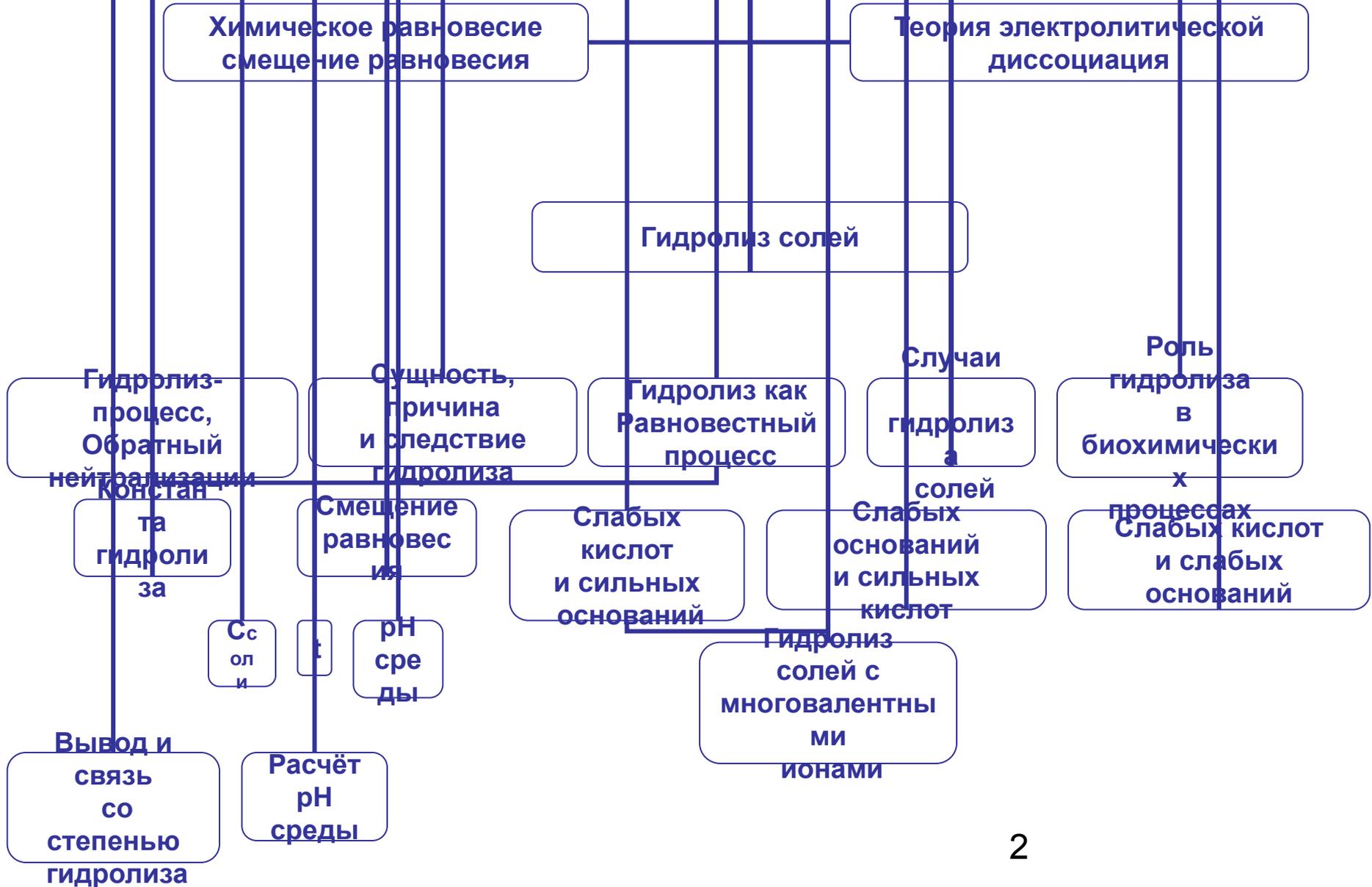




Кафедра общей и медицинской химии

"Гидролиз"

Граф структуры



В общем случае к гидролизу относятся процессы взаимодействия частей вещества с ионами H^+ и OH^- воды.

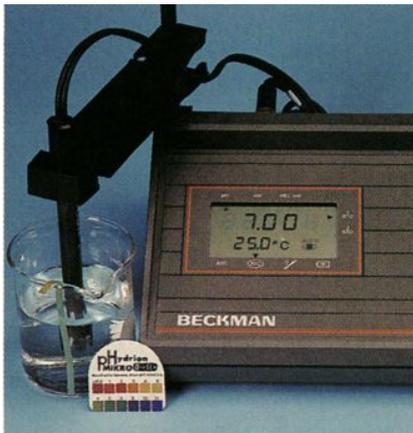
ДОЖДИК-ДУШ

Дождь без тучи!
Дождь без грома!
Не на улице,
А дома!
Я не вижу,
Я не слышу:
Дождь и в уши,
И в глаза.
Меня моет,
Будто крышу,
Полна комната дождя!
Летнего,
Доброго,
Тёплого-тёплого.
А на улице зима.
Холода.
Там в снежинки
Превращается вода.





И Лена вздохнула:
«Ведь я не одна!» —
И снова ступила в сторонку.
— Поплачь с ним, Плакунчик, —
Сказала она, —
Поплачь, помоги медвежонку!
А я подожду,
На пеньке посижу,
Морошку на ниточку
Я нанижу. —



pH слезы 7.6 - 7.8
NaCl - ???
4

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.

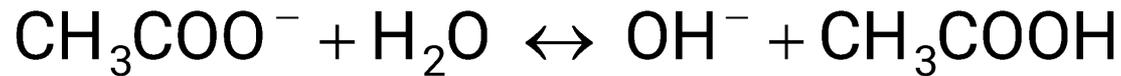
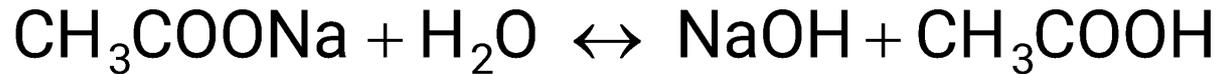
Гидролиз идет по слабому компоненту соли!

Кислотность определяет сильный компонент!

Количественно гидролиз характеризуется константой гидролиза K_r и степенью гидролиза h .

Варианты гидролиза:

1. Соль образована одноосновной слабой кислотой и однокислотным сильным основанием (NaCN , CH_3COONa , NaNO_2 ...) – 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,

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

Связь K_r с ионным произведением воды и K_d

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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



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

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

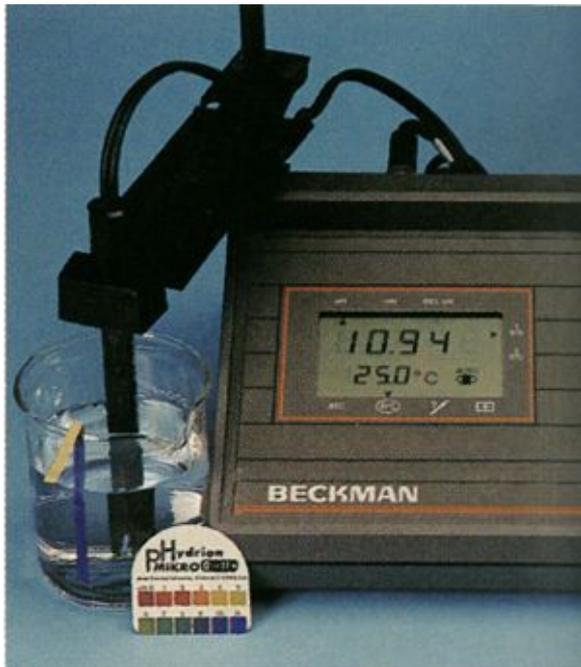
Подставим $[\text{OH}^-] = C_c \cdot h$ **в уравнение (3)**

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

Вывод формулы для расчёта pH

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

CH_3COONa (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 (NH_4Cl , NH_4NO_3 ...) – среда кислая

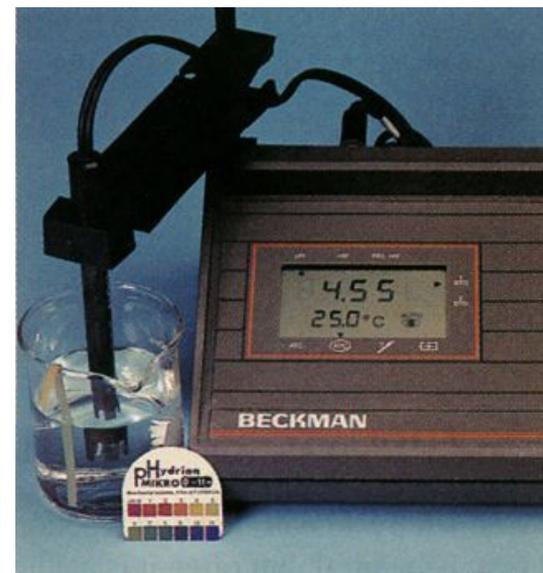
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_c$$

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

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

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

NH_4Cl pH<7



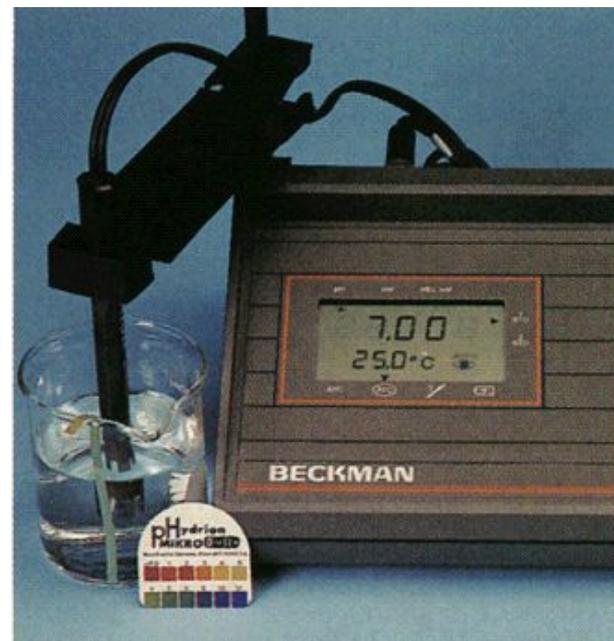
3. Соль образована слабым однокислотным основанием и слабой одноосновной кислотой (NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4\dots$) – среда \approx нейтральная рН не зависит от концентрации соли, гидролиз проходит достаточно глубоко

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{K}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{OCH}}$$

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

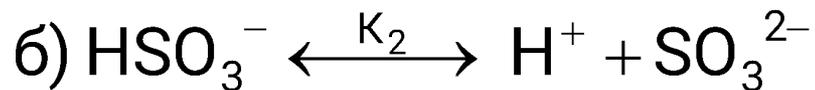
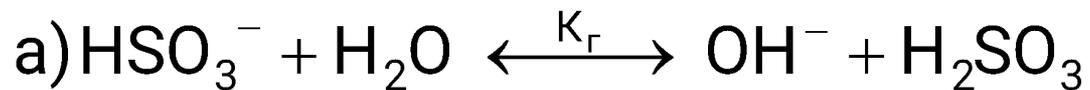
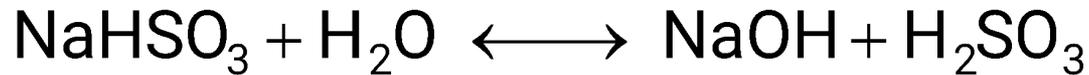
$$K_{\text{r}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} \approx 0,9$$

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



Гидролиз кислых солей

Параллельно с гидролизом в растворах кислых солей протекает диссоциация кислотного остатка, поэтому при оценке значения pH необходимо сравнить константы гидролиза (K_{Γ}) 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.

Растворы кислых солей имеют различный характер среды:

Na_2HPO_4 - щелочная
 NaH_2PO_4 – кислая

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

Расчет степени гидролиза концентрации ионов водорода и pH среды для кислых солей

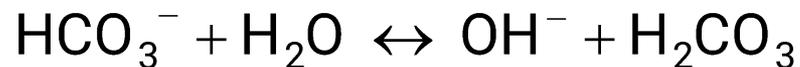
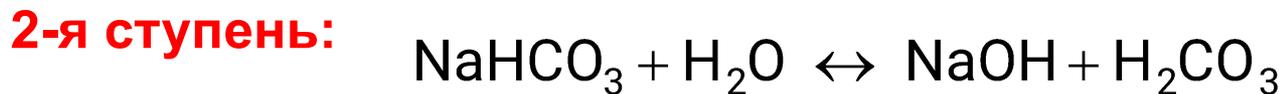
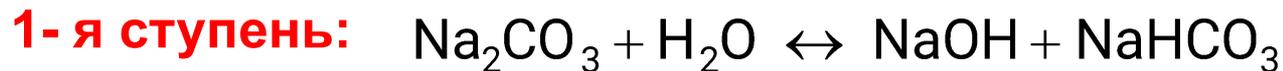
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{1\text{к}} + \frac{1}{2} \text{pK}_{2\text{к}}$$

$$h = 2 \sqrt{\frac{K_{2\text{к}}}{K_{1\text{к}}}};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{1\text{к}} \cdot K_{2\text{к}}}$$

Ступенчатый гидролиз

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



$$K_{\text{r}1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}2}} = 2,1 \cdot 10^{-4}; \quad K_{\text{r}2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}1}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д}2\text{к}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{с}}$$

Сравнение величин $K_{\text{r}1}$ и $K_{\text{r}2}$ показывает, что практически гидролиз протекает только по первой ступени.

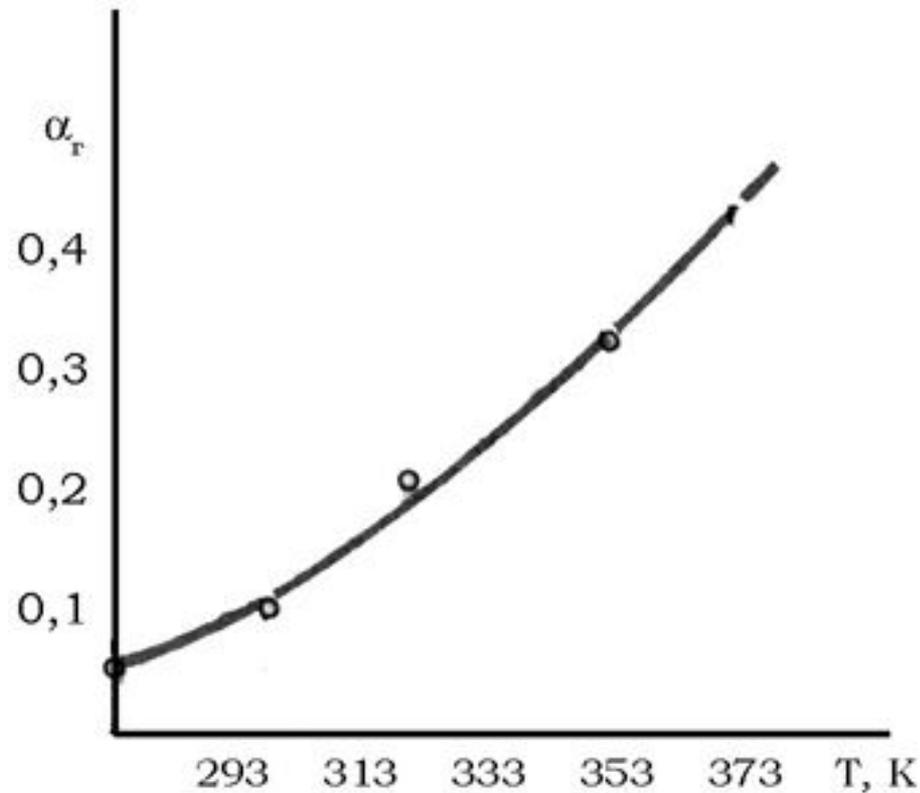
Смещением равновесия вправо (нагреванием и разбавлением раствора – согласно принципу Ле-Шателье) можно добиться в ряде случаев реализации гидролиза по второй и даже по третьей ступени.

**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 CrCl_3 от температуры

}

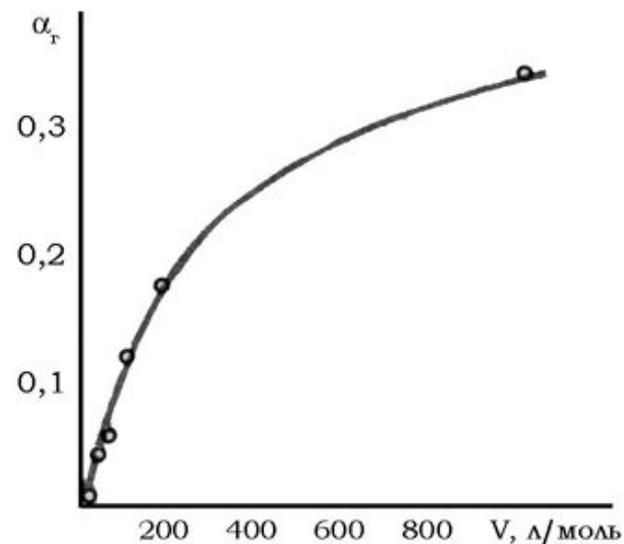
2. Добавление кислот и щелочей.

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

При накоплении ионов OH^- гидролиз подавляется при подщелачивании и усиливается при добавлении кислот.

3. Разбавление раствора увеличивает степень гидролиза

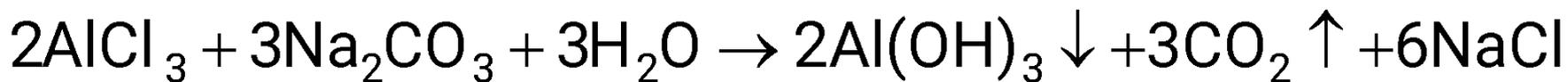
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_c \cdot K_{\hat{e}}}}$$



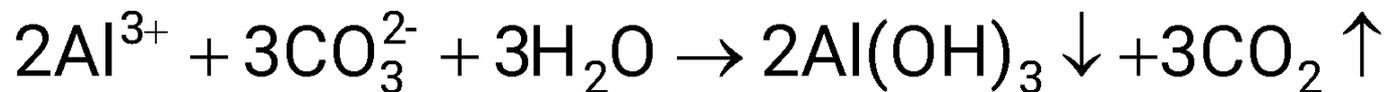
Зависимость степени гидролиза Na_2CO_3 от разбавления при 293 К

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 биоорганических соединений в процессах жизнедеятельности

1. Каждый из ферментов активен при строго определенных значениях pH:

пепсин желудочного сока активен при pH 1,5–2,0,

каталаза крови – при pH 7,0;

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

2. Ионы водорода катализируют гидролиз сложных жиров, сахарозы.

3. 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.



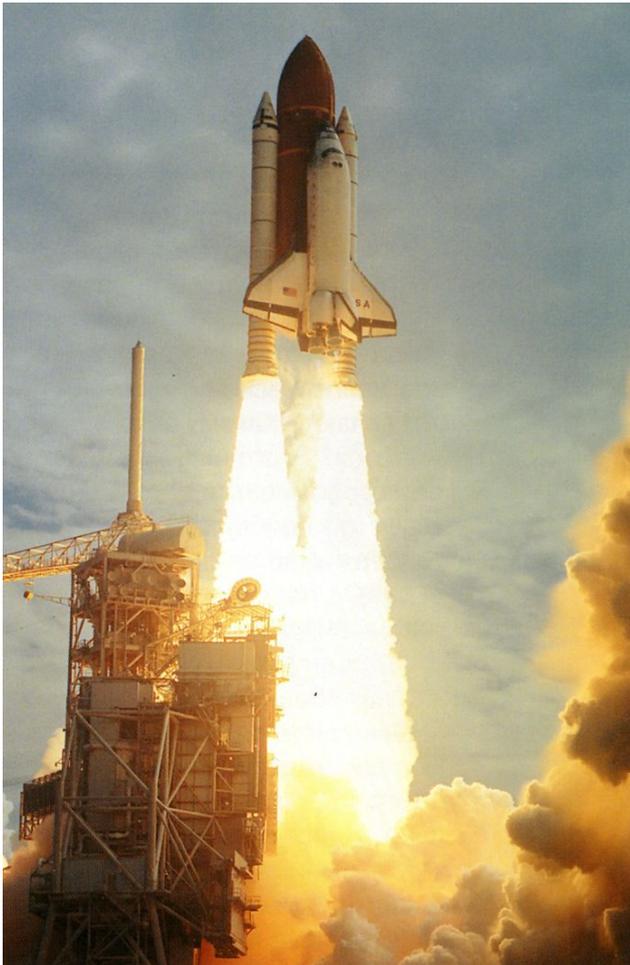
R_1, R_2 — фрагменты биоорганической молекулы

✓ Усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после полного их гидролиза ферментами до *моносахаридов*.

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

4. Гидролиз АТФ - источник энергии в организме

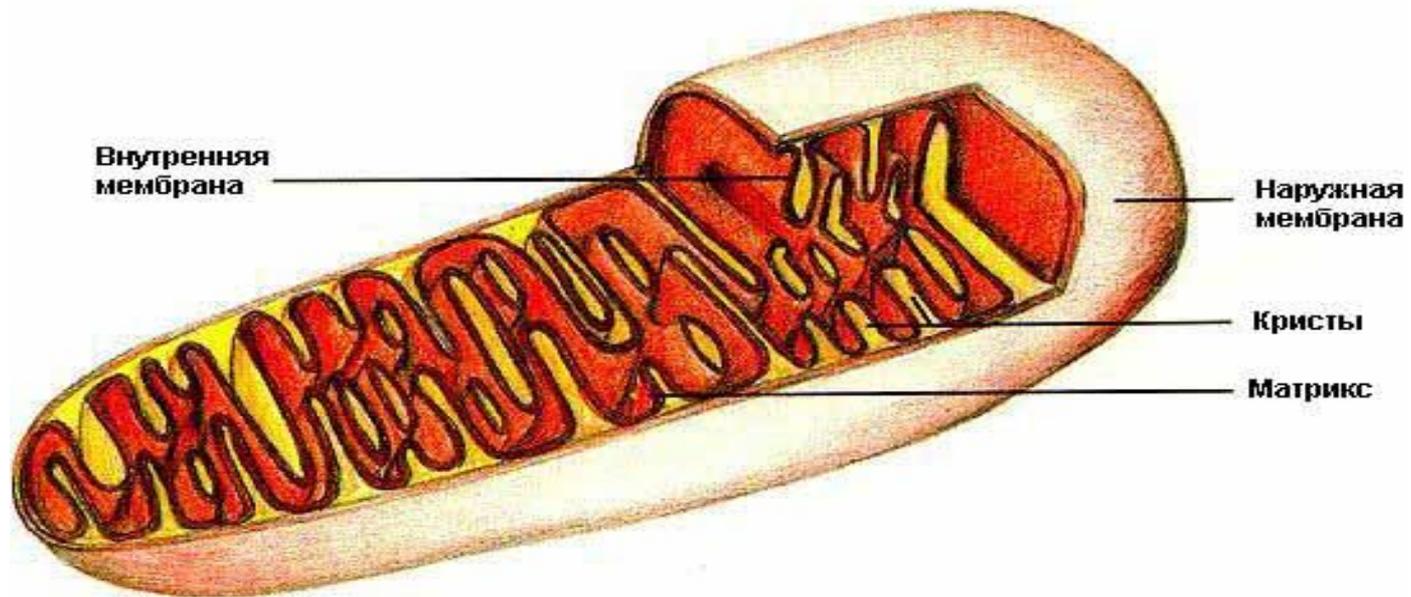
Человек получает энергию как за счет многостадийного процесса окисления пищи — белков, жиров и углеводов, так и за счет гидролиза некоторых сложных эфиров, амидов, пептидов и гликозидов.



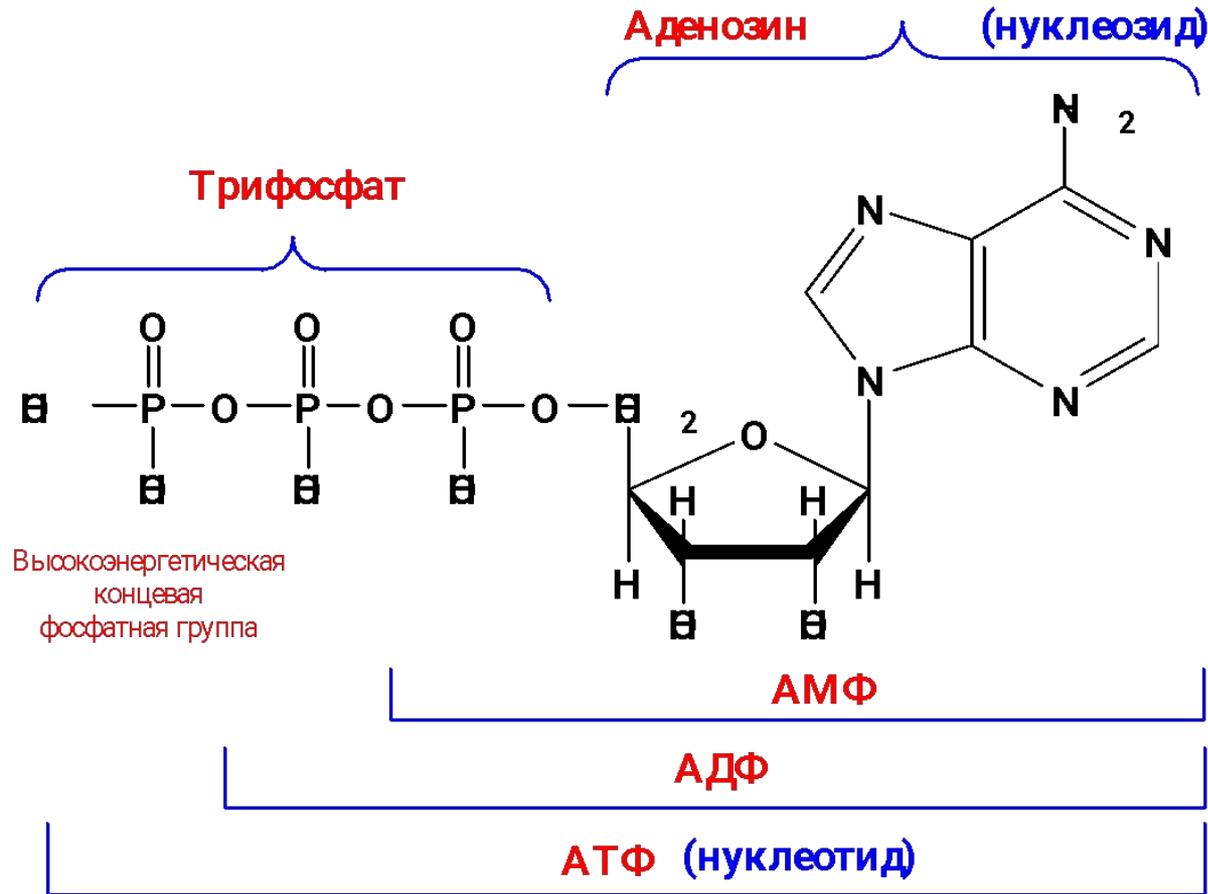
Космические ракеты высотой с башню устремляются в небо за счет громадной энергии, что выделяется при сжигании водорода в чистом кислороде.

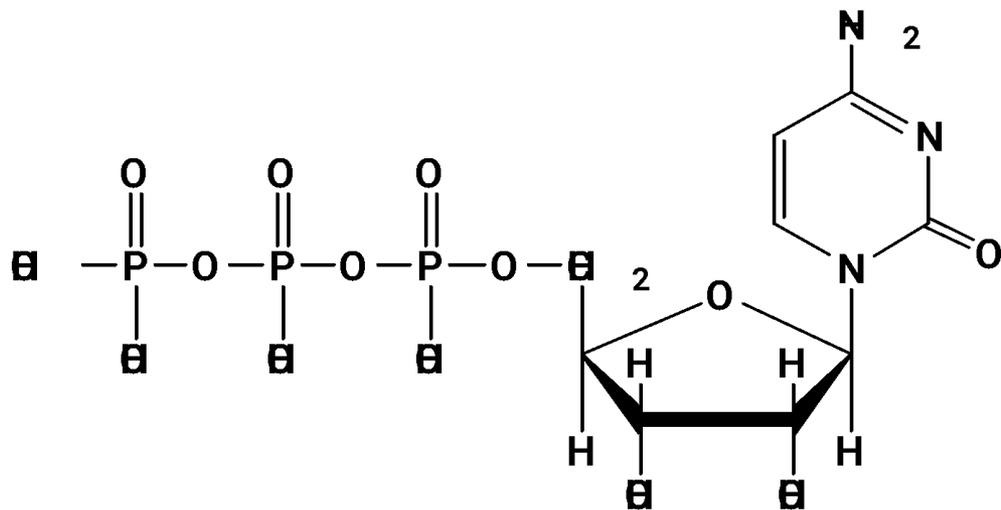
Эта же энергия поддерживает жизнь и в клетках нашего тела. В них реакция окисления протекает поэтапно. Кроме того, сначала вместо тепловой и кинетической энергии наши клетки создают клеточное «топливо»²³ — АТФ.

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

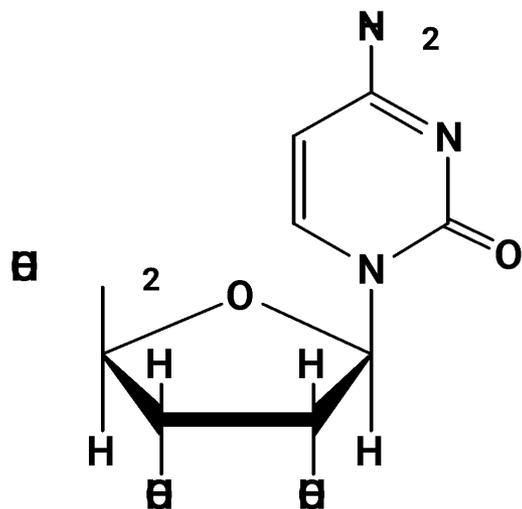


Главным источником энергии для биологических процессов биосинтеза белка, ионного транспорта, сокращения мышц, электрической активности нервных клеток является АТФ:





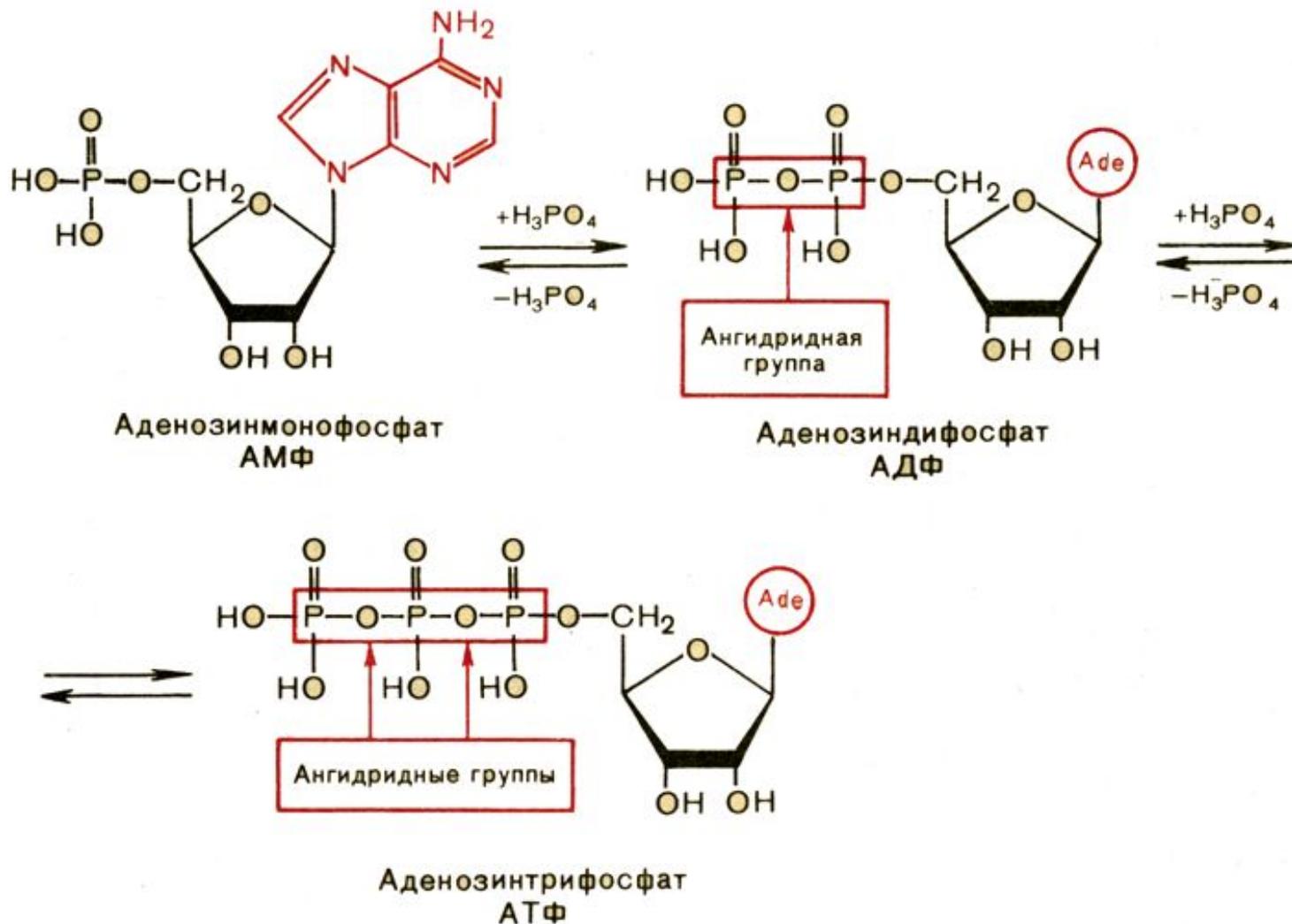
Цитозинтрифосфат
(нуклеотид)



ЦИТОЗИН
(нуклеозид)

+ Σ фосфатов

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



5. Гидролиз –один из важнейших путей метаболизма лекарственных препаратов и пищевых продуктов

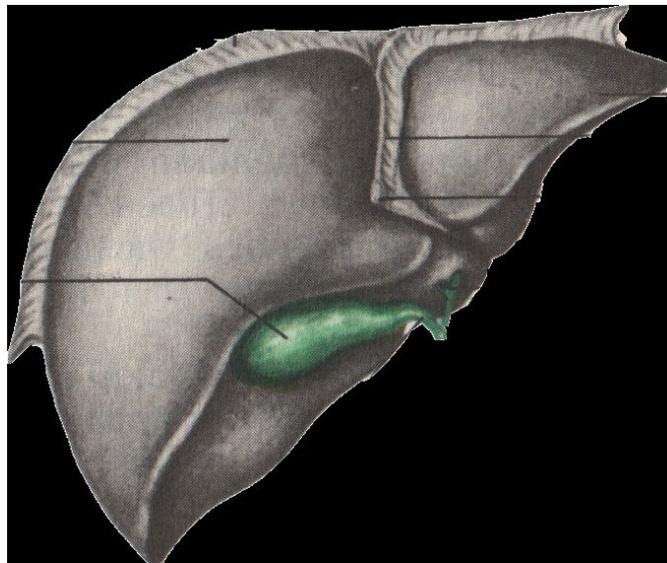
**Процесс гидролиза может
идти:**

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

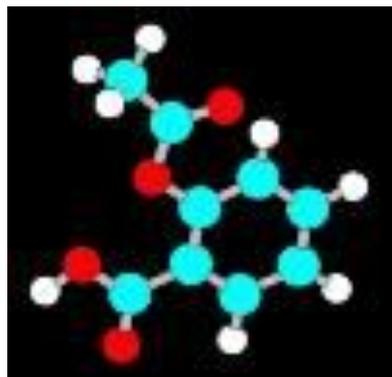
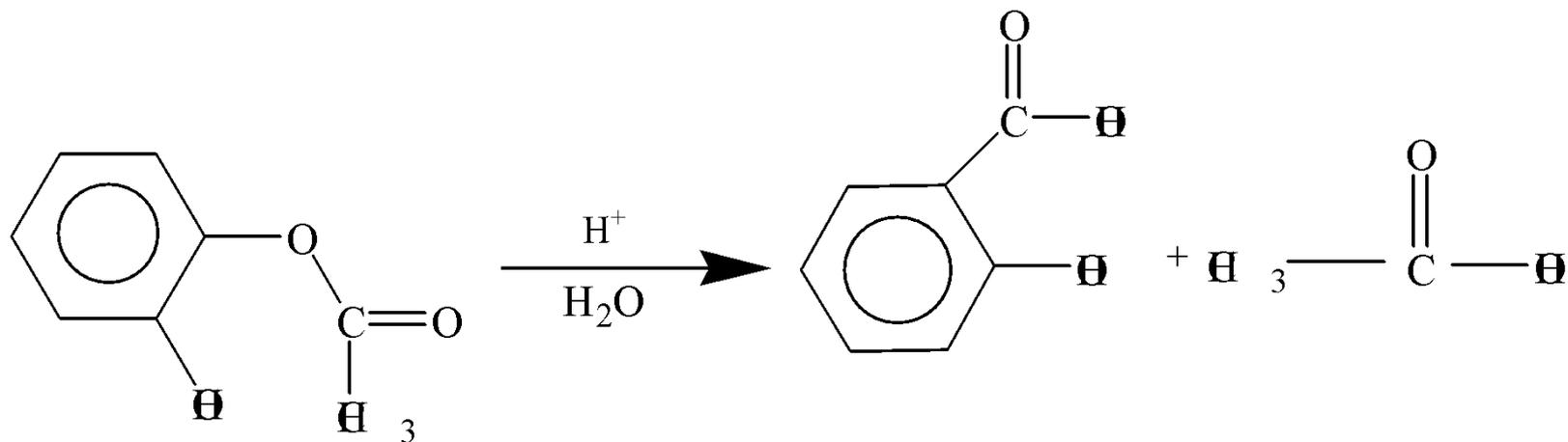


Большинство лекарственных веществ метаболизируются в печени, располагающей для этого набором ферментных систем весьма большой мощности.

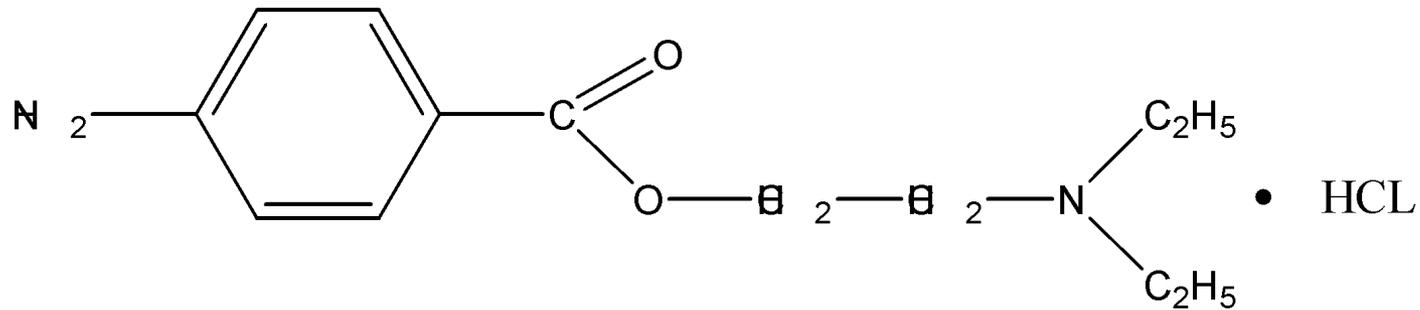
Эти ферментные системы локализованы либо в митохондриях, либо в микросомах, либо в гиалоплазме.



Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

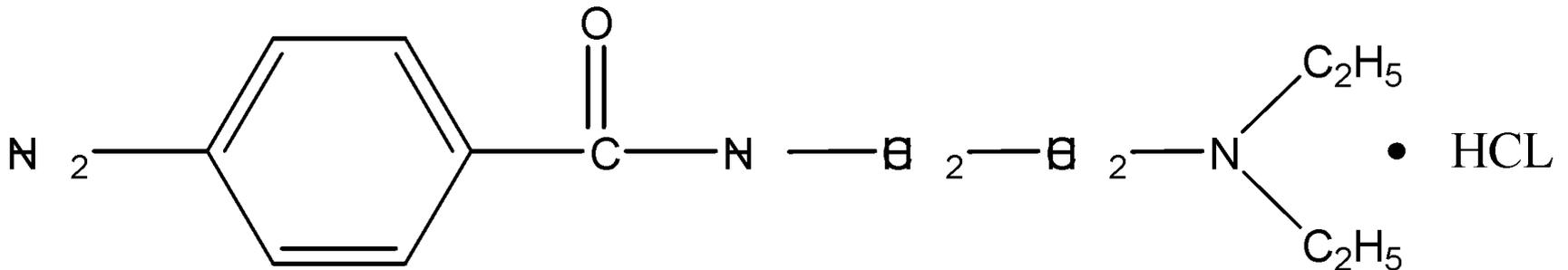


Среди производных парааминобензойной кислоты (ПАБК) с местной анестезирующей активностью наиболее изучен **новокаин**.



Его гидролиз у человека эстеразами плазмы осуществляется очень быстро.

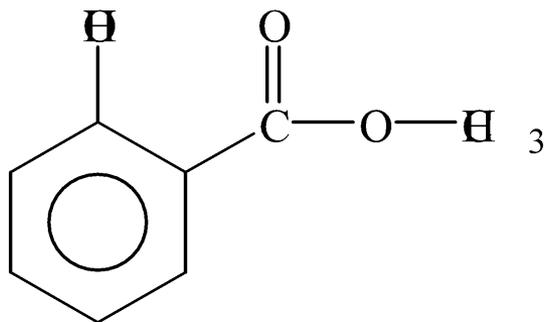
**Новокаинамид (вторичный амин)
имеет алифатический заместитель при атоме азота.**



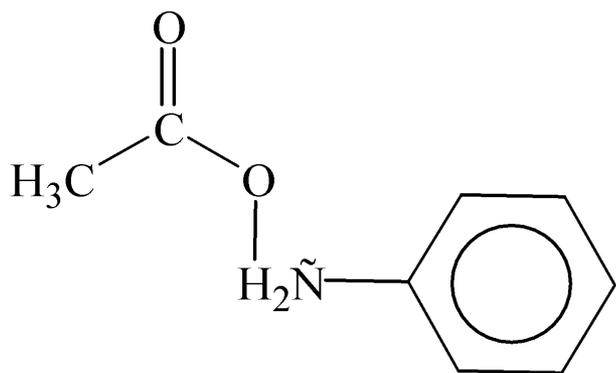
**Гидролиз его в организме по сравнению с новокаином
протекает намного медленнее.**

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

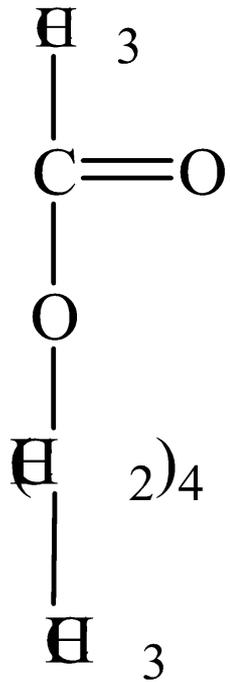
Гидролиз сложных эфиров



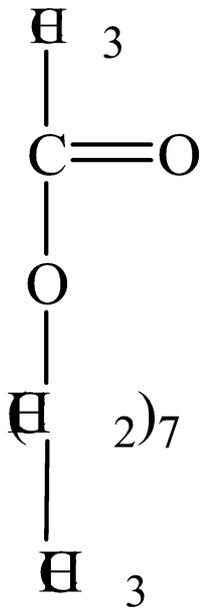
Анестезин, местный анестетик



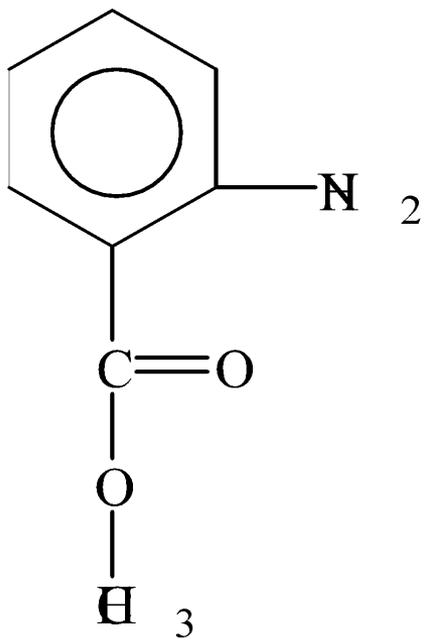
Бензилацетат, ответственен за запах жасмина



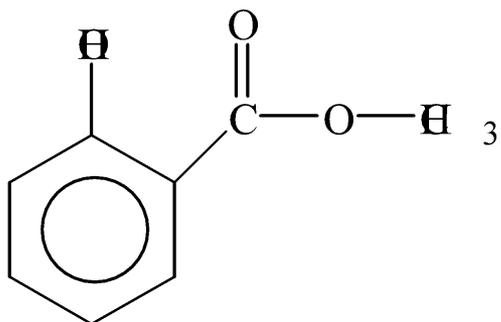
Пентилацетат



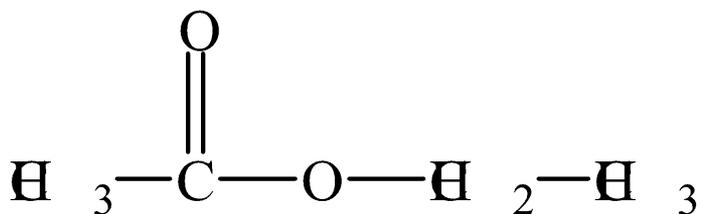
Октилацетат



Метилантранилат

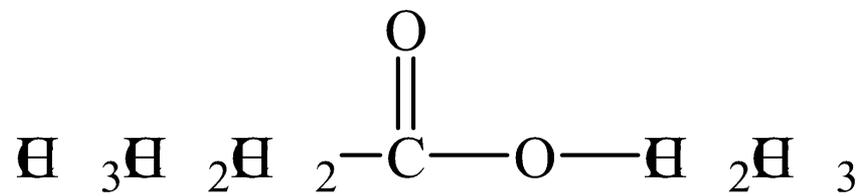


Метилсалицилат

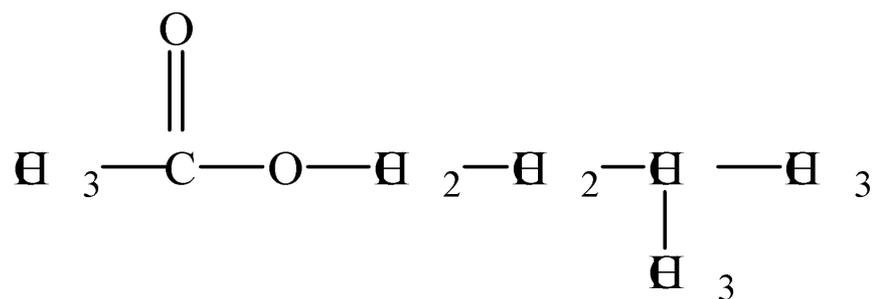


Этилацетат
(растворитель для удаления
маникюрного лака)





Этилбутанат



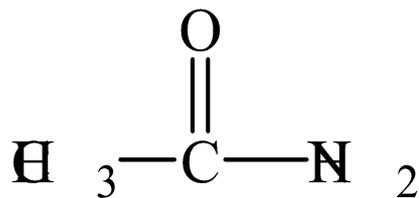
Изопентилацетат



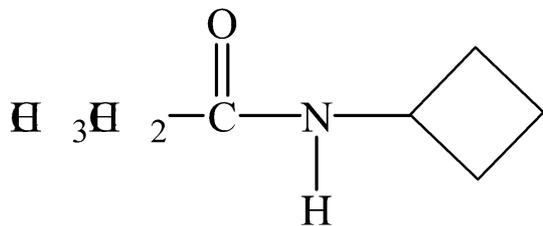
Гидролиз амидов, включая протеолиз белков и пептидов, содержащих амидную связь



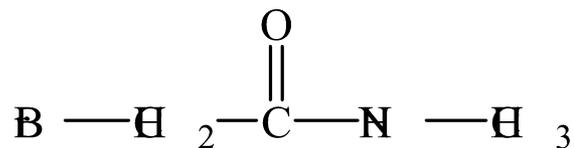
2



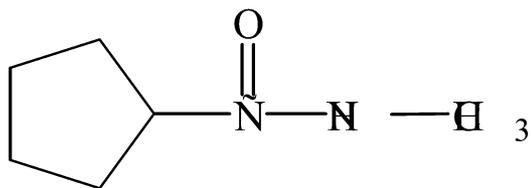
Этанамид (ацетамид)



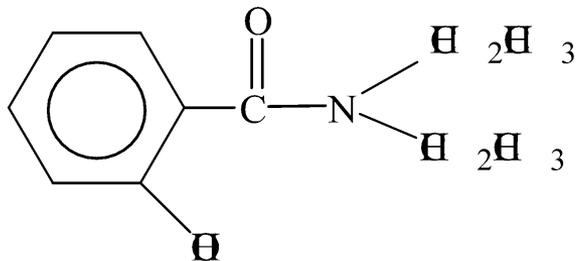
N – циклобутилпропанамид



2-бром-N-метилэтанамид



N-метилциклопентанкарбоксамид

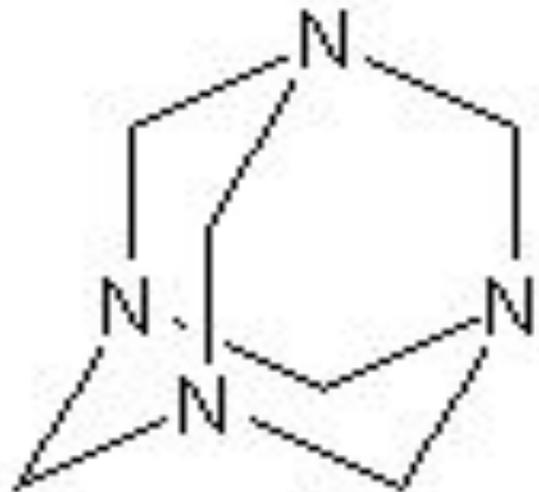


N,N-диэтилбензамид

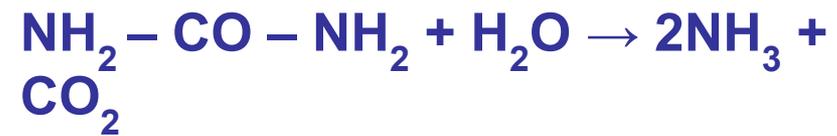
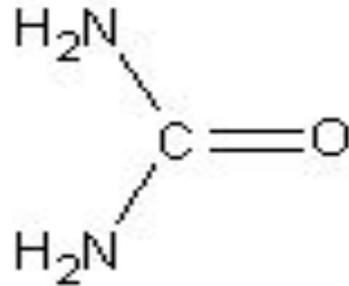
Гидролиз уротропина

(дезинфицирующее средство при воспалении мочевых путей)

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



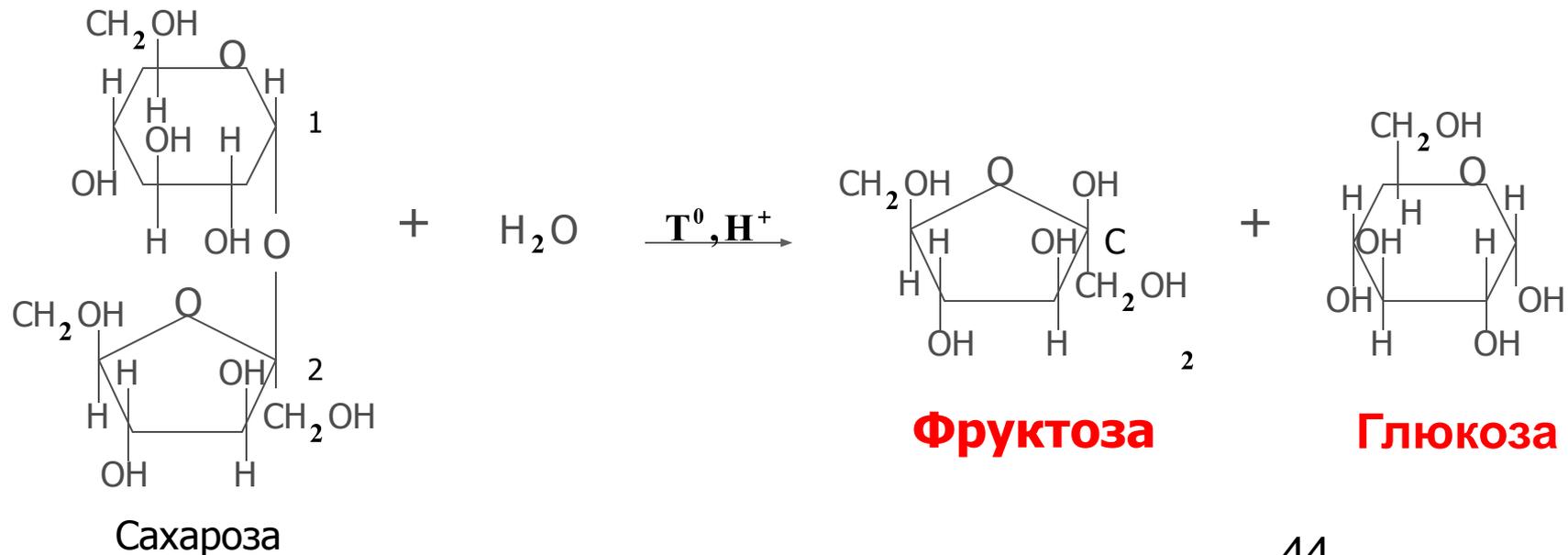
Гидролиз мочевины (амид угольной кислоты)

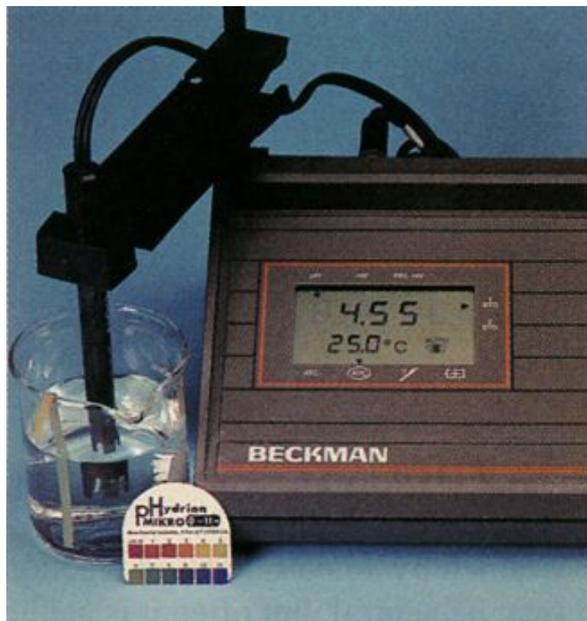


Гидролиз сахарозы

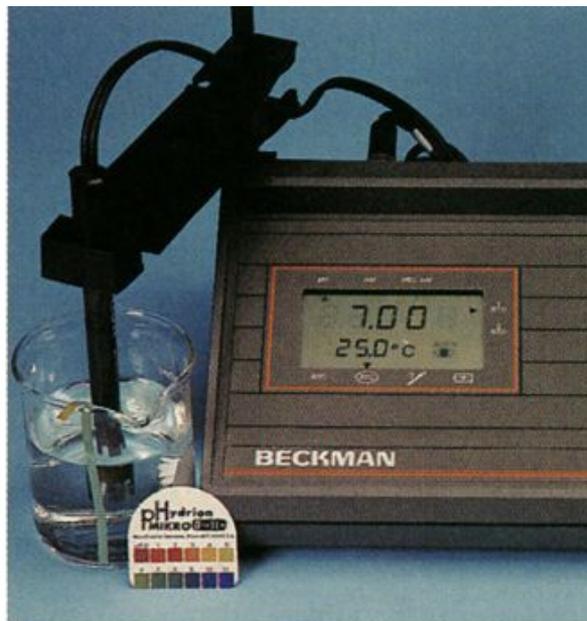
Глюкоза- один из основных источников энергии для всех клеток.

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

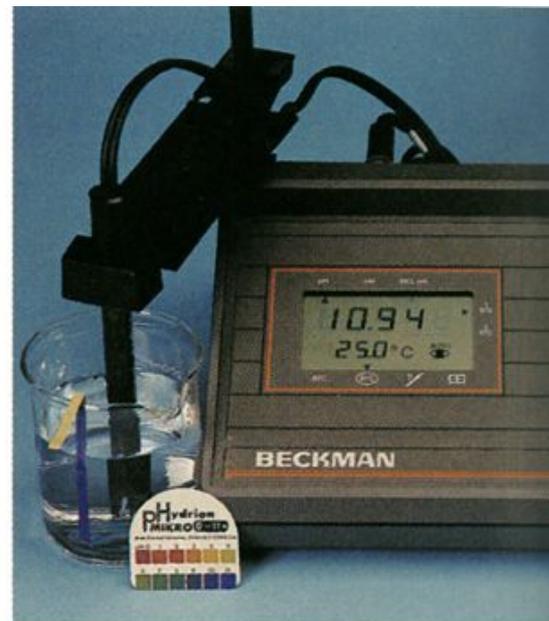




NH_4Cl



NaCl



Na_2CO_3



Спасибо за внимание!