворы кислых солей фосфорной кислоты  
имеют различный характер среды:

**$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – кислая**

$$[H^+] = \sqrt{K_{1к} \cdot K_{2к}} = \sqrt{7.5 \cdot 10^{-3} \cdot 6.3 \cdot 10^{-8}} = 2.06 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 4.69$$

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

**$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  - щелочная**

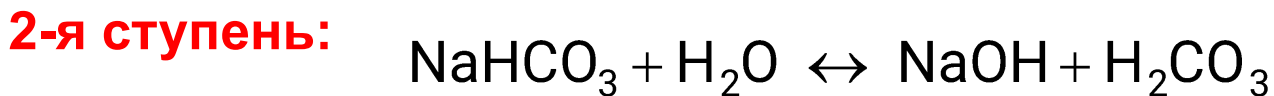
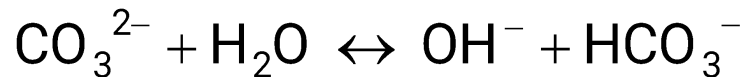
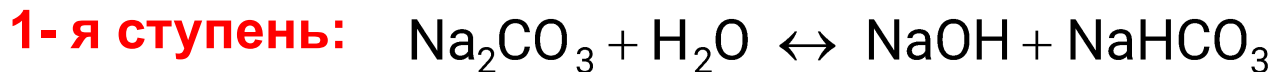
$$[H^+] = \sqrt{K_{2к} \cdot K_{3к}} = \sqrt{6.3 \cdot 10^{-8} \cdot 1.3 \cdot 10^{-12}} = 2.06 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 9.54$$

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}$$

## Ступенчатый гидролиз

В случае солей многоосновных кислот или многокислотных оснований процесс гидролиза протекает ступенчато



$$K_{г1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{д2}} = 2,1 \cdot 10^{-4}; \quad K_{г2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{д1}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{д2к} + \frac{1}{2} \lg C_c$$

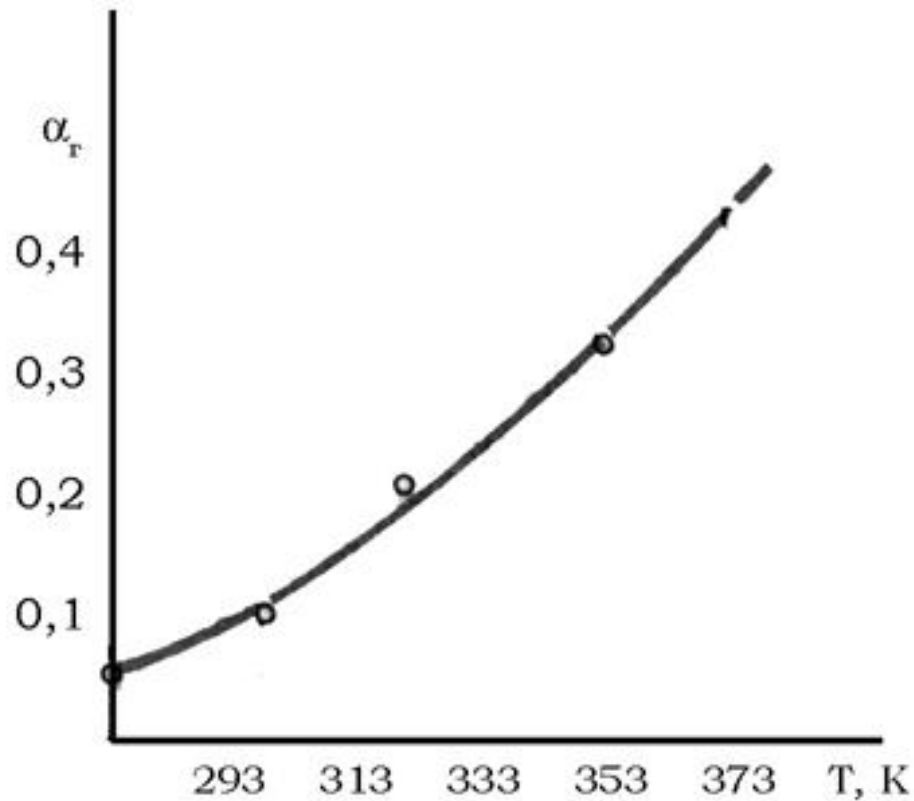
Сравнение величин  $K_{г1}$  и  $K_{г2}$  показывает, что практически гидролиз протекает только по первой ступени.

Смещением равновесия вправо (нагреванием и разбавлением раствора – согласно принципу Ле-Шателье) можно добиться в ряде случаев реализации гидролиза по второй и даже по третьей ступени.

## **Смещение равновесия обратимого гидролиза**

## 1. Влияние температуры:

Так как реакция нейтрализации экзотермична ( $\Delta H^\circ = -56,5$  кДж/моль), то противоположный ей процесс гидролиза является эндотермическим. В соответствии с принципом ЛеШателье с повышением температуры степень гидролиза растет.



Зависимость степени гидролиза  $\text{CrCl}_3$  от температуры )

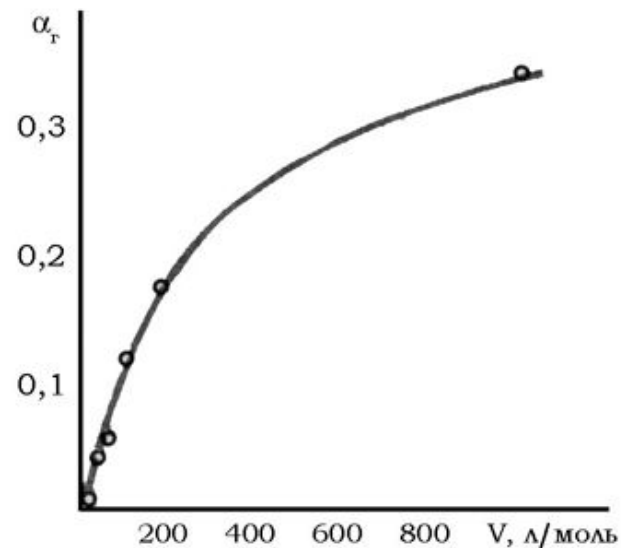
## 2. Добавление кислот и щелочей.

Если при обратимом гидролизе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ , в соответствии с принципом Ле Шателье процесс подавляется при подкислении и усиливается при подщелачивании.

При накоплении ионов  $\text{OH}^-$  гидролиз подавляется при подщелачивании и усиливается при добавлении кислот.

## 3. Разбавление раствора увеличивает степень гидролиза

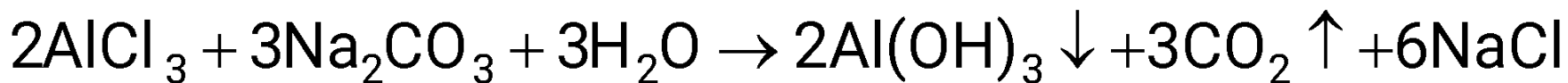
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_c \cdot K_{\hat{e}}}}$$



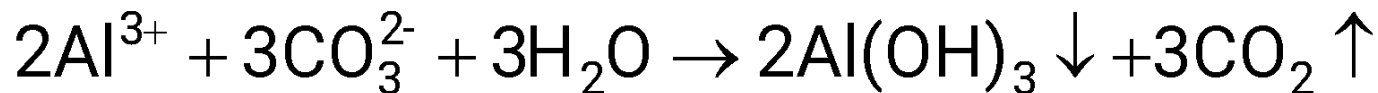
Зависимость степени гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от разбавления при 293 К

## Необратимый гидролиз

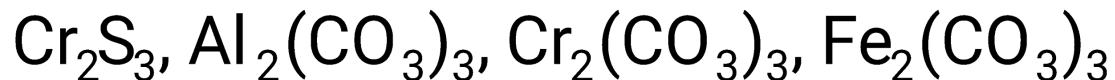
Если какое-либо из образующихся в процессе гидролиза веществ накапливается в растворе в таких количествах, что станет возможным выделение его в осадок или улетучивание в виде газа, то гидролиз будет необратимым, что приведет к полному разложению соли водой:



или



Соли, подвергающиеся необратимому гидролизу:



## **Роль гидролиза биорганических соединений в процессах жизнедеятельности**

**1. Каждый из ферментов активен при строго определенных значениях рН:**

**пепсин желудочного сока активен при рН 1,5–2,0,**

**каталаза крови – при рН 7,0;**

**тканевые кетапсины при реакции среды, близк к нейтральной, катализируют синтез белка, а при кислой реакции расщепляют его.**

**2. Без ферментативного гидролиза невозможно усвоение пищевых продуктов (жиры, углеводы, белки) , так как всасываться в кишечнике способны только относительно небольшие молекулы.**

- ✓ **Жиры в желудочно-кишечном тракте расщепляются водой на более мелкие фрагменты.**
- ✓ **Усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после полного их гидролиза ферментами до *моносахаридов*.**

**Ионы водорода катализируют гидролиз сложных жиров, сахарозы.**

- ✓ **Белки гидролизуются до веществ, которые лишь потом могут усваиваться.**



## Углеводы – $C_nH_{2n}O_n$

(сахар, хлеб, крупы, макаронные изделия)

В процессе усвоения углеводы расщепляются до моносахаридов, которые далее окисляются до  $CO_2$  и  $H_2O$ .

Калорийность углеводов составляет в среднем  
16,5-17,2 кДж/г (4,0-4,1 ккал/г).

Покрытие энергетических затрат  
55–60%

Норма суточного потребления -  
360-500 г

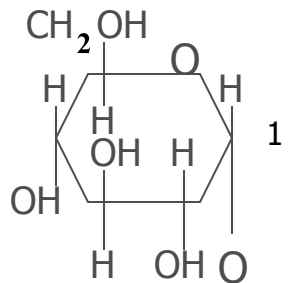
При правильном питании суточное потребление углеводов должно по массе в 4-5 раз превышать количество белков или жиров

# Гидролиз сахарозы

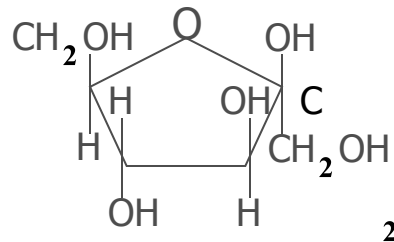
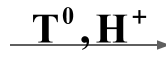
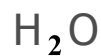
Глюкоза- один из основных источников энергии для всех клеток.

Образует полисахариды:  
в клетках растений- крахмал,  
в клетках животных- гликоген.

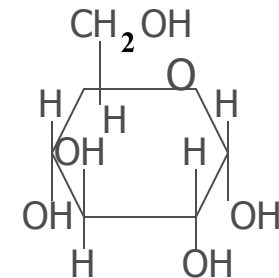
+



+



+



**Фруктоза**

**Глюкоза**

Сахароза

## **Белки - основной строительный материал клеток (рыба, творог, сыр, говядина, крупы)**

**Вещества, молекулы которых состоят из остатков  $\alpha$ -аминокислот, связанных в длинные цепи пептидными связями.**

**Конечными продуктами окисления являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также мочевина, аммонийные соли, мочевая кислота, аспарагин и некоторые другие, выводимые из организма с мочой и потом.**

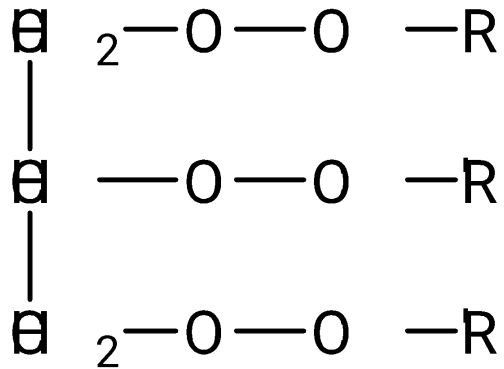
**калорийность 16,5-17,2 кДж/г  
(4 – 4.2 ккал/г)**

**покрытие энергетических  
затрат -15–20 %.**

**Норма суточного потребления 80–100 г,  
(при тяжелом физическом труде 130 -140 г)**

**Жиры** - сложные эфиры глицерина и жирных кислот.

(масло растительное и животное, яйцо, говядина)

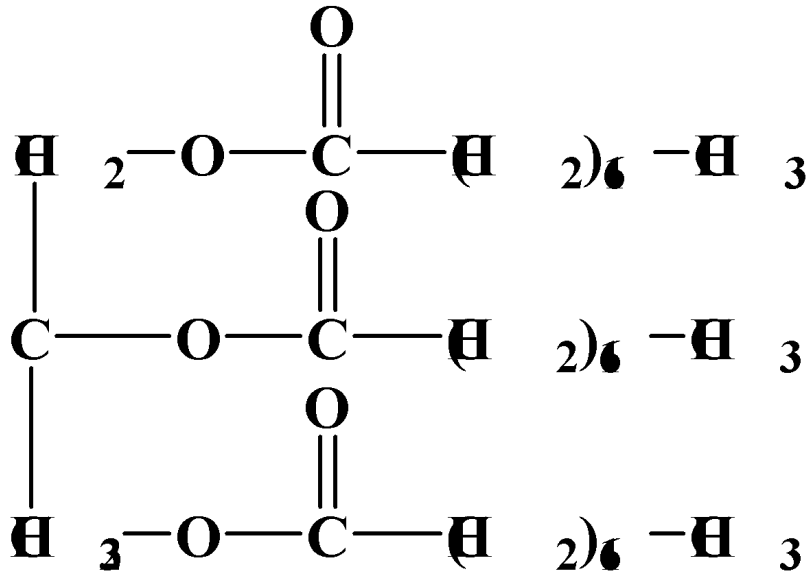


где **R, R' и R''** — радикалы жирных кислот. наибольшее значение из которых имеют стеариновая  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ , пальмитиновая  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$  и олеиновая  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{COOH}$ .

Калорийность жиров более чем в два раза превосходит таковую углеводов: 37,7-39,8 кДж/г (9,0-9,5 ккал/г).

Покрытие энергетических затрат - 20–25 %

Норма суточного потребления – 90-100 г



**Тристеарин – компонент  
сала и некоторых твердых  
растительных жиров**

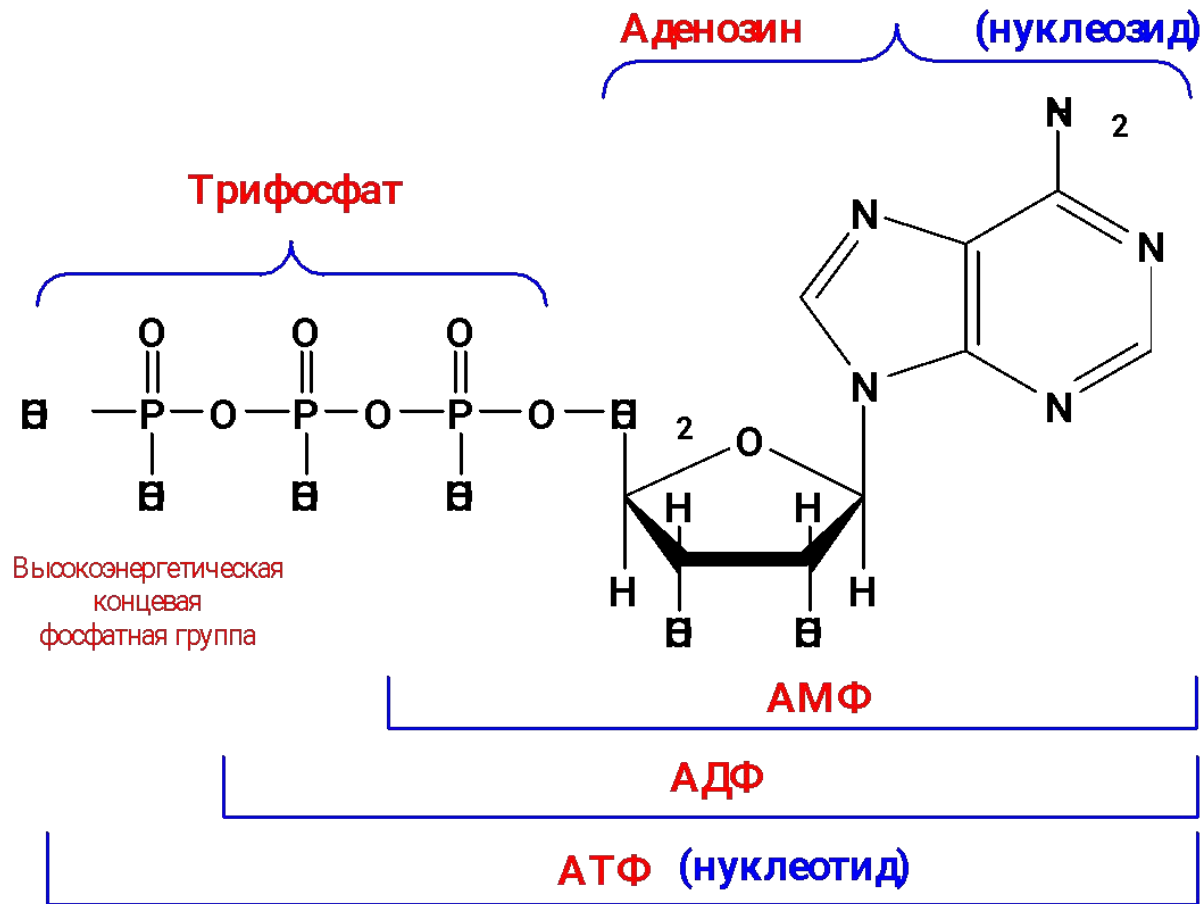
### **3. Гидролиз АТФ - источник энергии в организме**

**Человек получает энергию как за счет многостадийного процесса окисления пищи — белков, жиров и углеводов, так и за счет гидролиза некоторых сложных эфиров, амидов, пептидов и гликозидов.**

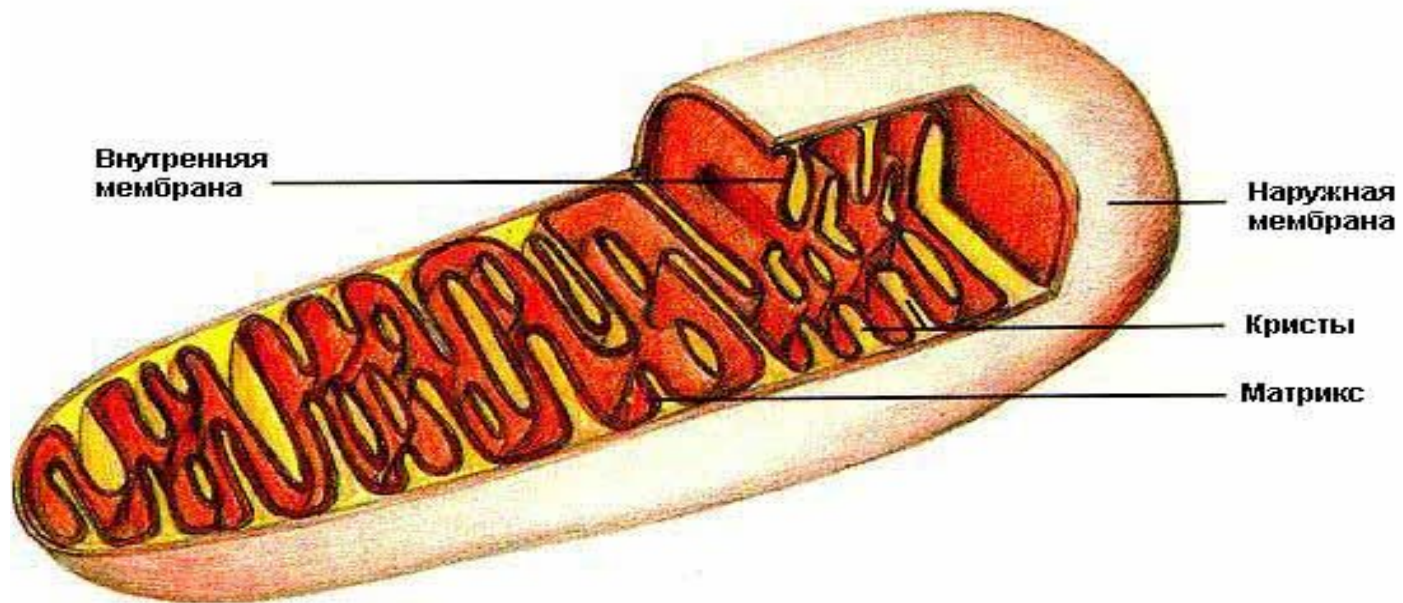
**Космические ракеты высотой с башню устремляются в небо за счет громадной энергии, что выделяется при сжигании водорода в чистом кислороде.**

**Эта же энергия поддерживает жизнь и в клетках нашего тела. В них реакция окисления протекает поэтапно. Кроме того, сначала вместо тепловой и кинетической энергии наши клетки создают клеточное «топливо» — АТФ.**

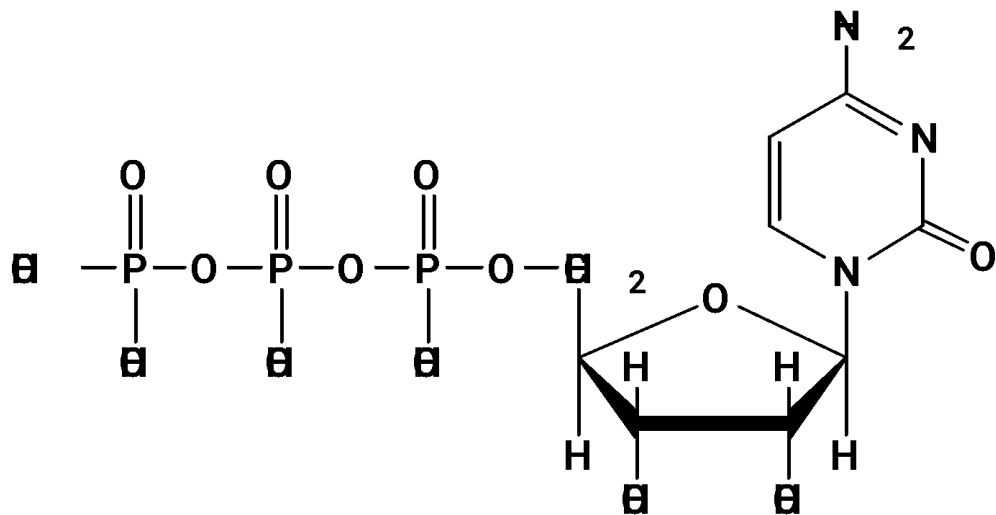
Главным источником энергии для биологических процессов биосинтеза белка, ионного транспорта, сокращения мышц, электрической активности нервных клеток является АТФ:



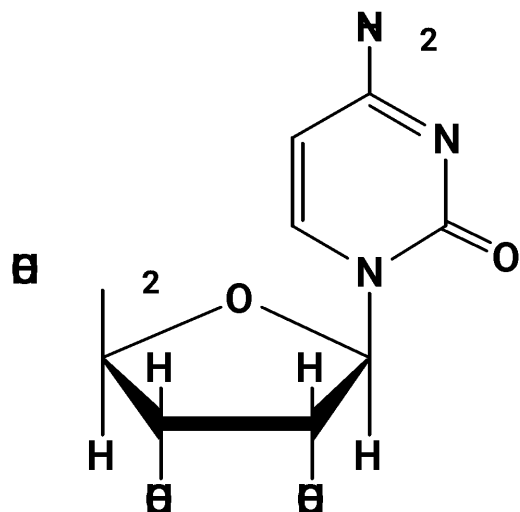
**Образование АТФ в клетке происходит в митохондриях за счет энергии, выделяющейся при биологическом окислении.**







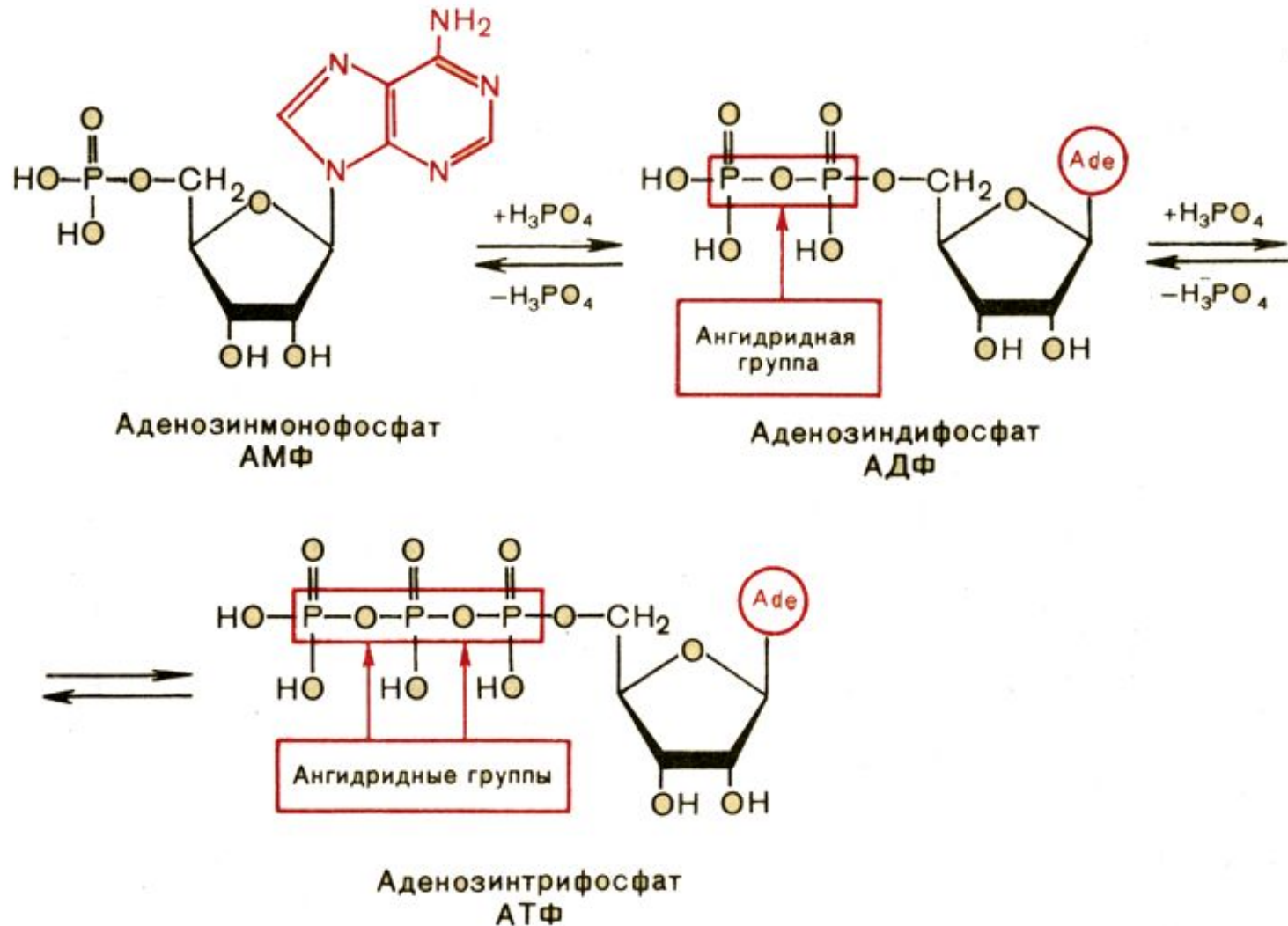
**Цитозинтрифосфат**  
(нуклеотид)



+ Σ фосфатов

**ЦИТОЗИН**  
(нуклеозид)

При расщеплении макроэргической связи выделяется энергия, равная 32 кДж/моль, поэтому АТФ во многих биохимических процессах выступает в роли «поставщика» энергии.



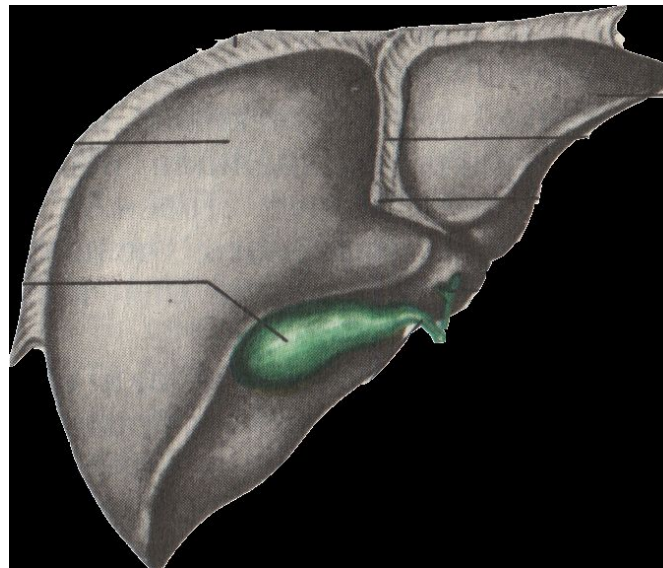
## **4. Гидролиз –один из важнейших путей метаболизма лекарственных препаратов и пищевых продуктов**

**Процесс гидролиза может  
идти:**

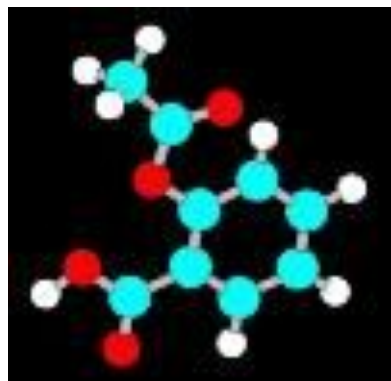
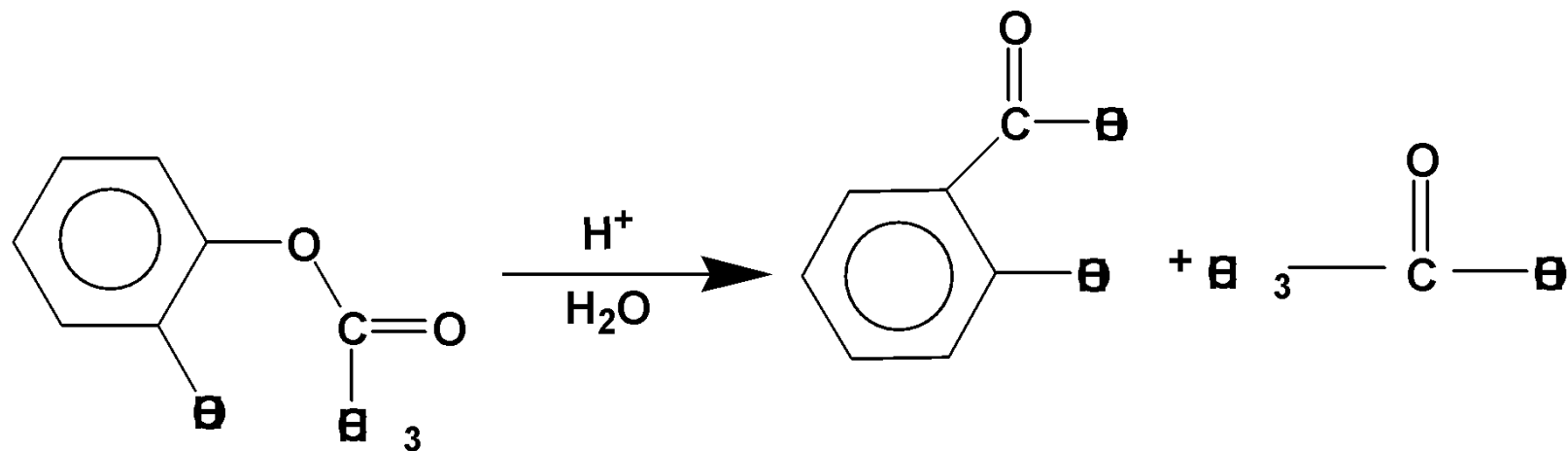
- **В плазме крови**
- **На клеточных мембранах**
- **В цитоплазме клеток**
- **Во внутренних органеллах,  
в частности в лизосомах**

**Большинство лекарственных веществ метаболизируются в печени, располагающей для этого набором ферментных систем весьма большой мощности.**

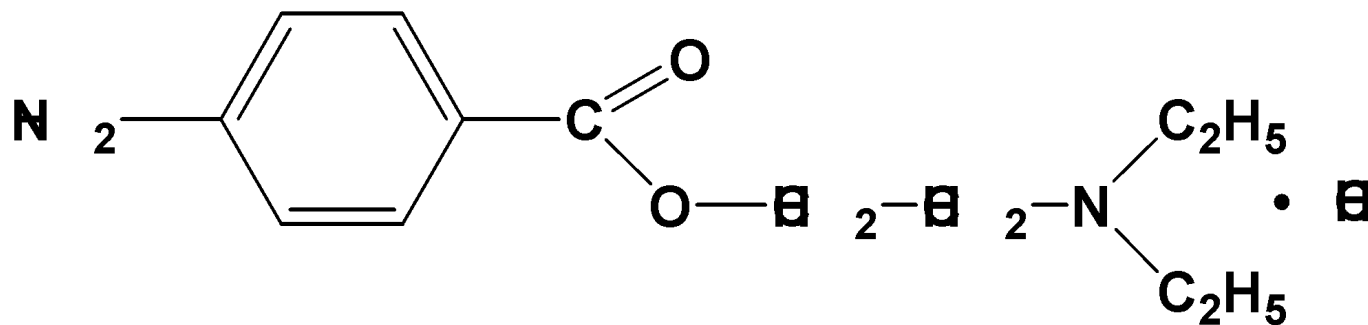
**Эти ферментные системы локализованы либо в митохондриях, либо в микросомах, либо в гиалоплазме.**



## Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

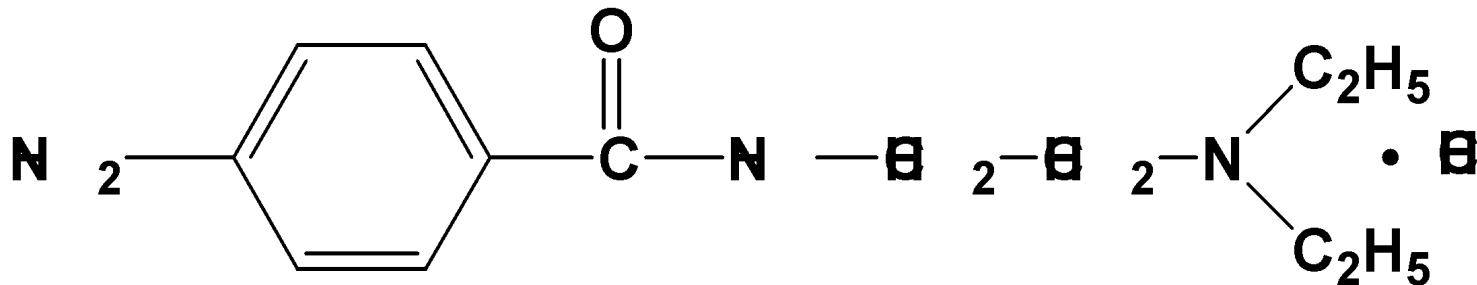


Среди производных парааминобензойной кислоты (ПАБК) с местной анестезирующей активностью наиболее изучен **новокаин**.



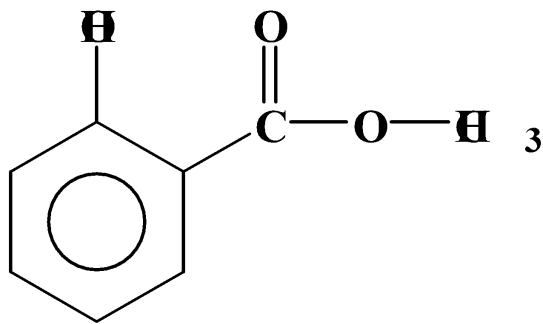
Его гидролиз у человека эстеразами плазмы осуществляется очень быстро.

**Новокаинамид (вторичный амин)  
имеет алифатический заместитель при атоме азота.**



**Гидролиз его в организме по сравнению с новокаином  
протекает намного медленнее.**

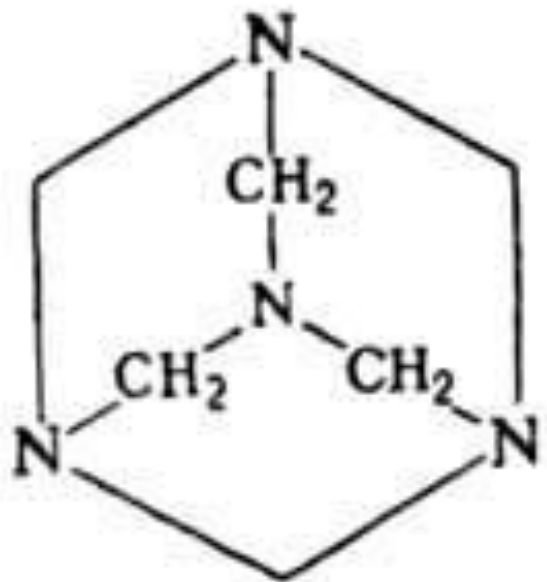
**Новокаинамид более стоек, чем новокаин, и менее токсичен.  
Способен понижать возбудимость и проводимость сердечной  
мышцы. Применяется при расстройствах сердечного ритма.**



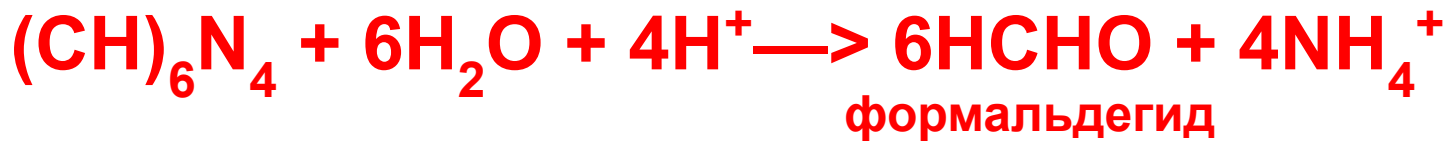
**Анестезин, местный анестетик**

## Гидролиз уротропина

( дезинфицирующее средство при воспалении мочевых путей)



В организме (pH<7)  
распадается с образованием  
формальдегида (антисептические  
свойства).

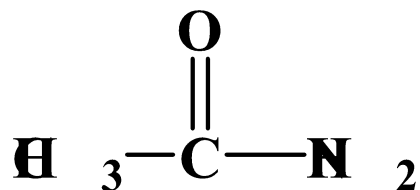




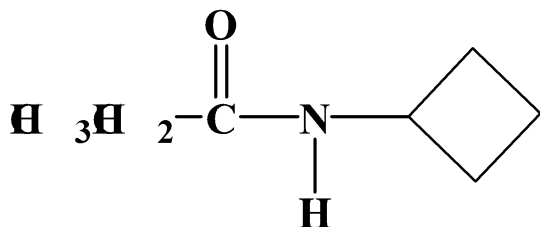
# Гидролиз амидов, включая протеолиз белков и пептидов, содержащих амидную связь



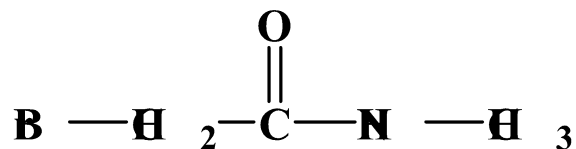
2



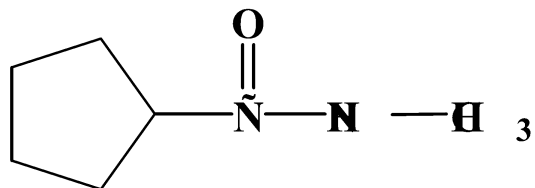
Этанамид (ацетамид)



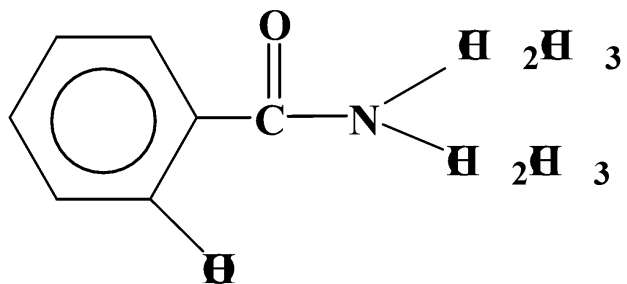
**N – циклобутилпропанамид**



**2-бром-N-метилэтанамид**

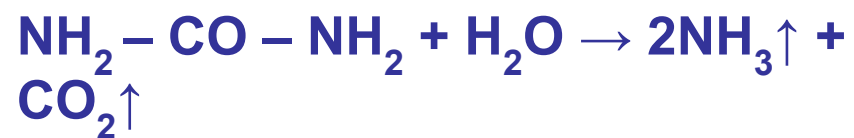
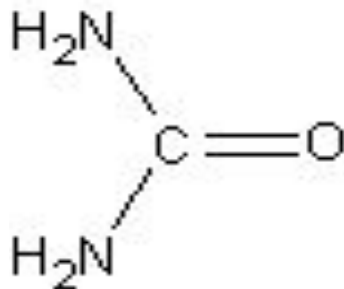


**N-метилциклопентанкарбоксамид**

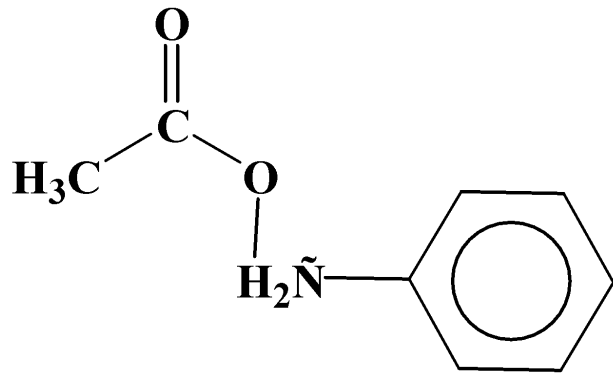


**N,N-диэтилбензамид**

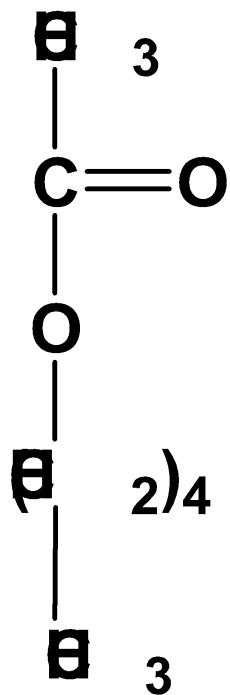
## Гидролиз мочевины (амид угольной кислоты)



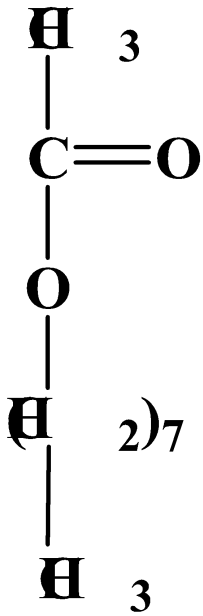
## 5. Гидролиз сложных эфиров



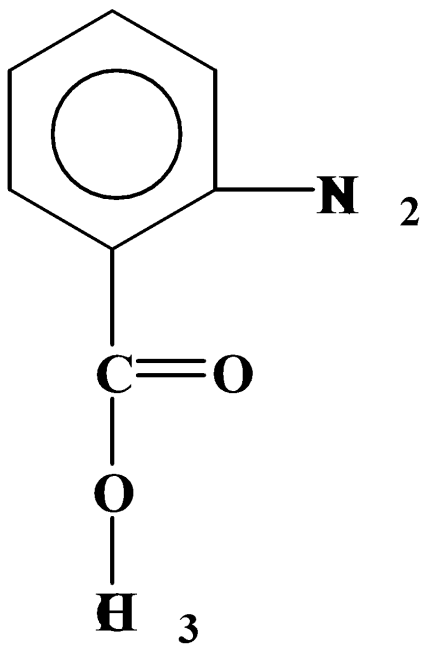
Бензилацетат, ответственен за запах жасмина



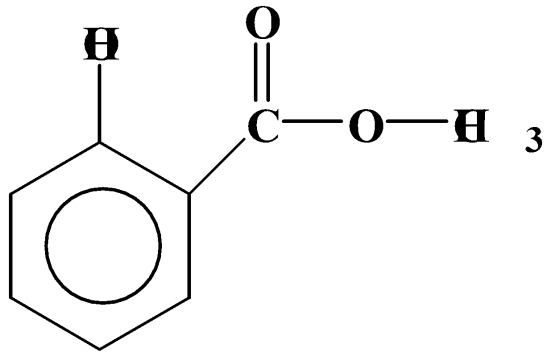
Пентилацетат



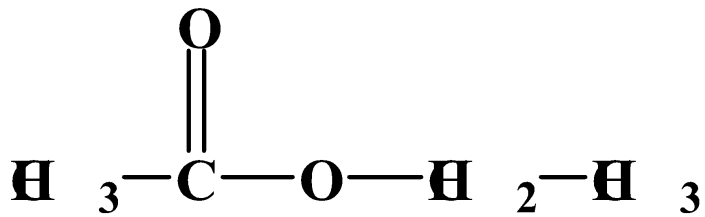
Октилацетат



**Метилантранилат**



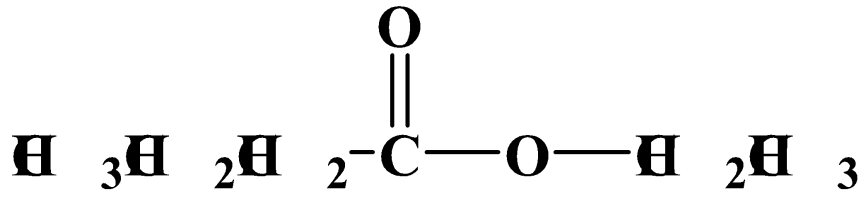
**Метилсалицилат**



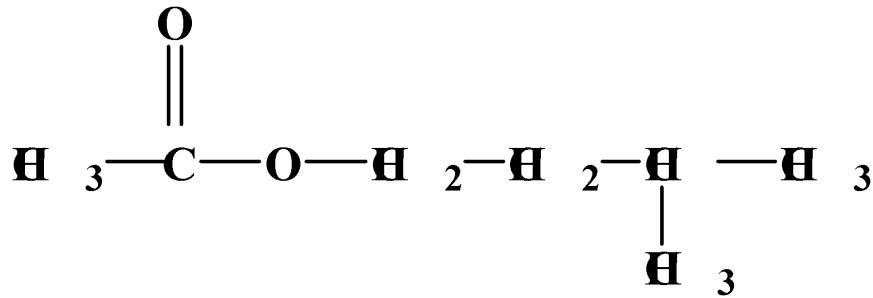
**Этилацетат**

**(растворитель для удаления  
маникюрного лака)**





Этилбутанат



Изопентилацетат



**Спасибо за внимание!**