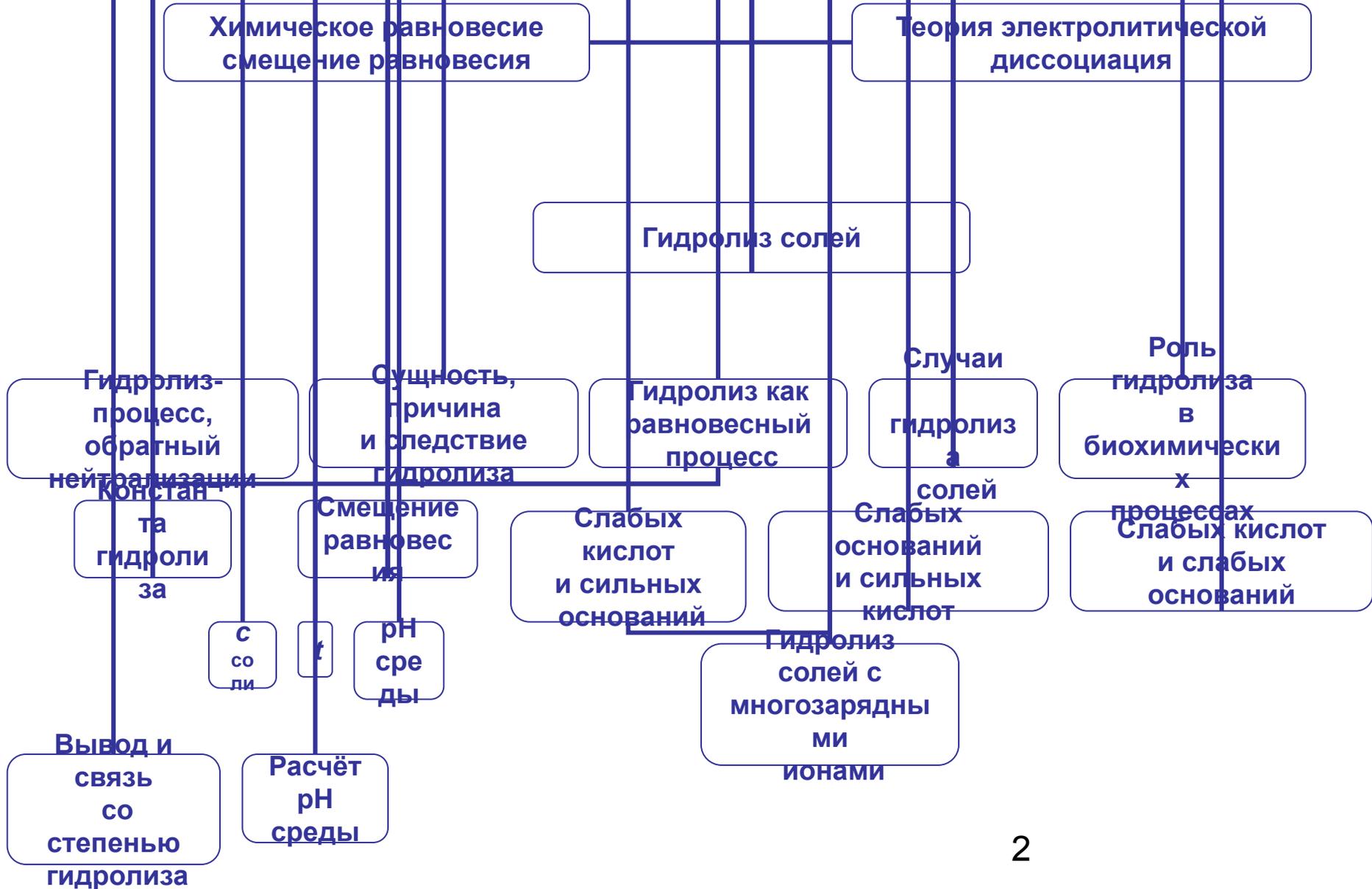




Кафедра общей и медицинской химии

"Гидролиз"

Граф структуры



Гидролиз солей – реакция обмена между солью и водой (взаимодействие ионов соли с молекулами воды).

Причина – образование слабых электролитов.

Следствие – смещение равновесия диссоциации воды, которое сопровождается изменением кислотности среды вследствие образования избытка ионов H^+ или OH^- .

Гидролиз – процесс:

- ✓ чаще всего обратимый
- ✓ ступенчатый (если это возможно)
- ✓ эндотермический, т. к. обратен реакции нейтрализации.

Количественно гидролиз характеризуется константой равновесия, которая называется **константой гидролиза K_h (K_r)**, и **степенью гидролиза h** – отношением количества вещества подвергшихся гидролизу ионов соли к исходному количеству вещества этих ионов.

сильные кислоты

HBr, HBrO₃, HBrO₄, HCl, HClO₃, HClO₄, H₂Cr₂O₇, HI, HIO₃, HMnO₄, HNCS, HNO₃, HReO₄, H₂SO₄, H₂SO₃(O₂), H₂SeO₄, HTcO₄ и комплексные кислоты; H₂CrO₄, H₄P₂O₇, H₂S_nO₆, H₂SO₃S – только по I-ой ступени;

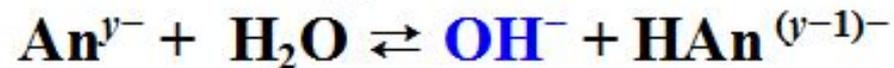
сильные основания (щелочи)

Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, CsOH, Eu(OH)₂, FrOH, KOH, LiOH, NaOH, Ra(OH)₂, RbOH, Sm(OH)₂, Sr(OH)₂, TlOH и комплексные основания.

Варианты гидролиза:

1. с M раствор соли, образованной слабой кислотой H_yAn с константой диссоциации K_a (при $y > 1$ используется константа последней ступени диссоциации кислоты $K_{a,y}$) и сильным основанием. Гидролиз по аниону, среда щелочная.

Краткое ионное уравнение (для любых y):



Выражение константы гидролиза (равновесная концентрация жидкой воды $[H_2O]$ не входит в выражение)

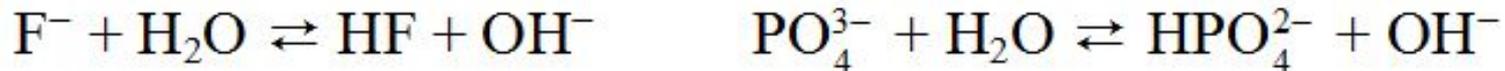
$$K_h = \frac{[OH^-] \cdot [HAn^{(y-1)-}]}{[An^{y-}]}$$

Домножим числитель и знаменатель на $[H^+]$ и перегруппируем:

$$K_h = \frac{[OH^-] \cdot [HAn^{(y-1)-}]}{[An^{y-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{\frac{[H^+] \cdot [An^{y-}]}{[HAn^{(y-1)-}]}} = \frac{K_w}{K_a}$$

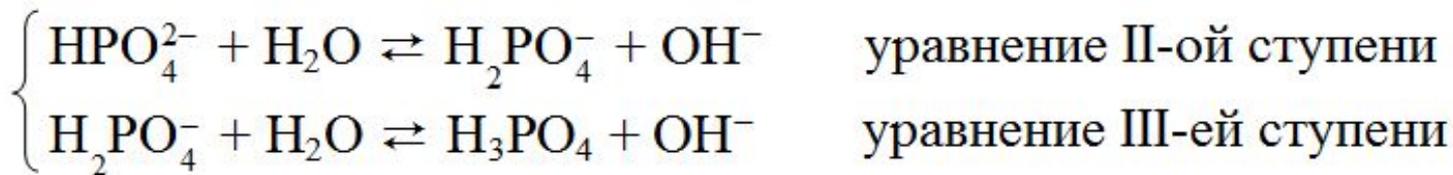
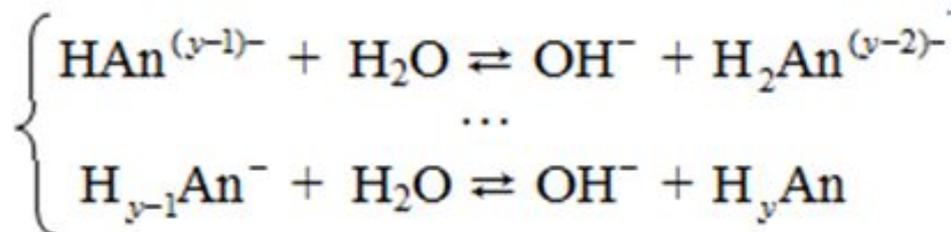
Соли KF и Na₃PO₄

Краткие ионные уравнения:



$$K_h(\text{KF}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HF})} \quad K_h(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{K_w}{K_{a,III}(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

Если $y > 1$, то теоретически кроме 1-ой степени гидролиз возможен еще в несколько ($y-1$) ступеней, каждая из которых – это последовательное взаимодействие образующегося на предыдущей ступени аниона с молекулой воды:



В обычных условиях заметно протекает только 1-ая ступень (газ CO₂ из раствора карбоната не выделяется). Нагреванием и разбавлением раствора иногда можно добиться реализации гидролиза по 2-ой и даже по 3-ей ступени.

$[\text{OH}^-] = [\text{HAn}^{(y-1)-}]$, $[\text{An}^{y-}] = q \cdot c - [\text{OH}^-]$,
где q – индекс при формуле аниона в формуле соли

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{q \cdot c - [\text{OH}^-]} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{K_h^2 + 4 \cdot K_h \cdot q \cdot c} - K_h}{2}$$

При $c/K_h > 100$ используют более простые уравнения:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot q \cdot c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot q \cdot c}$$

$$\lg[\text{OH}^-] = 0,5 \cdot (\lg K_w + \lg q \cdot c - \lg K_a); \quad \text{pOH} = 7 - 0,5 \cdot (\lg q \cdot c + \text{p}K_a).$$

$$\text{pH} = 7 + 0,5 \cdot (\lg q \cdot c + \text{p}K_a)$$

0,05 M раствор $\text{Sr}(\text{CN})_2$; $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9,31$

$$\text{pH} = 7 + 0,5 \cdot [\lg (2 \cdot 0,05) + 9,31] = 11,16.$$

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{q \cdot c} \Rightarrow [\text{OH}^-] = q \cdot c \cdot h; \quad K_h = \frac{(q \cdot c \cdot h)^2}{q \cdot c - q \cdot c \cdot h} = \frac{q \cdot c \cdot h^2}{1 - h}$$

При $c/K_h > 100$ ($h \leq 0,05$):

$$K_h = q \cdot c \cdot h^2 \Leftrightarrow h = \sqrt{\frac{K_h}{q \cdot c}} = \sqrt{\frac{K_w}{q \cdot c \cdot K_a}}$$

Чем слабее кислота, образующая соль (меньше K_a), тем больше h .

2. с M раствор соли, образованной слабым основанием $M(\text{OH})_x$ с константой диссоциации K_b (при $x > 1$ используется константа последней ступени диссоциации кислоты $K_{b,x}$) и сильной кислотой. Гидролиз по катиону, среда кислая.

Краткое ионное уравнение (для любых x):



Выражение константы гидролиза (равновесная концентрация жидкой воды $[H_2O]$ не входит в выражение)

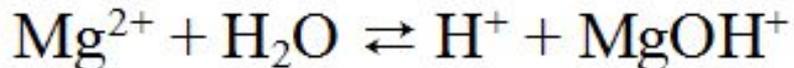
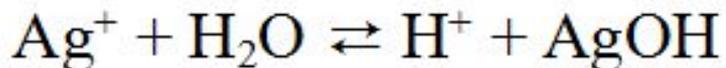
$$K_h = \frac{[H^+] \cdot [MOH^{(x-1)+}]}{[M^{x+}]}$$

Домножим числитель и знаменатель на $[OH^-]$ и перегруппируем:

$$K_h = \frac{[H^+] \cdot [MOH^{(x-1)+}]}{[M^{x+}]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{\frac{[M^{x+}] \cdot [OH^-]}{[MOH^{(x-1)+}]}} = \frac{K_w}{K_b}$$

Соли $AgNO_3$ и $MgSO_4$

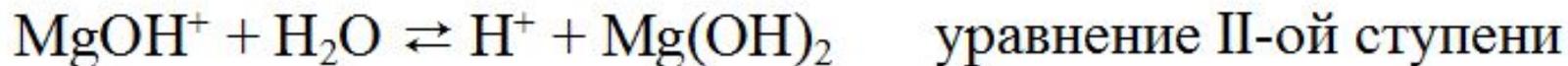
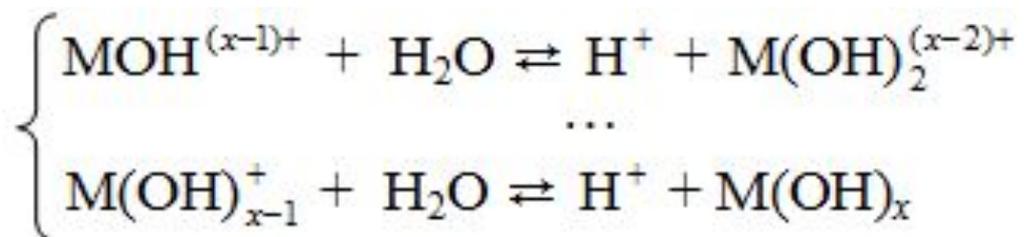
Краткие ионные уравнения:



$$K_h(AgNO_3) = \frac{K_w}{K_b(AgOH)}$$

$$K_h(MgSO_4) = \frac{K_w}{K_{b,II}(Mg(OH)_2)}$$

Если $x > 1$, то теоретически кроме 1-ой степени гидролиз возможен еще в несколько $(x-1)$ ступеней, каждая из которых – это последовательное взаимодействие образующегося на предыдущей ступени катиона с молекулой воды:



В обычных условиях заметно протекает только 1-ая ступень (осадок Mg(OH)_2 из раствора соли магния не выпадает). Нагреванием и разбавлением раствора иногда можно добиться реализации гидролиза по 2-ой и даже по 3-ей ступени.

$$[\text{H}^+] = [\text{MOH}^{(x-1)-}], \quad [\text{M}^{x+}] = p \cdot c - [\text{H}^+],$$

где p – индекс при формуле катиона в формуле соли

$$K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{p \cdot c - [\text{H}^+]} \Leftrightarrow [\text{H}^+] = \frac{\sqrt{K_h^2 + 4 \cdot K_h \cdot p \cdot c} - K_h}{2} \quad 10$$

При $c/K_h > 100$ используют более простые уравнения:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h \cdot p \cdot c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot p \cdot c}$$

$$\lg [\text{H}^+] = 0,5 \cdot (\lg K_w + \lg p \cdot c - \lg K_b).$$

$$\text{pH} = 7 - 0,5 \cdot (\lg p \cdot c + \text{p}K_b).$$

0,04 М раствор AlCl_3 ; $\text{p}K_{b,\text{III}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 8,98$

$$\text{pH} = 7 - 0,5 \cdot [\lg (1 \cdot 0,04) + 8,98] = 3,21.$$

$$h = \frac{[\text{H}^+]}{p \cdot c} \Rightarrow [\text{H}^+] = p \cdot c \cdot h; \quad K_h = \frac{(p \cdot c \cdot h)^2}{p \cdot c - p \cdot c \cdot h} = \frac{p \cdot c \cdot h^2}{1 - h}$$

При $c/K_h > 100$ ($h \leq 0,05$):

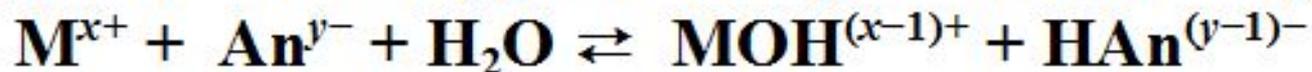
$$K_h = p \cdot c \cdot h^2 \Leftrightarrow h = \sqrt{\frac{K_h}{p \cdot c}} = \sqrt{\frac{K_w}{p \cdot c \cdot K_b}}$$

Чем слабее основание, образующее соль (меньше K_b), тем больше h .

3. с М раствор соли, образованной слабым основанием $M(OH)_x$ с константой диссоциации K_b (при $x > 1$ используется константа последней ступени диссоциации кислоты $K_{b,x}$) и слабой кислотой H_yAn с константой диссоциации K_a (при $y > 1$ используется константа последней ступени диссоциации кислоты $K_{a,y}$). Гидролиз по катиону и аниону (обоим ионам). среда зависит от соотношения K_b и K_a .

Соотношение K_a и K_b	$K_a = K_b$	$K_a > K_b$	$K_a < K_b$
Среда раствора соли	нейтральная $pH = 7$	слабокислая $2 < pH < 7$	слабощелочная $7 < pH < 12$

Краткое ионное уравнение (для любых x и y):



Выражение константы гидролиза (равновесная концентрация жидкой воды $[H_2O]$ не входит в выражение)

$$K_h = \frac{[\text{MOH}^{(x-1)+}] \cdot [\text{HAn}^{(y-1)-}]}{[\text{M}^{x+}] \cdot [\text{An}^{y-}]}$$

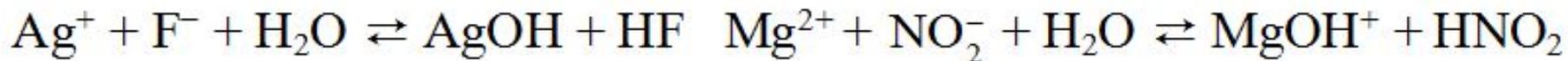
Умножим числитель и знаменатель на $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ и перегруппируем:

$$K_h = \frac{[\text{MOH}^{(x-1)+}] \cdot [\text{HAn}^{(y-1)-}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{M}^{x+}] \cdot [\text{An}^{y-}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} =$$

$$= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{\left(\frac{[\text{M}^{x+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MOH}^{(x-1)+}] } \right) \cdot \left(\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^{y-}]}{[\text{HAn}^{(y-1)-}] } \right)} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_a}$$

Соли AgF и $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$

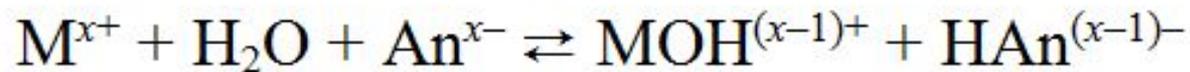
Краткие ионные уравнения:



$$K_h(\text{AgF}) = \frac{K_w}{K_b(\text{AgOH}) \cdot K_a(\text{HF})} \quad K_h(\text{Mg}(\text{NO}_2)_2) = \frac{K_w}{K_{b,\text{II}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) \cdot K_a(\text{HNO}_2)}$$

Вывод уравнения для расчета pH раствора такой соли в общем виде очень громоздкий, поэтому рассмотрим только случай $p = q = 1$ (при $c > 10^{-5}$ моль/л):

Краткое ионное уравнение гидролиза:



$$K_h = \frac{[MOH^{(x-1)+}] \cdot [HAn^{(x-1)-}]}{[M^{x+}] \cdot [An^{x-}]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$$[MOH^{(x-1)+}] = [HAn^{(x-1)-}] = h \cdot c.$$

$$[M^{x+}] = c - [MOH^{(x-1)+}] = c - h \cdot c = c \cdot (1 - h).$$

$$[An^{x-}] = c - [HAn^{(x-1)-}] = c - h \cdot c = c \cdot (1 - h).$$

$$K_h = \frac{c \cdot h \cdot c \cdot h}{c \cdot (1 - h) \cdot c \cdot (1 - h)} = \frac{c^2 \cdot h^2}{c^2 \cdot (1 - h)^2} \Rightarrow \sqrt{K_h} = \frac{h}{1 - h}$$

$$h = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}}$$

***h* раствора такой соли не зависит от ее концентрации!**

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [An^{x-}]}{[HAn^{(x-1)-}]} \Rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{[HAn^{(x-1)-}]}{[An^{x-}]} = K_a \cdot \frac{h \cdot c}{c \cdot (1-h)} =$$

$$= K_a \cdot \frac{h}{1-h} = K_a \cdot \frac{1 + \sqrt{K_h}}{1 - \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}}} = K_a \cdot \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h} - \sqrt{K_h}} = K_a \cdot \sqrt{K_h}$$

$$[H^+] = K_a \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

$$pH = 7 + 0,5 \cdot (pK_a - pK_b)$$

pH раствора такой соли не зависит от ее концентрации!

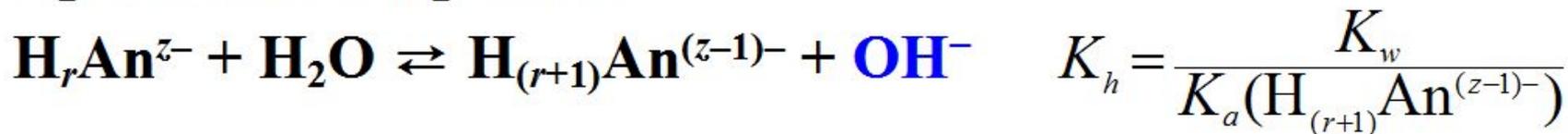
Раствор $MgSO_3S$; $pK_{b,II}(Mg(OH)_2) = 2,58$; $pK_{a,II}(H_2SO_3S) = 1,72$.

$$pH = 7 + 0,5 \cdot [1,72 - 2,58] = 6,57.$$

4. с M раствор кислой соли, образованной слабой кислотой H_yAn ($y > 1$) и сильным основанием. В растворах таких солей одновременно протекают гидролиз и диссоциация гидроанионов, поэтому среда зависит от соотношения констант равновесия этих процессов K_h и K_d .

Соотношение K_h и K_d	$K_h = K_d$	$K_h < K_d$	$K_h > K_d$
Среда раствора соли	нейтральная $pH = 7$	слабокислая $2 < pH < 7$	слабощелочная $7 < pH < 12$

Уравнение гидролиза



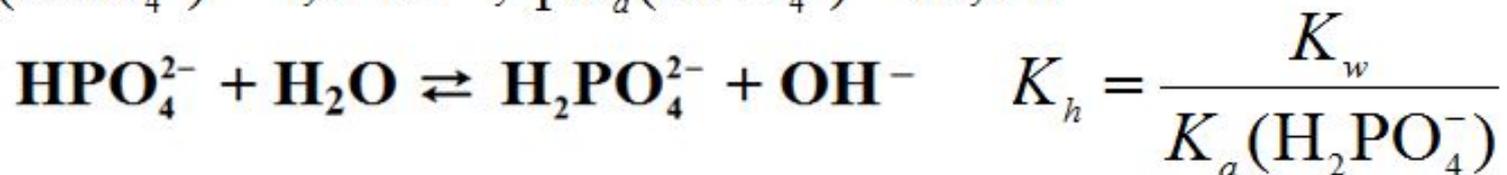
Уравнение диссоциации ($r > 0$)



$$[H^+] = \sqrt{K_a(H_{(r+1)}An^{(z-1)-}) \cdot K_d}$$

$$pH = 0,5 \cdot [pK_a(H_{(r+1)}An^{(z-1)-}) + pK_{16^d}]$$

Раствор Na_2HPO_4 $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$
 $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,6 \cdot 10^{-13}$; $\text{p}K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,34$.



$$K_h = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7} > K_d = 4,6 \cdot 10^{-13} \Rightarrow$$

\Rightarrow среда слабощелочная.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,6 \cdot 10^{-13}} = 1,69 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$
$$\text{pH} = -\lg 1,69 \cdot 10^{-10} = 9,77 = 0,5 \cdot [7,21 + 12,34] = 9,77$$

Раствор NaH_2PO_4 обладает **слабокислой** реакцией

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (2,14 + 7,21) = 4,67.$$

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

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (6,37 + 10,33) = 8,35.$$

Раствор NaHSO_3 имеет **слабокислую** среду

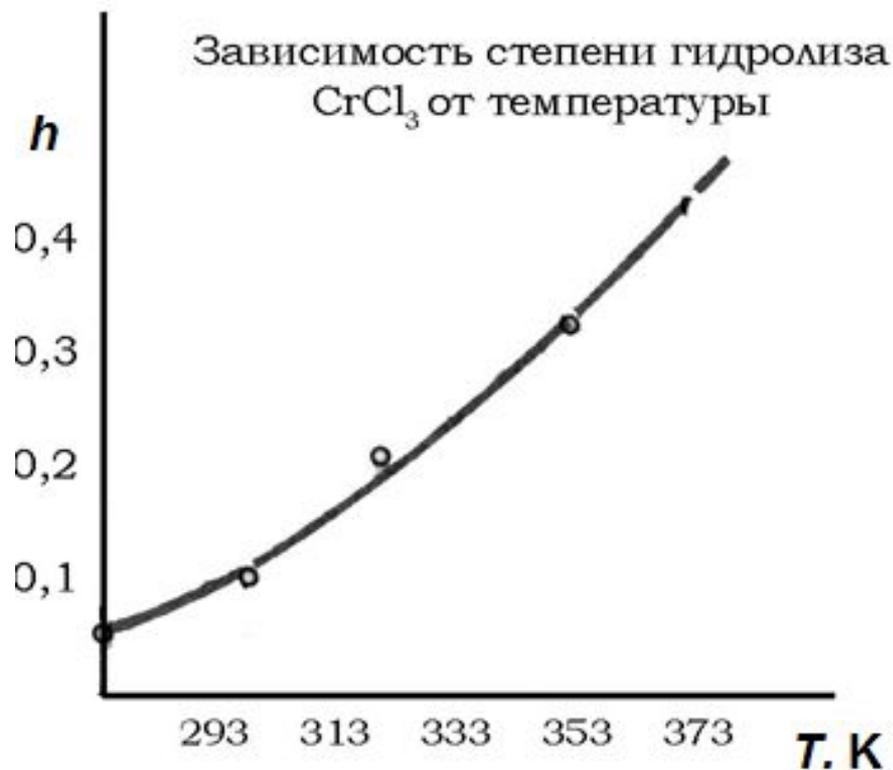
$$\text{pH} = 0,5 \cdot (1,78 + 7,20) = 4,49.$$

pH раствора кислой соли не зависит от ее концентрации!

Смещение равновесия обратимого гидролиза

1. Влияние температуры:

Гидролиз эндотермичен, с повышением температуры равновесие смещается вправо, h растет.



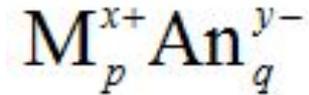
2. Добавление сильных кислот (H^+) и щелочей (OH^-).

а) В случае обратимого гидролиза **по катиону** одним из продуктов реакции является H^+ , поэтому **при добавлении H^+** (подкислении) равновесие смещается **влево** (гидролиз **подавляется**). При **добавлении OH^-** (подщелачивании) последние связывают H^+ в H_2O , смещая равновесие вправо (гидролиз **усиливается**).

б) В случае обратимого гидролиза **по аниону** одним из продуктов реакции является OH^- , поэтому **при добавлении OH^-** (подщелачивании) равновесие смещается **влево** (гидролиз **подавляется**). При **добавлении H^+** (подкислении) последние связывают OH^- в H_2O , смещая равновесие вправо (гидролиз **усиливается**).

3. Разбавление раствора.

Оно смещает вправо равновесие обратимого гидролиза по одному виду ионов (по катиону, по аниону), h растет. Добавление соли в раствор тоже смещает равновесие вправо, но h при этом падает.



по катиону: $h = \sqrt{\frac{K_h}{p \cdot c}}$ по аниону: $h = \sqrt{\frac{K_h}{q \cdot c}}$

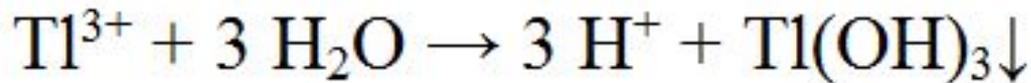
При обратимом гидролизе по обоим ионам и при гидролизе кислой соли разбавление не влияет на равновесие.

Необратимый гидролиз

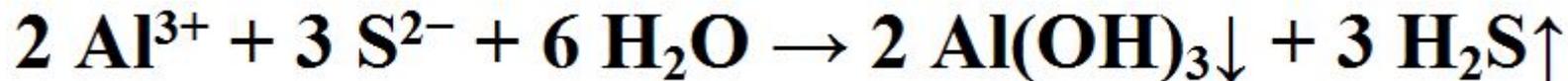
Если продукт гидролиза накапливается в растворе в таком количестве, что может выпасть в осадок или выделиться в виде газа, то гидролиз будет **необратимым**.

Возможные случаи:

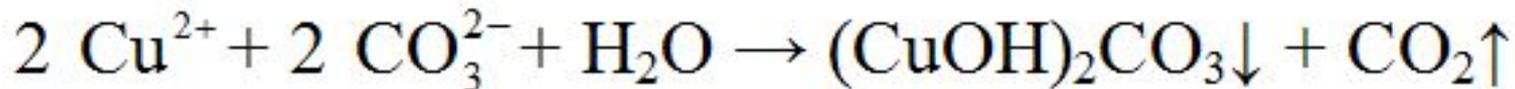
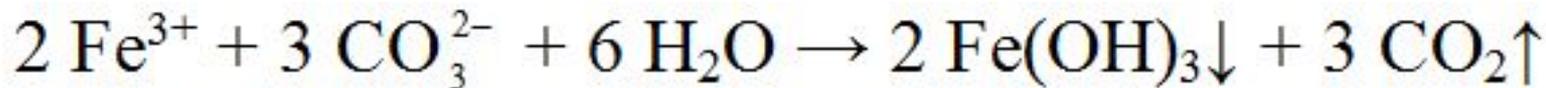
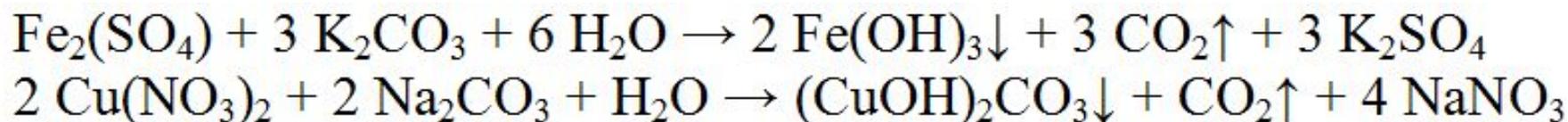
а) соли очень слабых оснований и сильных кислот – **необратимый гидролиз по катиону** [это относится к разбавленным растворам солей **Bi(III), Hg(II), Pd(II), Sb(III), Sn(II), Tl(III)** и **всех металлов(IV)**]



б) соли многокислотных слабых оснований и многоосновных слабых кислот, не являющиеся нерастворимыми в воде – **необратимый гидролиз по обоим ионам**



Частным случаем последнего варианта является **взаимное усиление гидролиза**, протекающее при попытке получить по обменной реакции в растворе соль вышеуказанного типа (многокислотного слабого основания и слабой кислоты, не являющаяся нерастворимой в воде) – **тоже необратимый гидролиз по обоим ионам**. Его продукты не обязательно кислота (или продукт ее распада) и основание/амфотерный гидроксид, могут образовываться и основные соли:



Роль гидролиза биоорганических соединений в процессах жизнедеятельности

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

каталаза крови – при рН = 7,0;

тканевые катепсины в среде, близкой к нейтральной, катализируют синтез белка, а в кислой – расщепляют его.

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

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. Катионы водорода катализируют гидролиз жиров.
- ✓ Усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после полного их гидролиза ферментами до моносахаридов. Катионы водорода катализируют гидролиз сахарозы.
- ✓ Белки гидролизуются до веществ, которые лишь потом могут усваиваться.

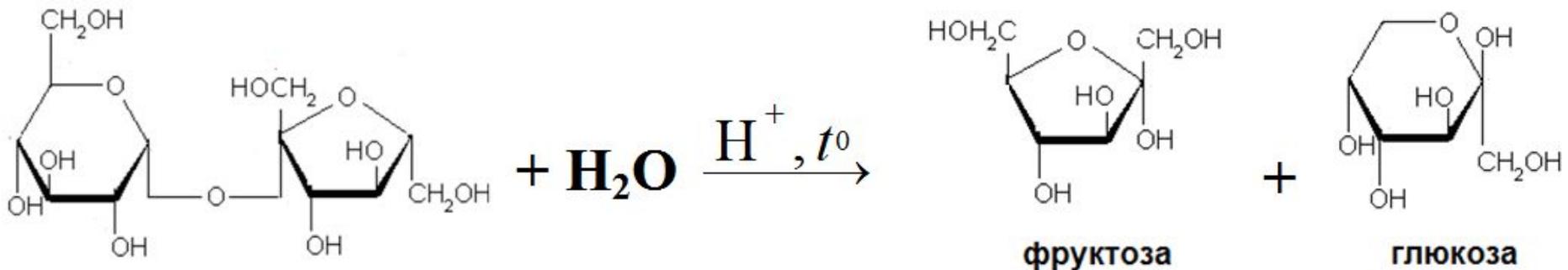
Гидролиз сахарозы

Глюкоза – один из основных источников энергии для всех клеток.

Образует полисахариды:

в клетках растений – крахмал, в клетках животных – гликоген.

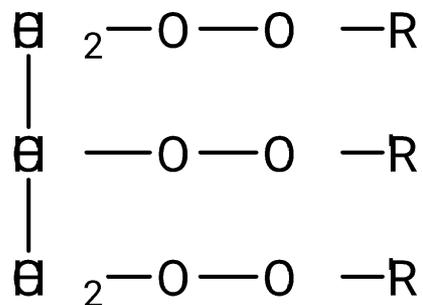
Уравнение гидролиза сахарозы:



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, мочевая кислота, аспарагин и некоторые другие, выводимые из организма с мочой и потом.

Жиры – сложные эфиры глицерина и жирных кислот (масло растительное и животное, яйцо, говядина).

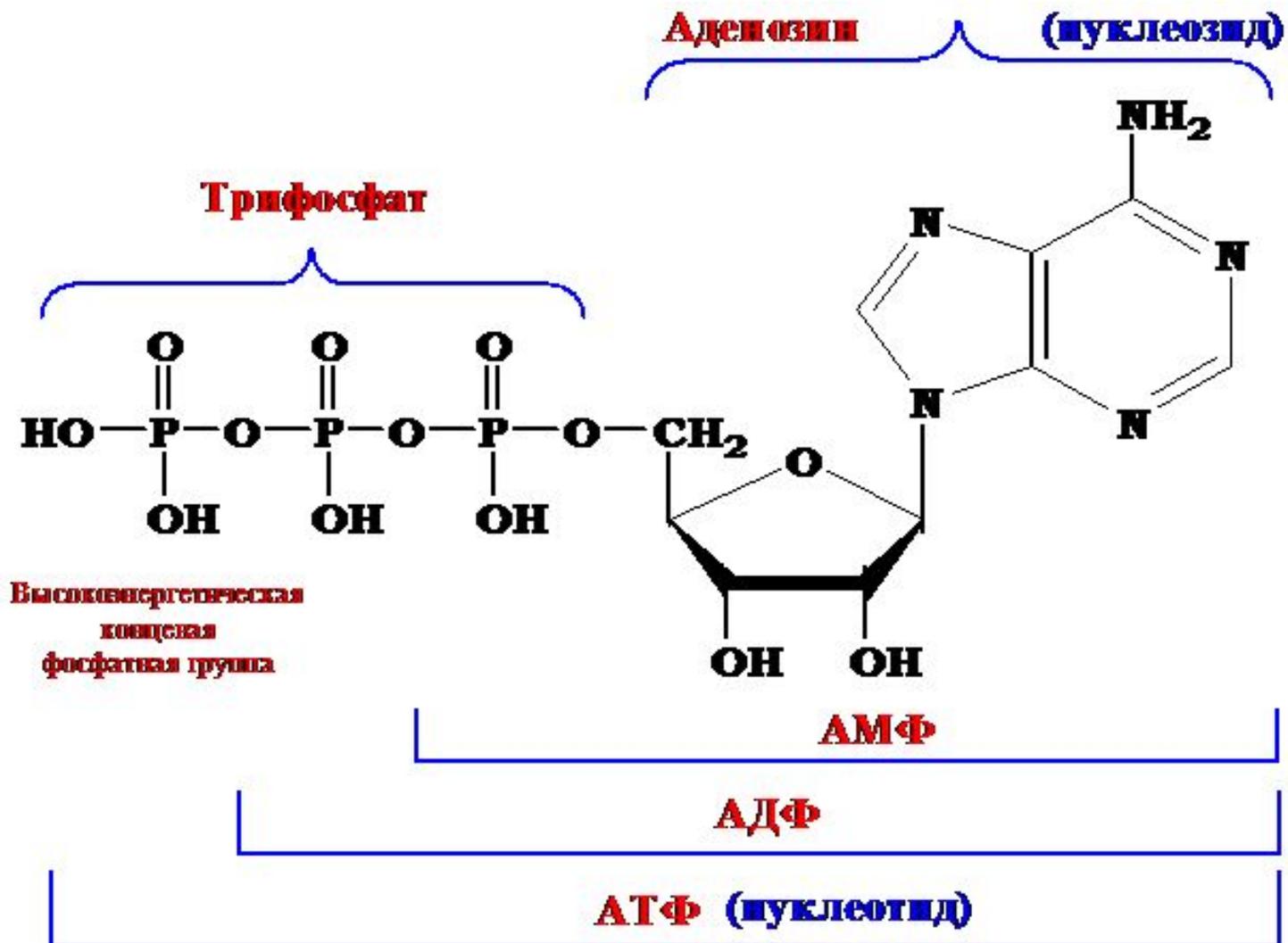


где R , R' и R'' — радикалы жирных кислот, наибольшее значение из которых имеют стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, пальмитиновая $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и олеиновая $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

2. Гидролиз АТФ – источник энергии в организме.

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

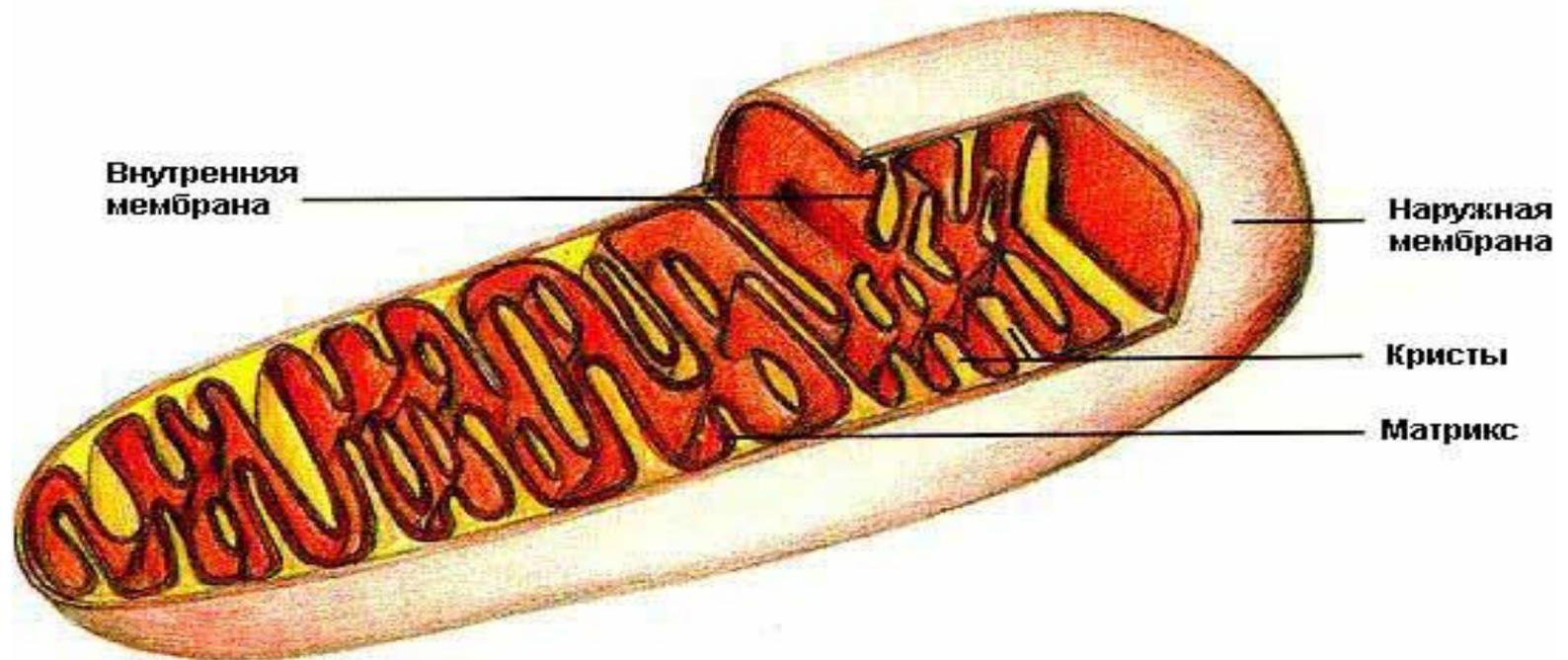
АТФ – главный источник энергии для биологических процессов синтеза белка, ионного транспорта, сокращения мышц, электрической активности нервных клеток

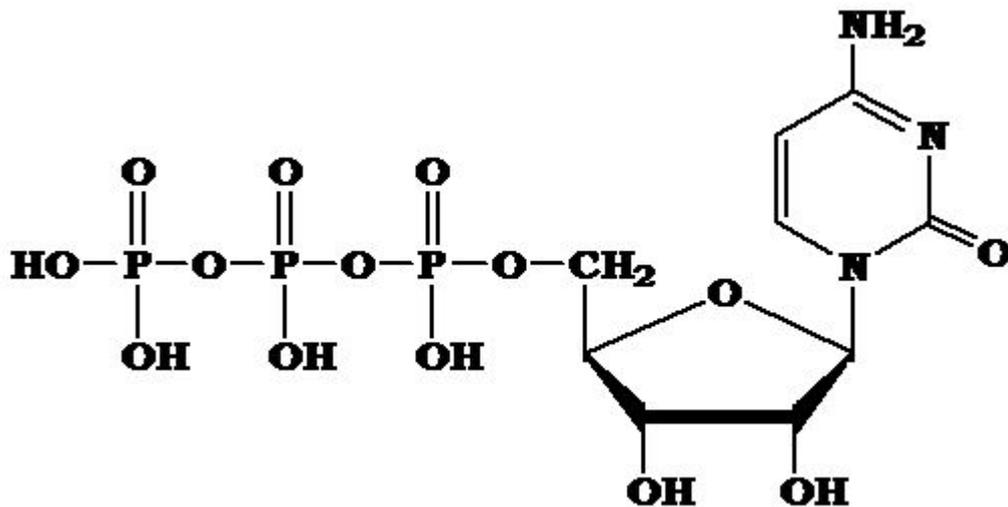


Уравнение гидролиза АТФ:

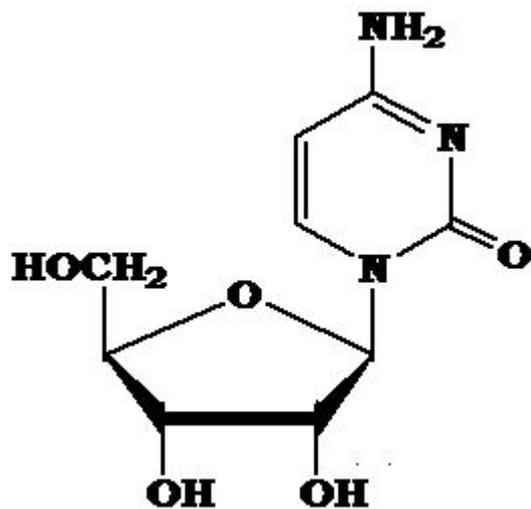


Образование АТФ в клетке происходит в митохондриях за счет энергии, выделяющейся при биологическом окислении.





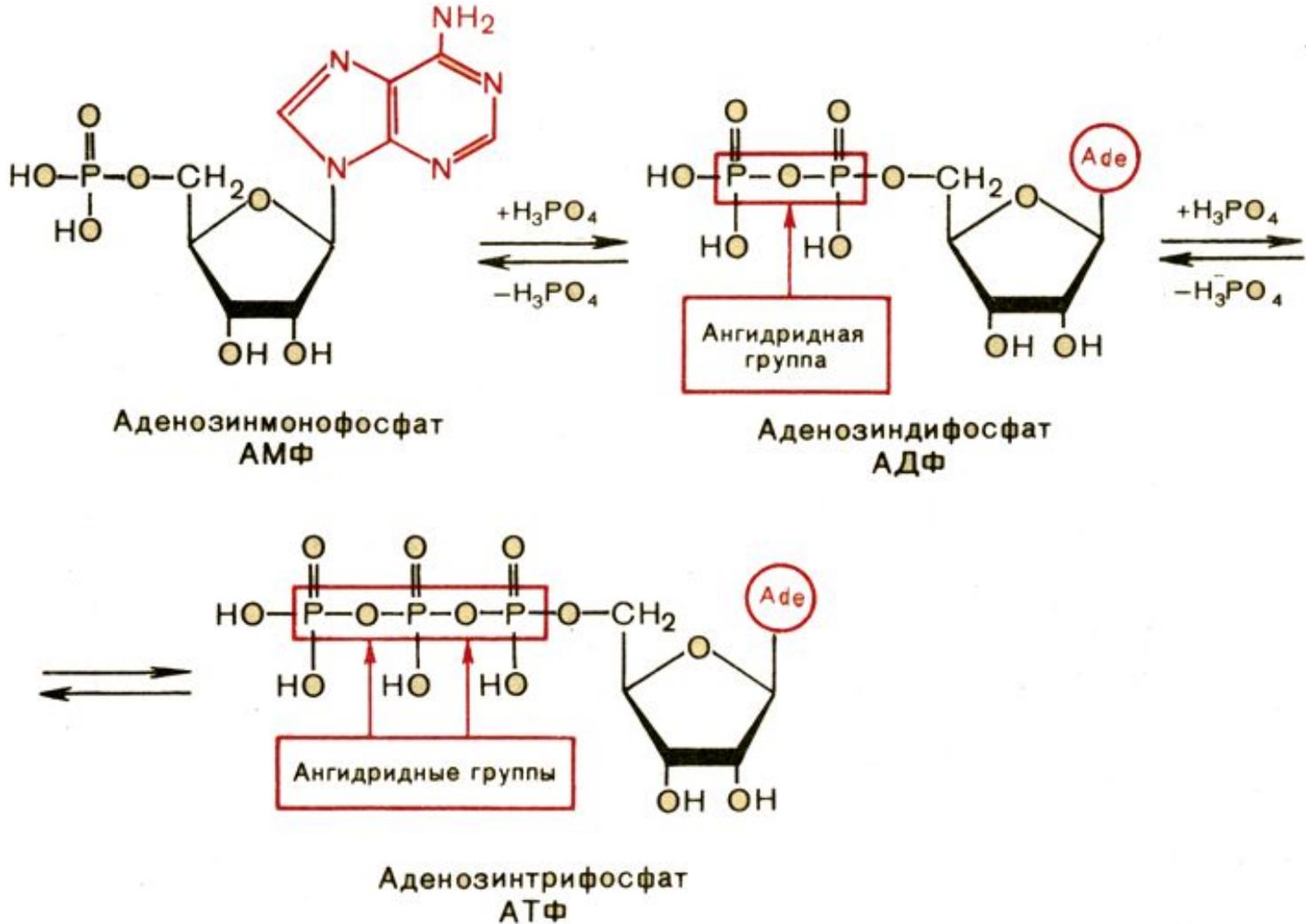
Цитозинтрифосфат
(нуклеотид)



+ 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.



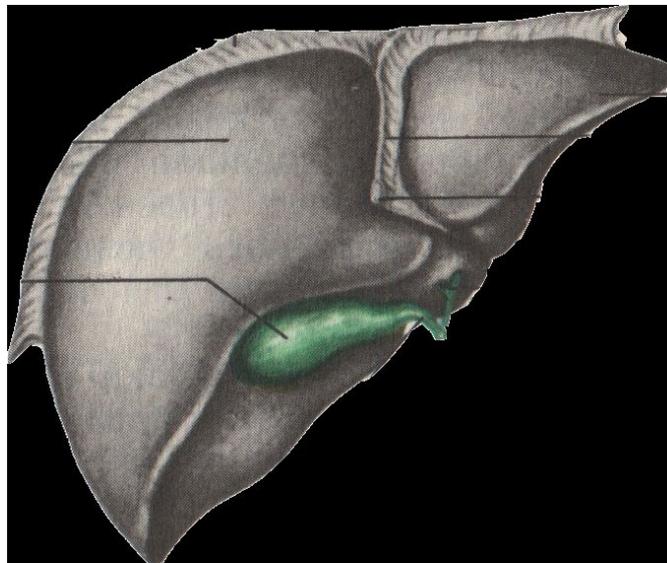
3. Гидролиз – один из важнейших путей **метаболизма** лекарственных препаратов и пищевых продуктов

Процесс гидролиза может идти:

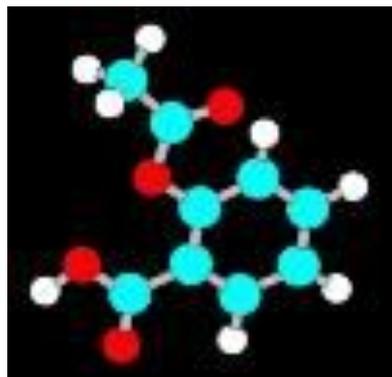
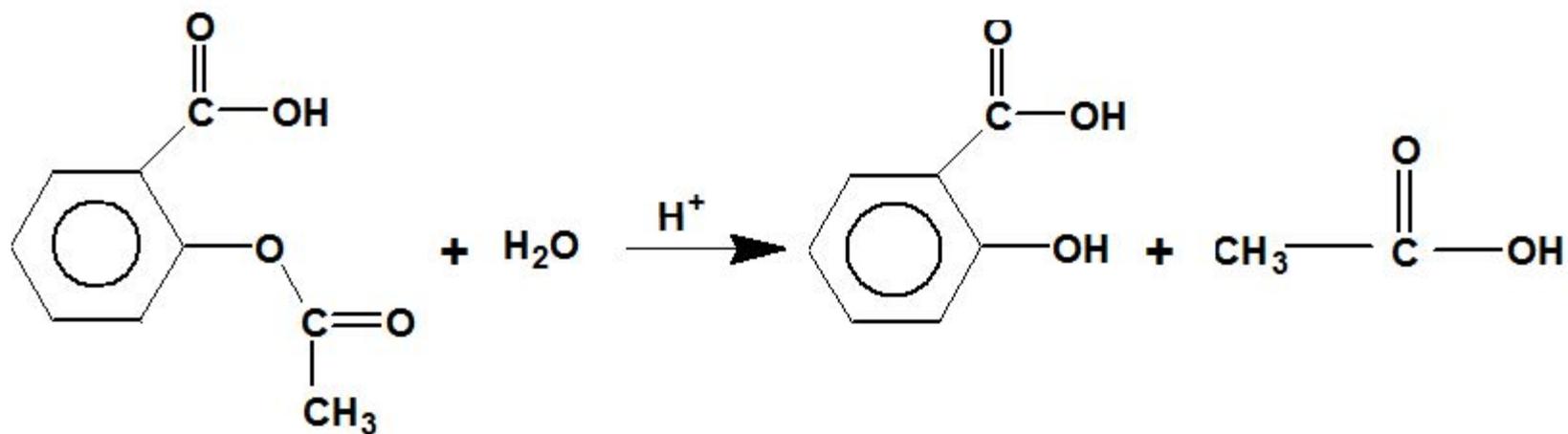
- В плазме крови
- На клеточных мембранах
- В цитоплазме клеток
- Во внутренних органеллах, в частности в лизосомах

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

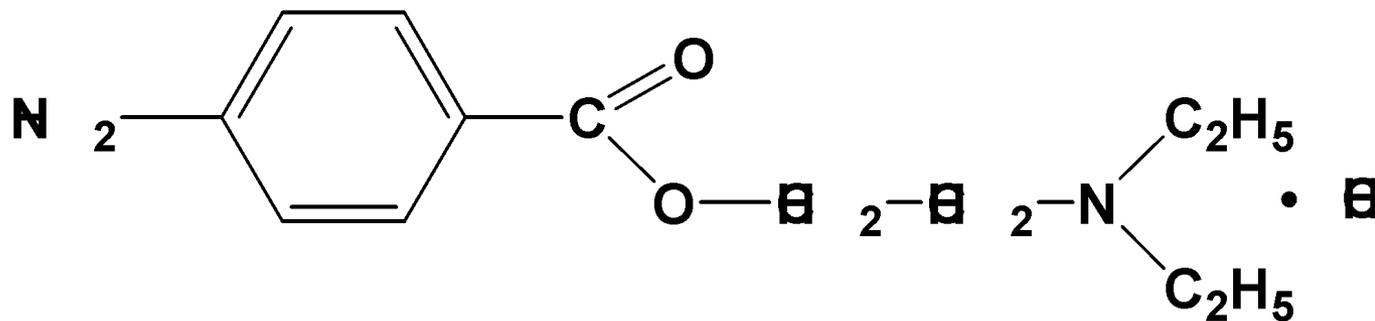
Эти ферментные системы локализованы либо в митохондриях, либо в микросомах, либо в гиалоплазме.



Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

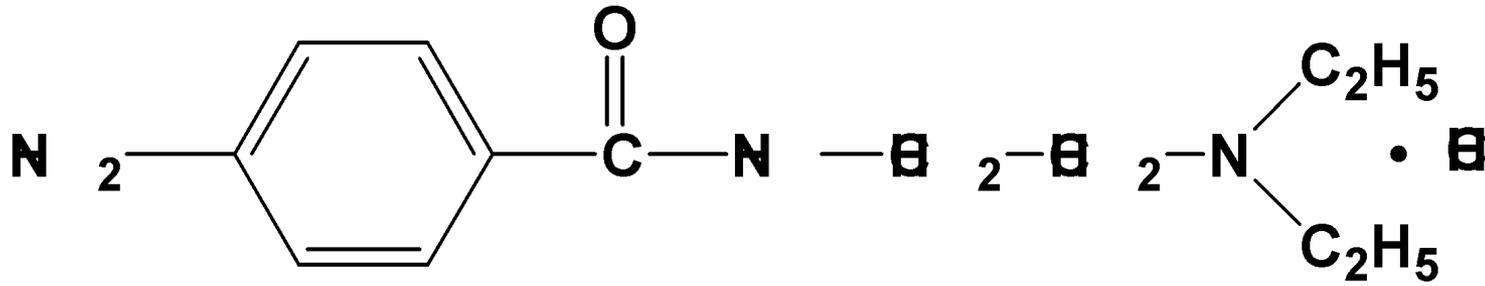


Среди производных парааминобензойной кислоты (ПАБК) с местной анестезирующей активностью наиболее изучен **новокаин**.



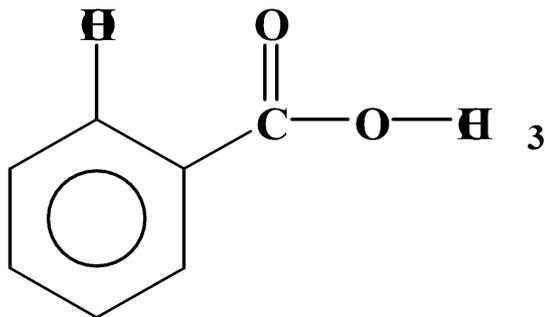
Его гидролиз у человека эстеразами плазмы осуществляется **очень быстро**.

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



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

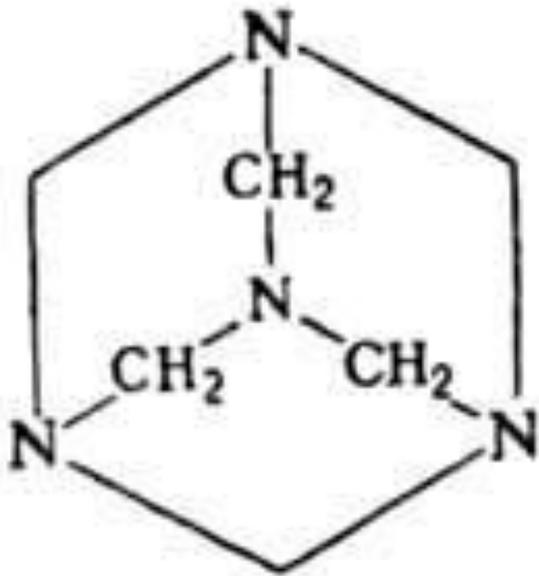
**Новокаинамид более стоек, чем новокаин, и менее токсичен.
Способен понижать возбудимость и проводимость сердечной
мышцы. Применяется при расстройствах сердечного ритма.**



Анестезин, местный анестетик

Гидролиз уротропина

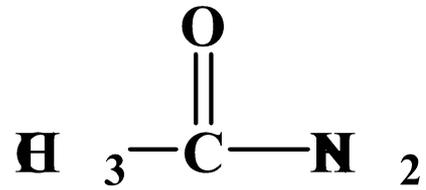
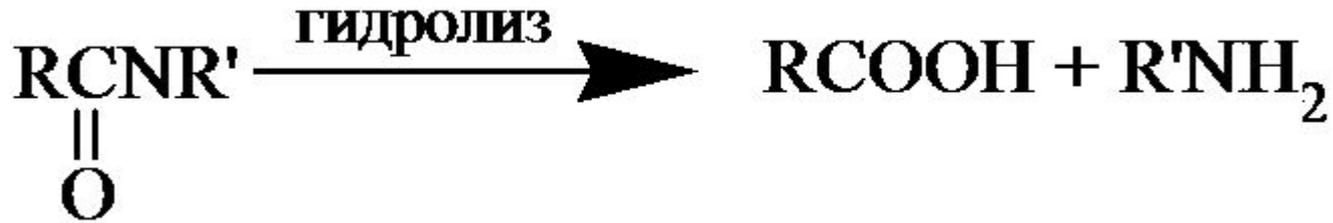
(дезинфицирующее средство при воспалении мочевых путей)



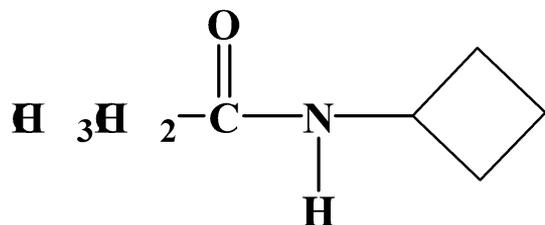
В организме (при pH<7)
распадается с образованием
формальдегида (антисептические
свойства).



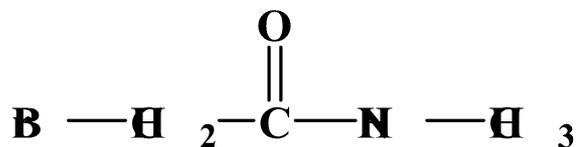
4. Гидролиз амидов, включая протеолиз белков и пептидов, содержащих амидную связь



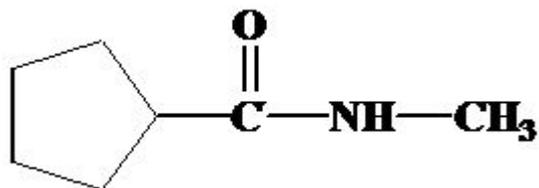
Этанамид (ацетамид)



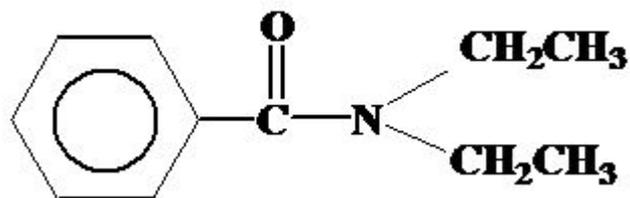
N – циклобутилпропанамид



2-бром-N-метилэтанамид

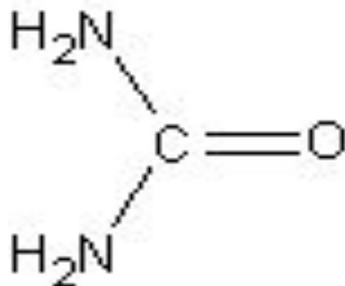


N-метилциклопентанамид

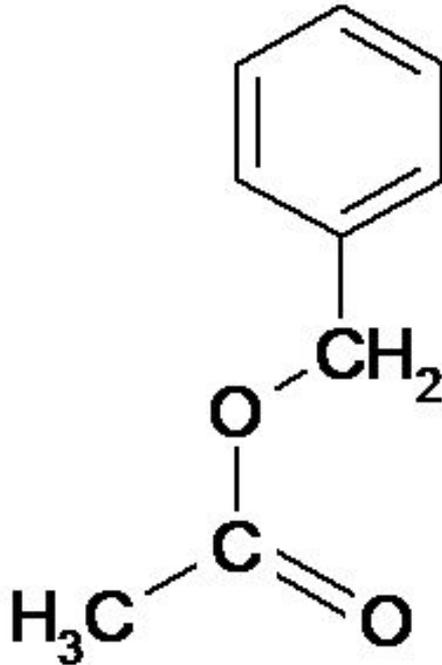


N,N-диэтилбензамид

Гидролиз мочевины (амид угольной кислоты)



5. Гидролиз сложных эфиров



Бензилацетат – ответственен за запах жасмина



Спасибо за внимание!