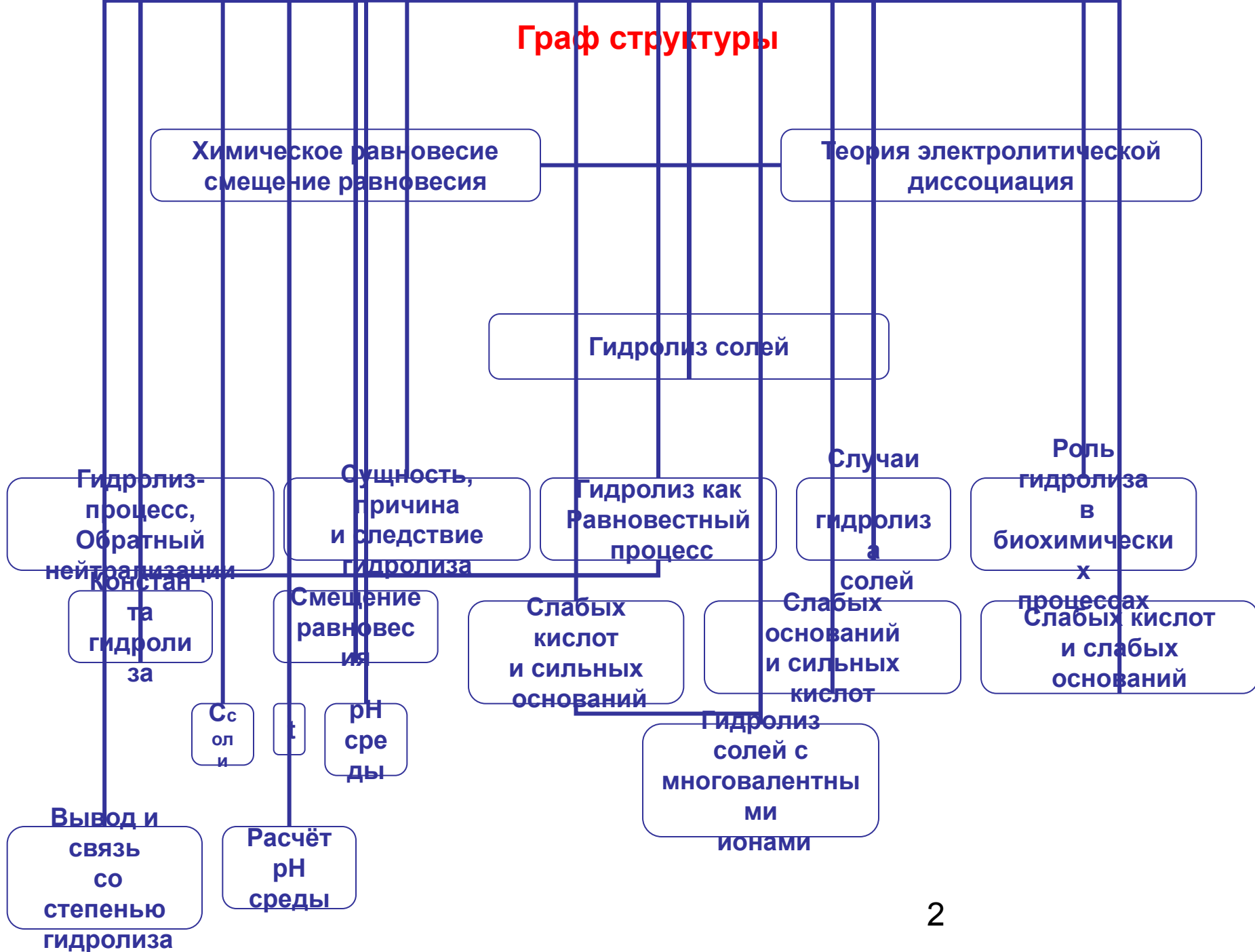




Кафедра общей и медицинской химии

"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 - HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, HNO_3 , HClO_4 , HClO_3 , HMnO_4 , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2. Щелочи: I группа - LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH
 II группа - Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2
3. Все растворимые соли (см. таблицу растворимости)

Определить кислотность среды (pH) следующих растворов:



- 1) BaCl_2 ,
- 4) $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$,
- 7) Na_2SO_3 ,
- 10) Na_2SO_4 ,
- 13) K_2CO_3 ,
- 16) NH_4NO_3 ,
- 19) Na_2S ,
- 22) Na_2S ,
- 25) NaNO_2 ,
- 28) K_2CO_3 ,
- 31) NaNO_3 ,
- 34) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,

- 2) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,
- 5) CaI_2 ,
- 8) KNO_2 ,
- 11) RbNO_3 ,
- 14) Na_2SO_3 ,
- 17) BaCl_2 ,
- 20) Na_2SO_4 ,
- 23) KNO_3 ,
- 26) KCH_3COO ,
- 29) MgBr_2 ,
- 32) NH_4NO_3 ,
- 35) FeSO_4 ,

- 3) K_3PO_4 ,
- 6) NH_4Br ,
- 9) CsCl ,
- 12) KHCOO ,
- 15) CuCl_2 ,
- 18) NaHCO_3 ,
- 21) K_2SiO_3 ,
- 24) SrCl_2 ,
- 27) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,
- 30) CsNO_2 ,
- 33) K_3PO_4 ,
- 36) NaHSO_3

Варианты гидролиза:

1. Соль образована одноосновной слабой кислотой и однокислотным сильным основанием (NaCN , CH_3COONa , $\text{NaNO}_2\ldots$) – 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,

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

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

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



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

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

$$K_{\text{r}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{c}}} \quad (1)$$

$$K_{\text{r}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(к)}}} \quad (2)$$

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

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

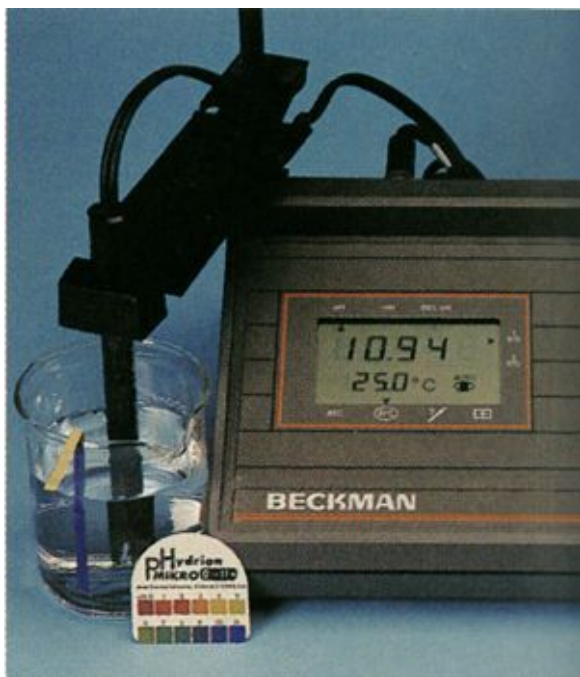
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_c}{K_{\text{Дк}}}}$$

CH_3COONa (pH>7)

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

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

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



2. Соль образована одноосновной сильной кислотой и однокислотным слабым основанием (NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{NO}_3\ldots$) – среда кислая

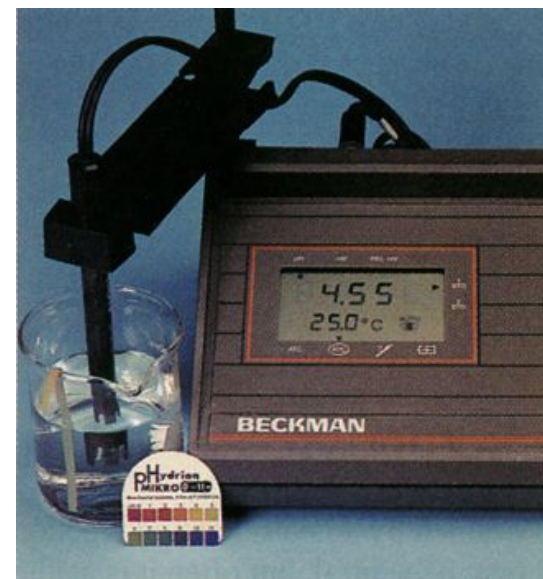
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_c$$

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

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

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

NH_4Cl pH<7



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

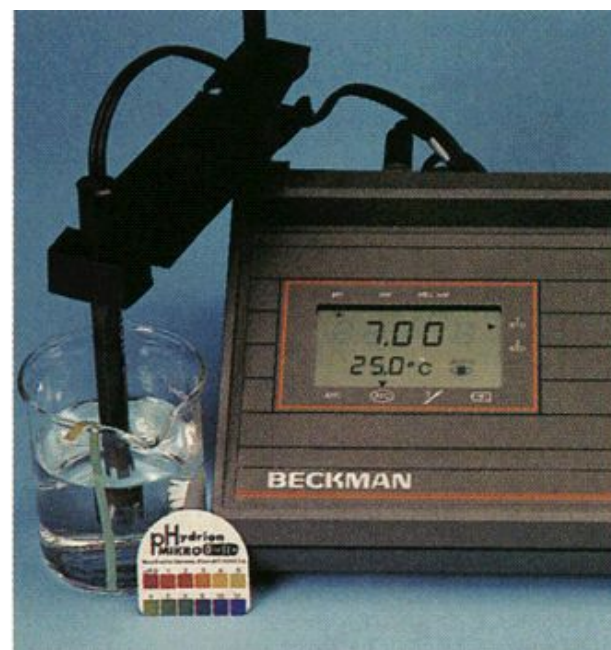
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{K}} - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{OCH}}$$

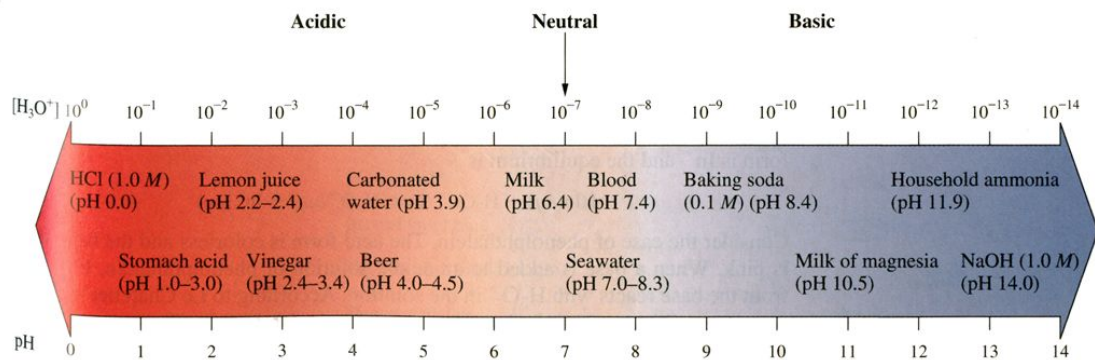
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{K}} \cdot K_{\text{OCH}}}};$$

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

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

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





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

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\partial K} + \frac{1}{2} \lg C_c$$

2. Соль образована одноосновной сильной кислотой и однокислотным слабым основанием (NH_4Cl , $NH_4NO_3...$) – **среда кислая**

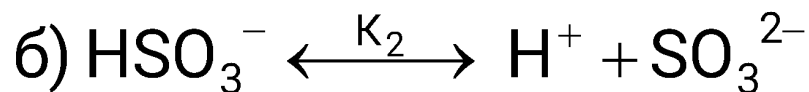
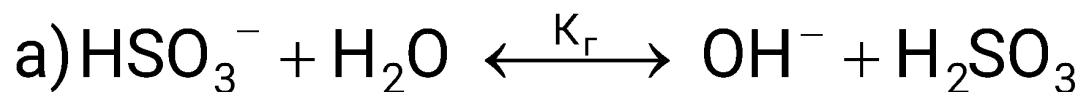
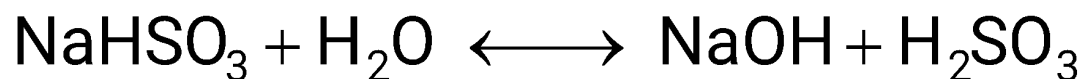
$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_c$$

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

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

Гидролиз кислых солей

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



В данном случае

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

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

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

или

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

Раствор пищевой соды NaHSO_3 имеет слабокислотную среду:

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

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

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

Растворы кислых солей фосфорной кислоты
имеют различный характер среды:

NaH_2PO_4 – кислая

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

$$pH = 4.69$$

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

Na_2HPO_4 - щелочная

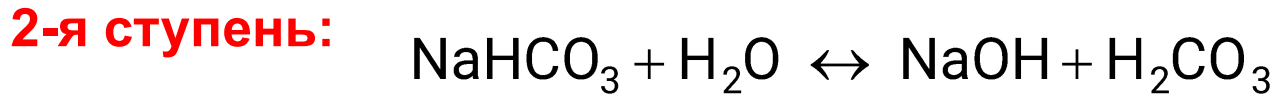
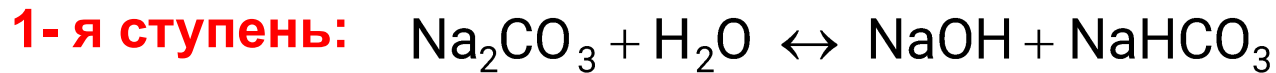
$$[H^+] = \sqrt{K_{2к} \cdot K_{3к}} = \sqrt{6.3 \cdot 10^{-8} \cdot 1.3 \cdot 10^{-12}} = 2.06 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 9.54$$

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

Ступенчатый гидролиз

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



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

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

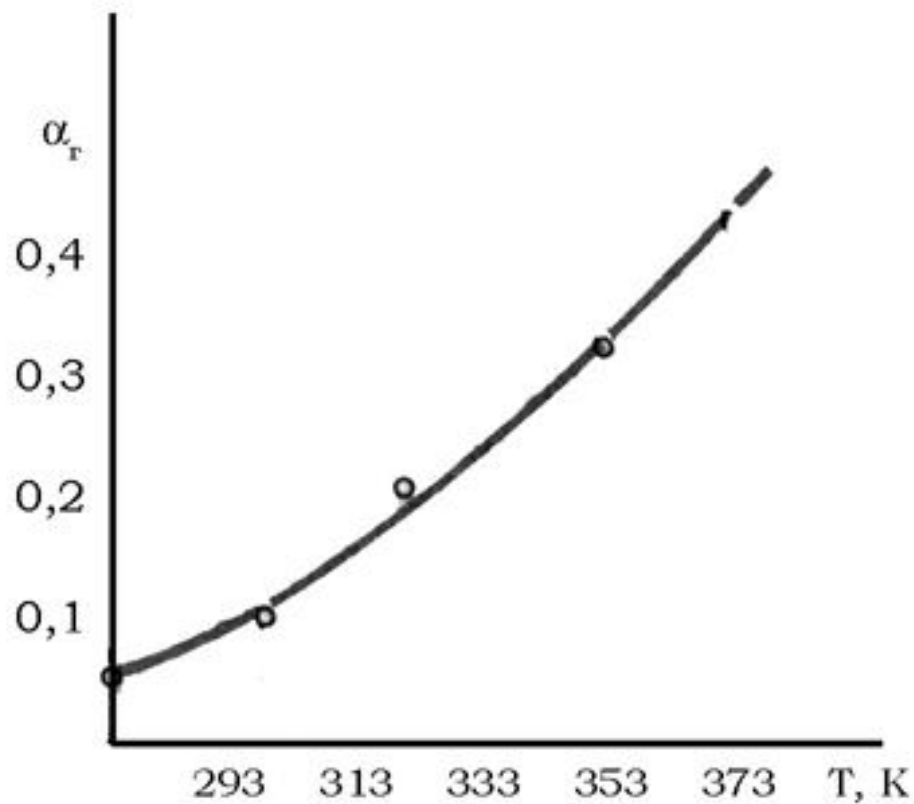
Сравнение величин $K_{г1}$ и $K_{г2}$ показывает, что практически гидролиз протекает только по первой ступени.

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
 $CrCl_3$ от температуры

)

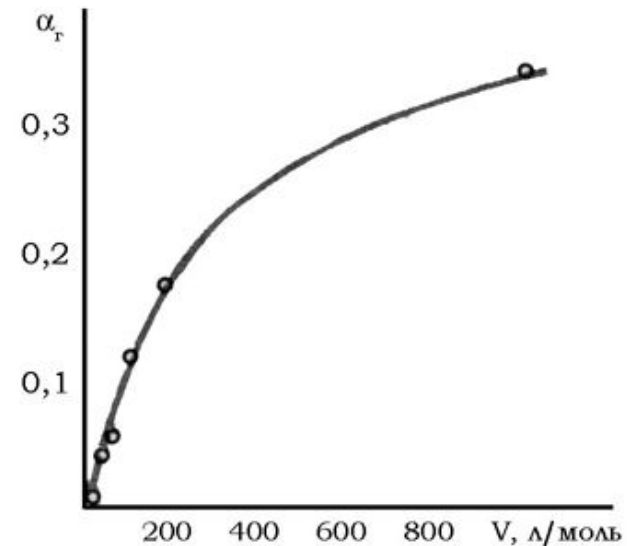
2. Добавление кислот и щелочей.

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

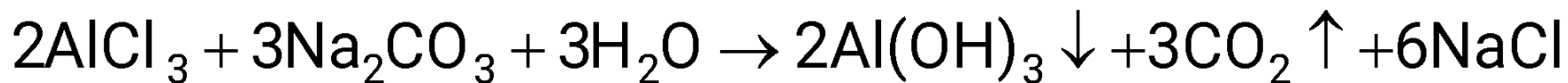
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_c \cdot K_{\hat{e}}}}$$



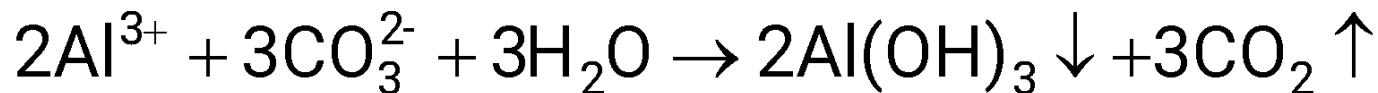
Зависимость степени гидролиза Na_2CO_3 от разбавления при 293 К

Необратимый гидролиз

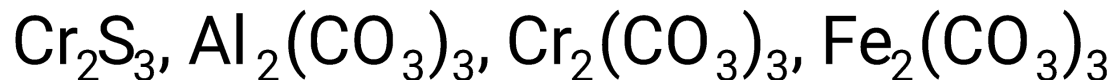
Если какое-либо из образующихся в процессе гидролиза веществ накапливается в растворе в таких количествах, что станет возможным выделение его в осадок или улетучивание в виде газа, то гидролиз будет необратимым, что приведет к полному разложению соли водой:



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, 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

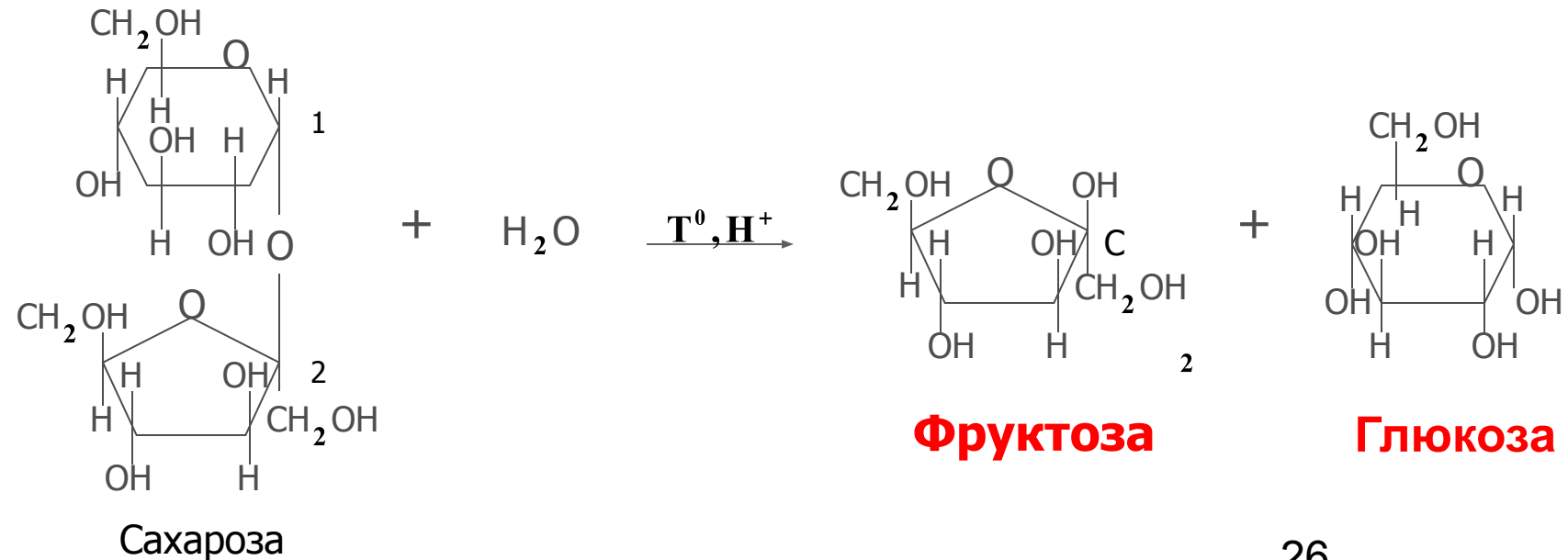
При правильном питании суточное потребление углеводов должно по массе в 4-5 раз превышать количество белков или жиров

Гидролиз сахарозы

Глюкоза- один из основных источников энергии для всех клеток.

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

+



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

Вещества, молекулы которых состоят из остатков α -аминокислот, связанных в длинные цепи пептидными связями.

Конечными продуктами окисления являются CO_2 и H_2O , а также мочевина, аммонийные соли, мочева́я кислота, аспарагин и некоторые другие, выводимые из организма с мочой и потом.

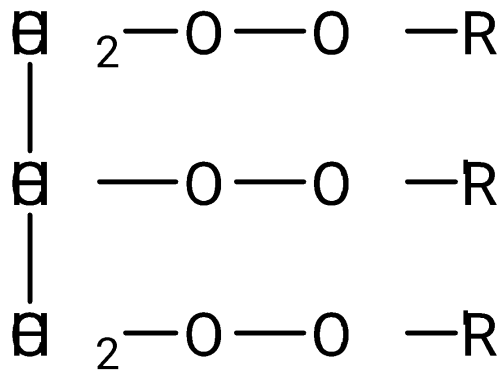
**калорийность 16,5-17,2 кДж/г
(4 – 4.2 ккал/г)**

**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)

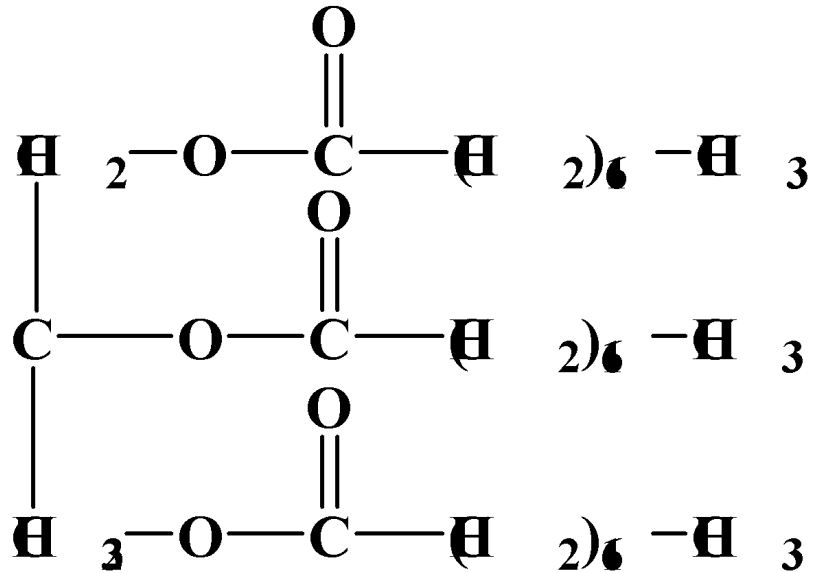


где **R, R' и R''** — радикалы жирных кислот. наибольшее значение из которых имеют стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, пальмитиновая $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{COOH}$ и олеиновая $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

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

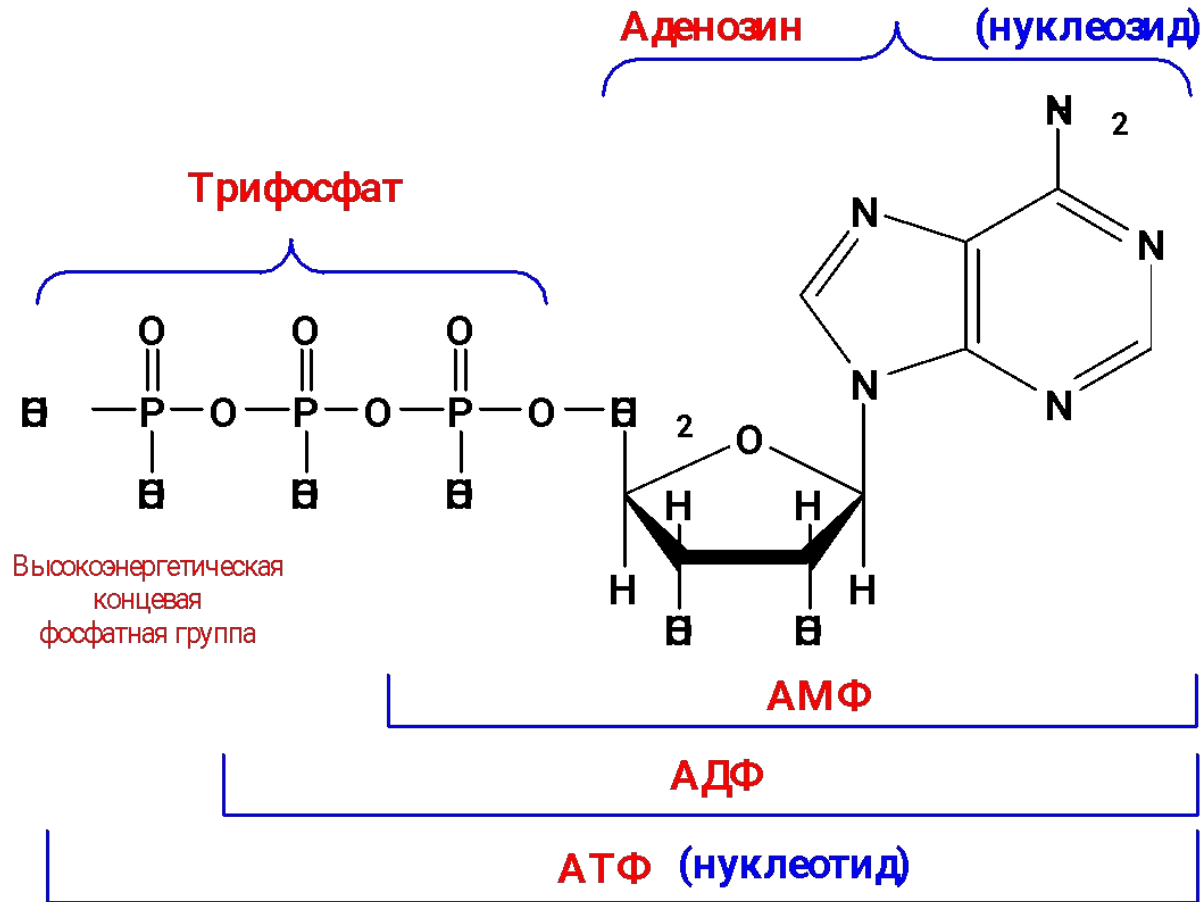
3. Гидролиз АТФ - источник энергии в организме

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.

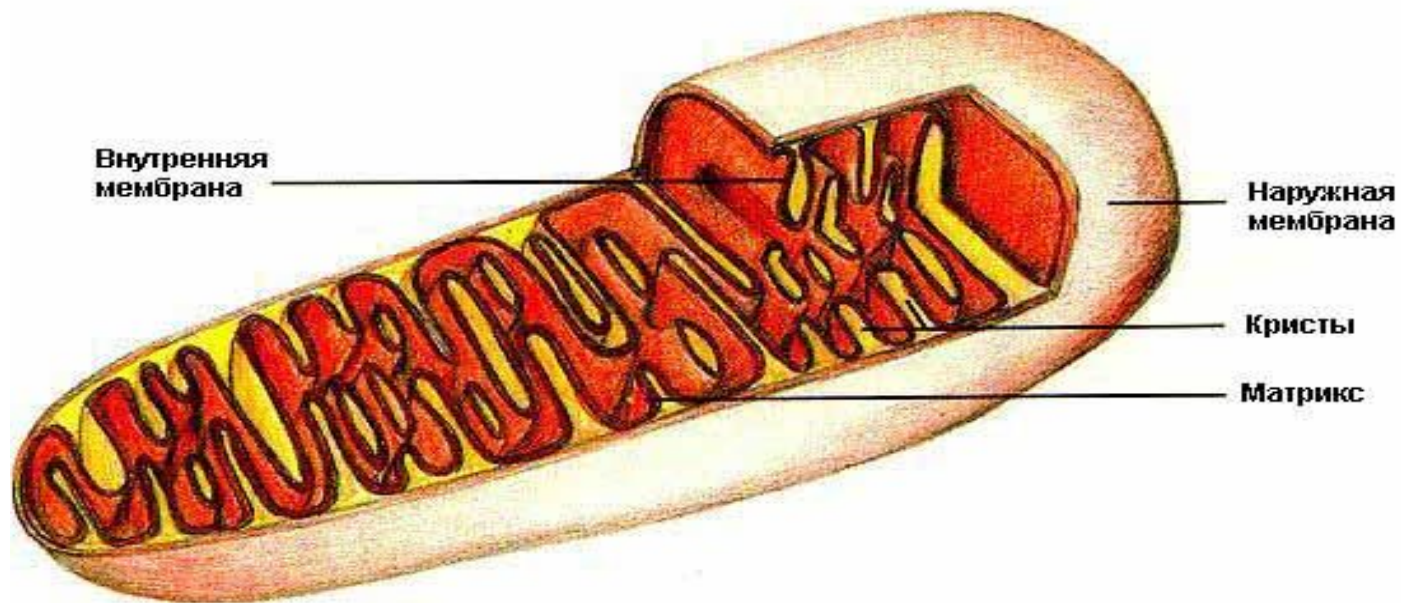
Главным источником энергии для биологических процессов биосинтеза белка, ионного транспорта, сокращения мышц, электрической активности нервных клеток является АТФ:

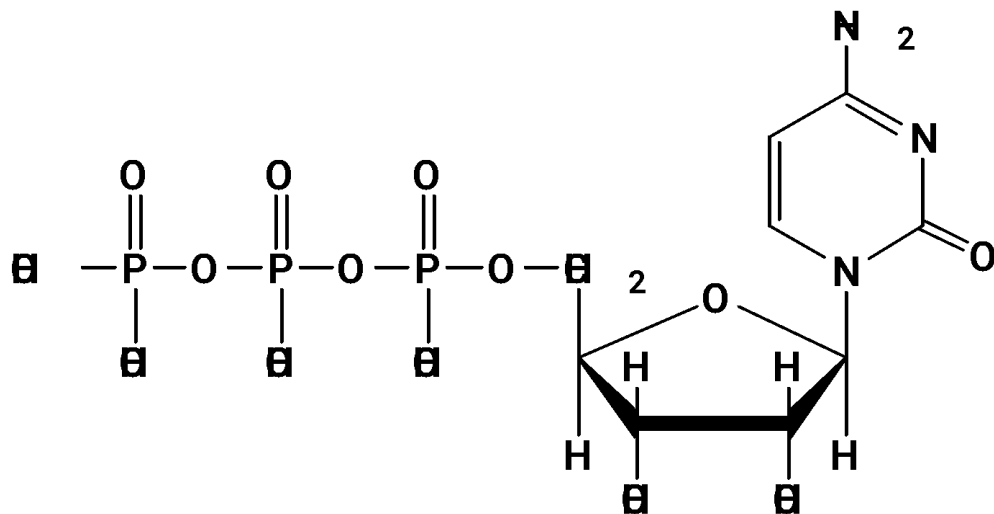


Гидролиз АТФ:

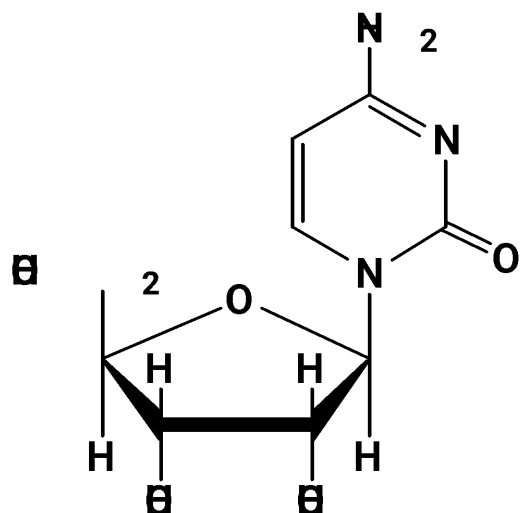


Образование АТФ в клетке происходит в митохондриях за счет энергии, выделяющейся при биологическом окислении.





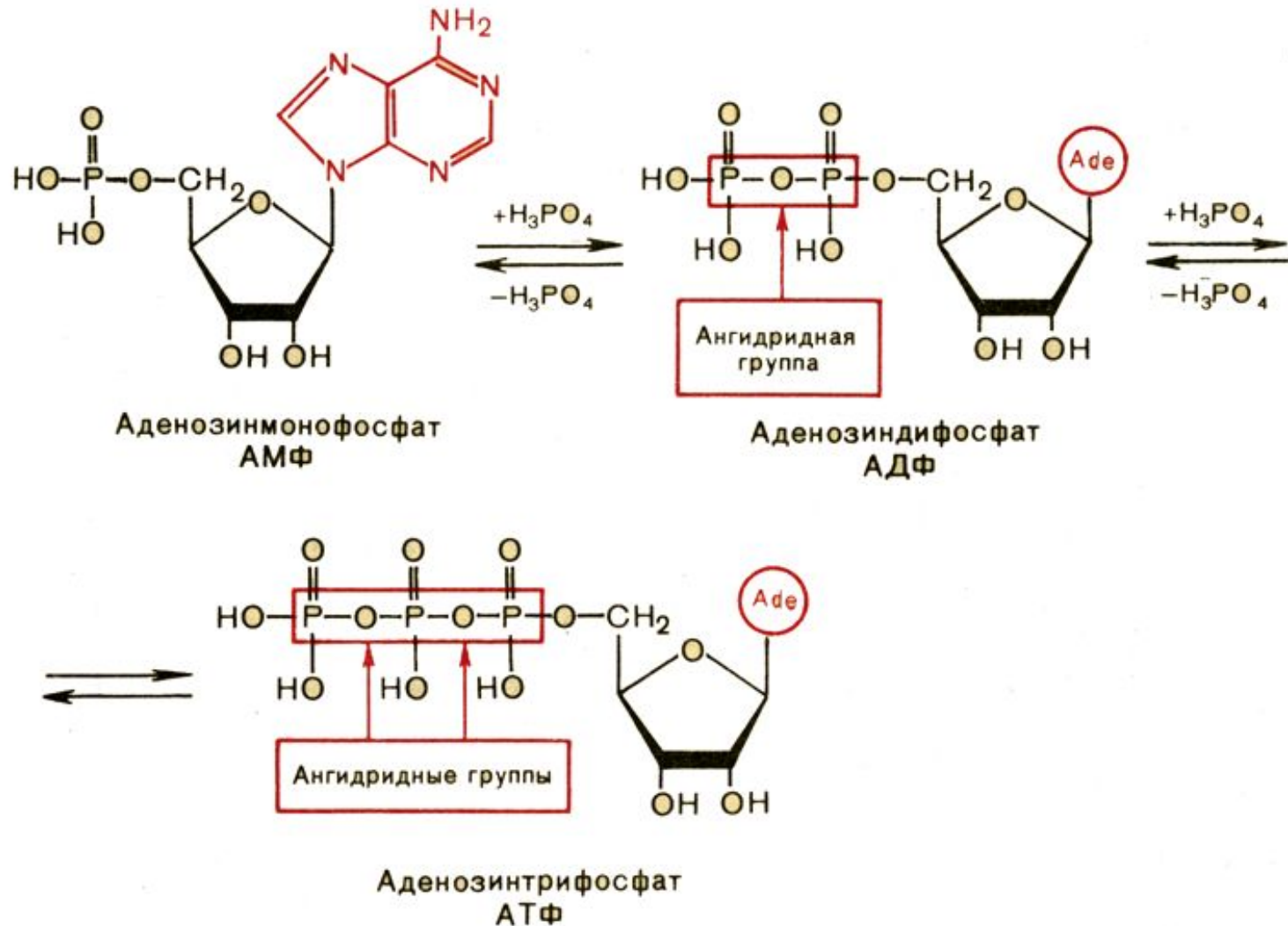
Цитозинтрифосфат
(нуклеотид)



+ 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.



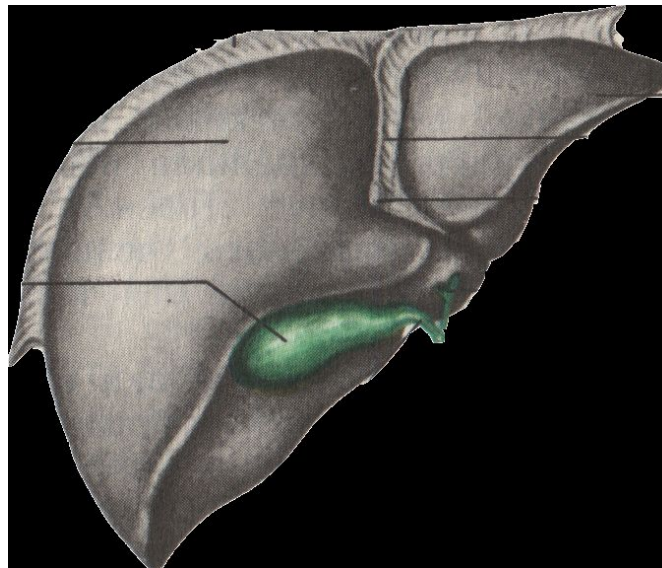
4. Гидролиз –один из важнейших путей метаболизма лекарственных препаратов и пищевых продуктов

**Процесс гидролиза может
идти:**

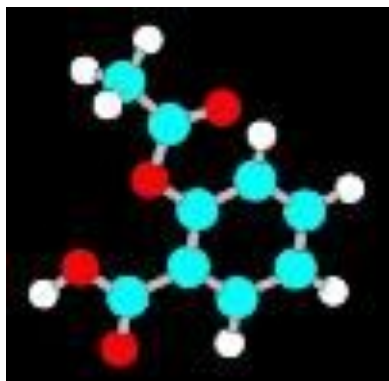
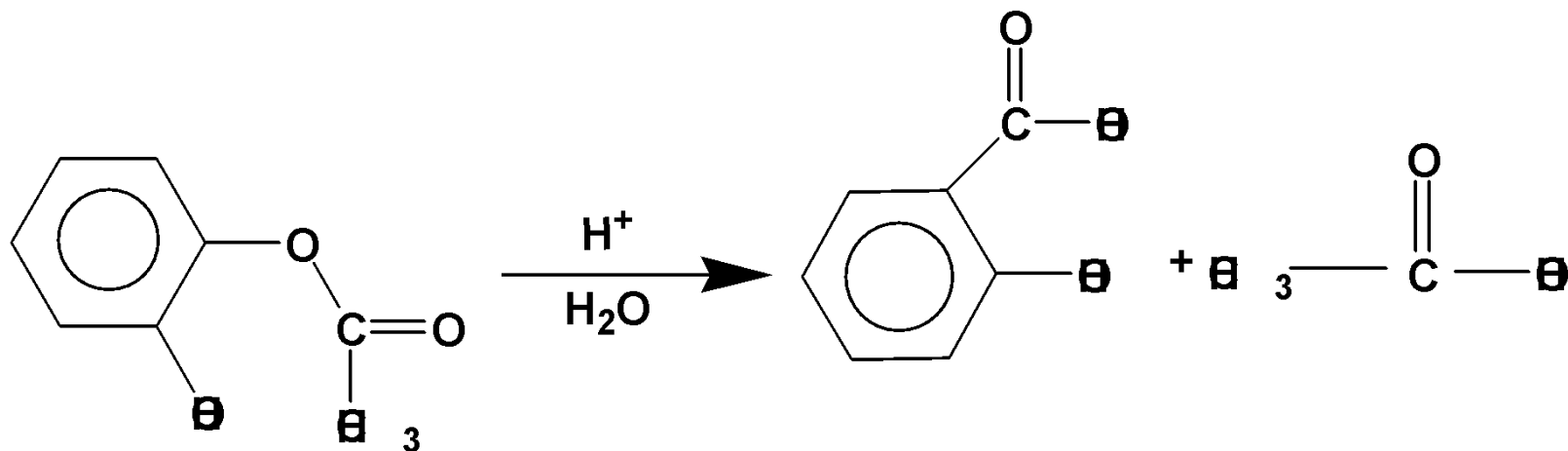
- В плазме крови
- На клеточных мембранах
- В цитоплазме клеток
- Во внутренних органеллах,
в частности в лизосомах

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

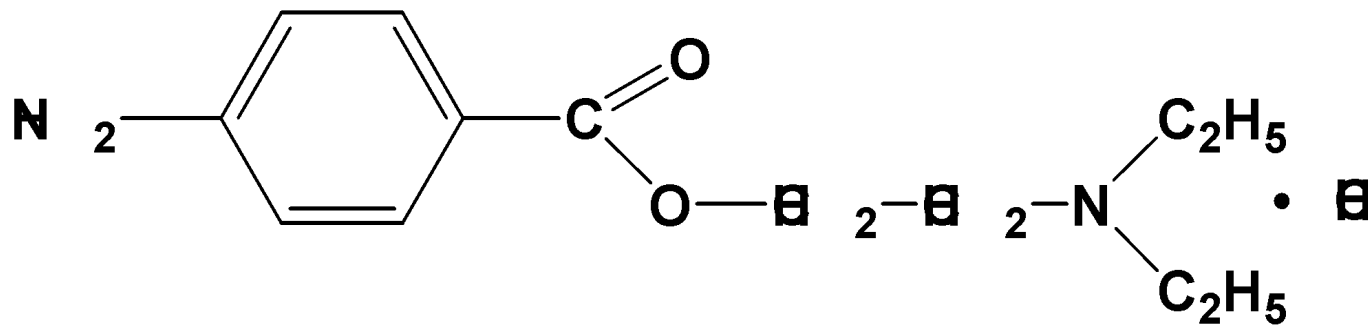
Эти ферментные системы локализованы либо в митохондриях, либо в микросомах, либо в гиалоплазме.



Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

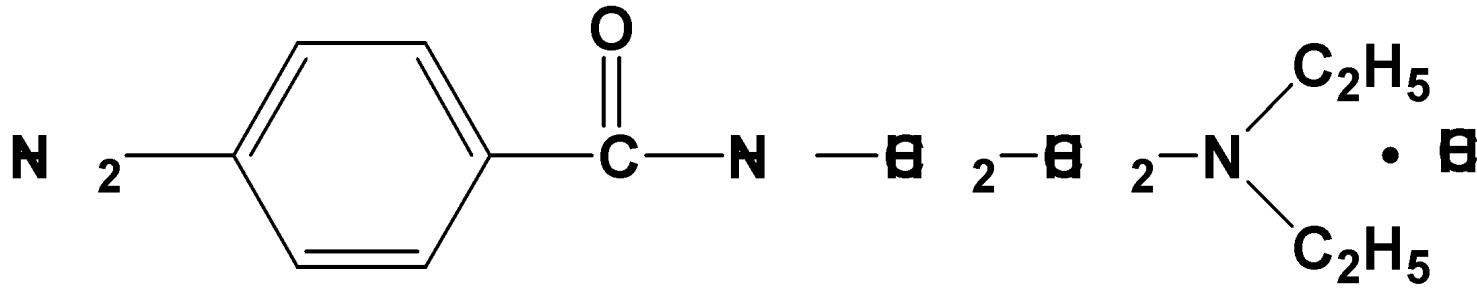


Среди производных парааминобензойной кислоты (ПАБК) с местной анестезирующей активностью наиболее изучен **новокаин**.



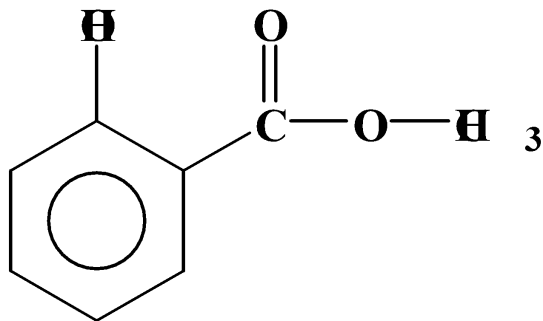
Его гидролиз у человека эстеразами плазмы осуществляется очень быстро.

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



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

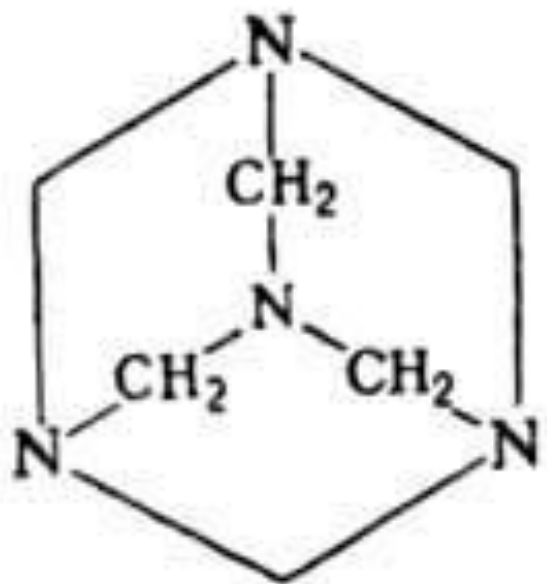
**Новокаинамид более стоек, чем новокаин, и менее токсичен.
Способен понижать возбудимость и проводимость сердечной
мышцы. Применяется при расстройствах сердечного ритма.**



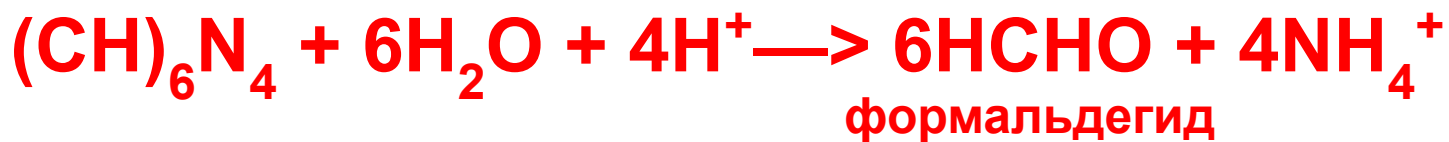
Анестезин, местный анестетик

Гидролиз уротропина

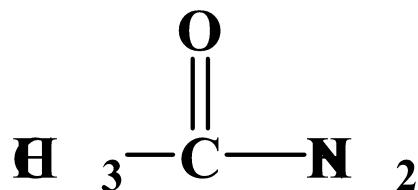
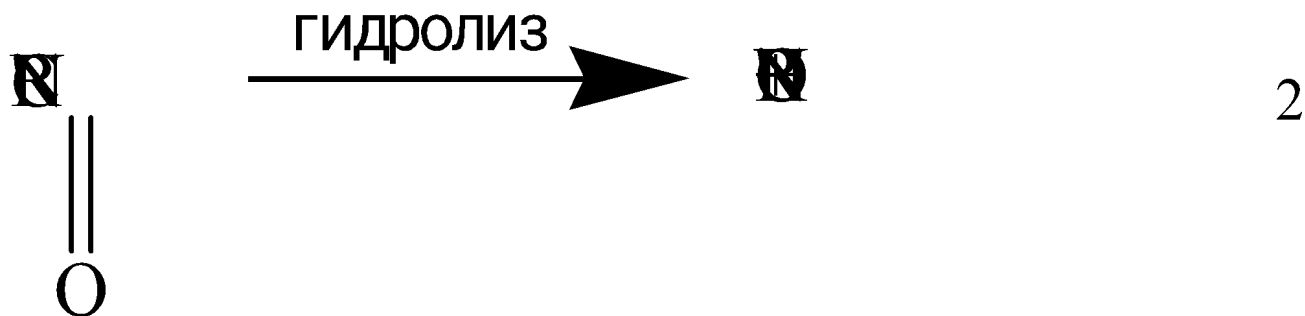
(дезинфицирующее средство при воспалении мочевых путей)



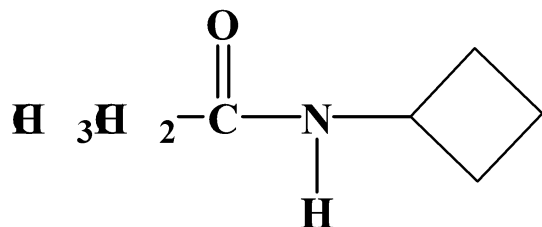
В организме (pH<7)
распадается с образованием
формальдегида (антисептические
свойства).



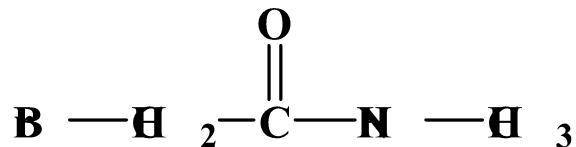
Гидролиз амидов, включая протеолиз белков и пептидов, содержащих амидную связь



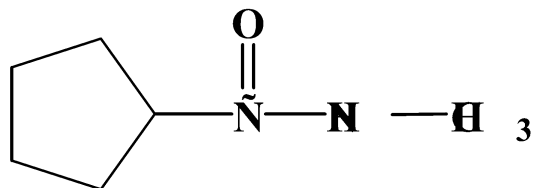
Этанамид (ацетамид)



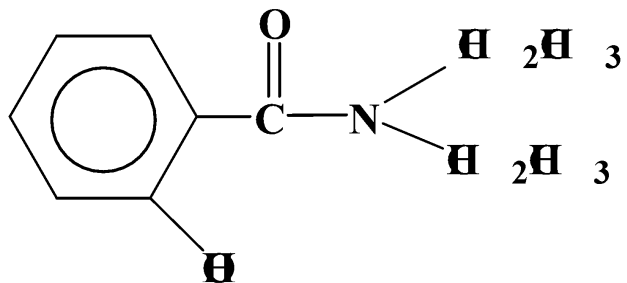
N – циклобутилпропанамид



2-бром-N-метилэтанамид

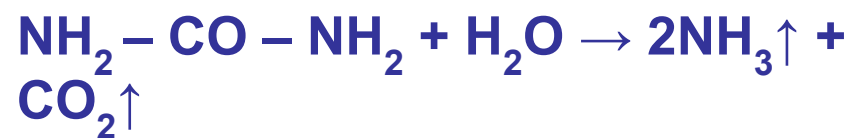
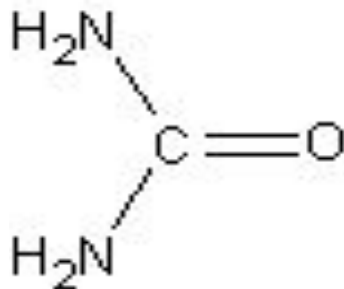


N-метилциклопентанкарбоксамид

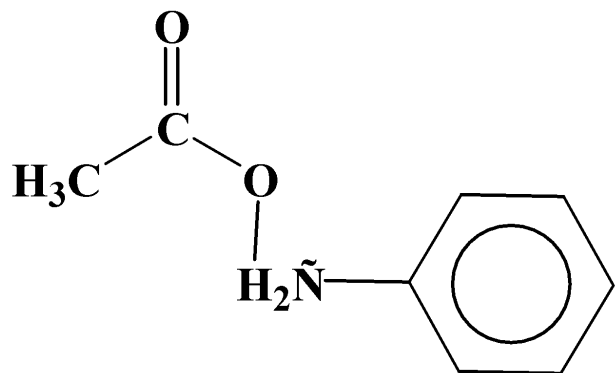


N,N-диэтилбензамид

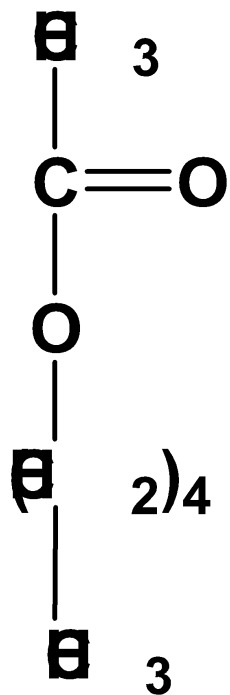
Гидролиз мочевины (амид угольной кислоты)



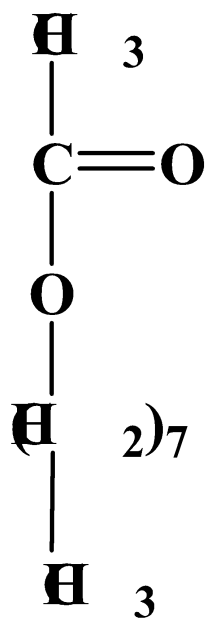
5. Гидролиз сложных эфиров



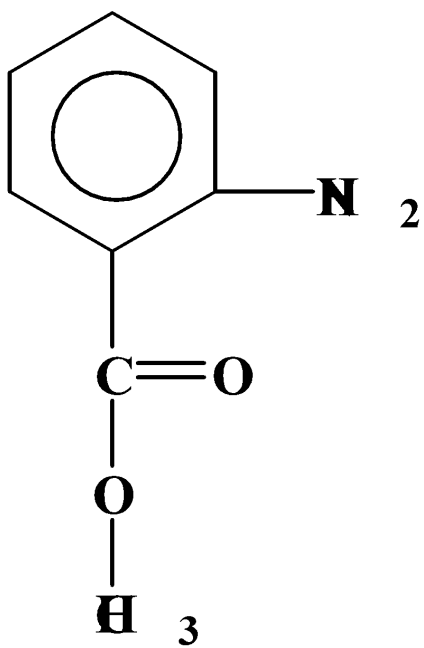
Бензилацетат, ответственен за запах жасмина



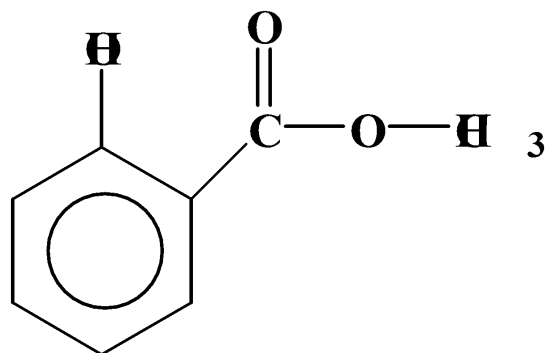
Пентилацетат



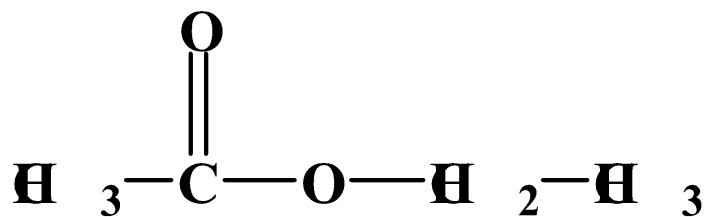
Октилацетат



Метилантранилат

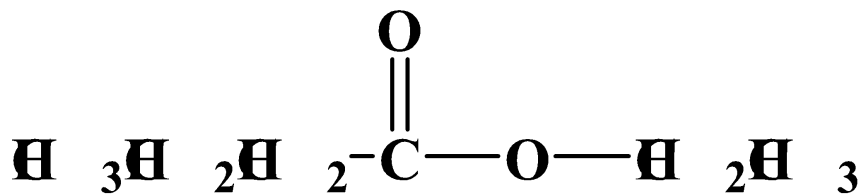


Метилсалицилат

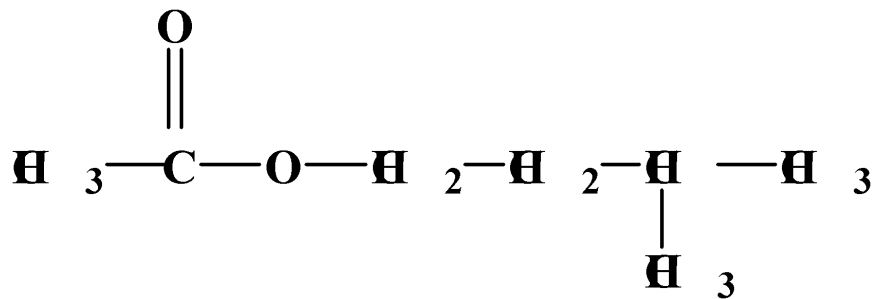


Этилацетат

**(растворитель для удаления
маникюрного лака)**



Этилбутанат



Изопентилацетат



Спасибо за внимание!