

ПРИЛОЖЕНИЕ К УРОКУ ПО ТЕМЕ: «ГИДРОЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ».

1. В курсе химии 9-го класса мы знакомимся с такой химической реакцией, как гидролиз солей. Гидролиз – реакция обмен между некоторыми солями и водой (от греч. «гидро» – вода, «лизис» – разложение, распад). В широком смысле по гидролизом понимают реакцию обменного разложения веществ водой. Гидролизу могут подвергаться вещества самых разных классов: неорганические – соли, карбиды (CaC_2) и галогениды неметаллов (PCl_3 , SiCl_4); органические галогеналканы (CH_3Cl), сложные эфиры ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$) и жиры, углеводы, белки, полинуклеотиды. Реакции гидролиз могут протекать обратимо и необратимо. Рассмотрим разные случаи гидролиза и его значение.

2. Гидролиз органических веществ.

Рассмотрим реакцию гидролиза на известном примере – гидролиз солей. Вначале проанализируем отношение солей воде в присутствии индикаторов.

Растворы солей	Цвет индикатора лакмуса	Характер среды	Соотношение концентраций ионов $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}^+]$	pH (водородный показатель)
Na_2CO_3 карбонат натрия	синий	щелочная	$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$	$\text{pH} > 7$
NaCl хлорид натрия	фиолетовый (не меняется)	нейтральная	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$	$\text{pH} = 7$
AlCl_3 хлорид алюминия	красный	кислая	$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$	$\text{pH} < 7$

Различные среды водных растворов солей объясняются тем, что соли в водных растворах могут подвергаться гидролизу.

ГИДРОЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Гидролиз солей

Водные растворы солей имеют разные значения pH и показывают различную реакцию среды – кислую ($\text{pH} < 7$), щелочную ($\text{pH} > 7$), нейтральную ($\text{pH} = 7$).

Различные среды водных растворов солей объясняются тем, что соли в водных растворах могут подвергаться гидролизу.

Сущность гидролиза сводится к химическому взаимодействию катионов или анионов соли с гидроксид-ионами или ионами водорода H^+ из молекул воды. В результате этого взаимодействия образуется малодиссоциирующее соединение (слабый электролит). А в водном растворе соли появляется избыток свободных ионов H^+ или OH^- , и раствор соли показывает кислую или щелочную среду соответственно.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания с кислотой. Например, соль KClO образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HClO .

В зависимости от силы исходного основания и исходной кислоты соли можно разделить на 4 типа (см. рис.1).

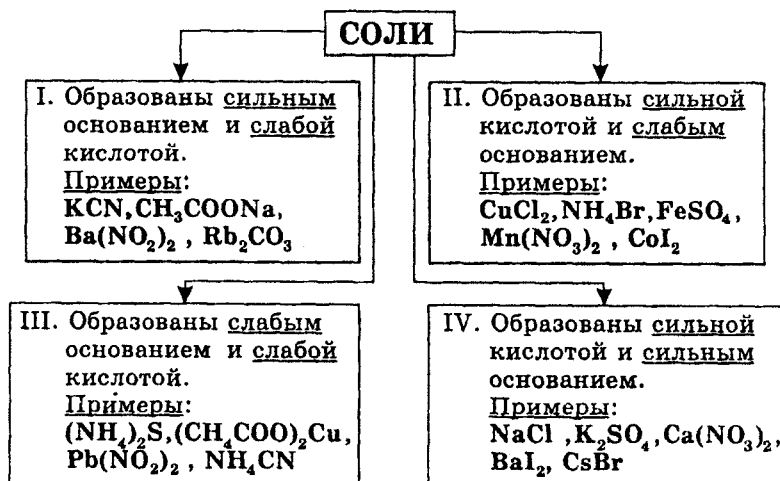


Рис.1

1. Рассмотрим гидролиз солей на конкретных примерах.

План составления уравнения гидролиза	Гидролиз соли по катиону (катиону – слабая часть)	Гидролиз соли по аниону (анион – слабая часть)
	I случай	II случай
1. Записать уравнение диссоциации соли	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ сульфат аммония	$\text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ карбонат калия
2. Определить слабую часть.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ \swarrow \searrow NH_4OH H_2SO_4 гидроксид аммония H_2SO_4 (слабое основание) (сильная кислота) NH_4^+ – слабая часть	K_2CO_3 \swarrow \searrow KOH H_2CO_3 гидроксид калия H_2CO_3 (сильное основание) угольная кислота (слабая кислота) CO_3^{2-} – слабая часть
! ГИДРОЛИЗ ИДЕТ ПО СЛАБОЙ ЧАСТИ		
3. К слабой части присоединить часть молекулы воды с противоположным знаком (H^+OH^- – вода)	$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

4. Оставшаяся часть молекулы воды определяет среду раствора	H^+ – среда кислая $[H^+] > [OH^-]$ $pH < 7$	OH^- – среда щелочная $[OH^-] > [H^+]$ $pH > 7$
5.* Составить уравнение в молекулярном виде	$(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons$	$K_2CO_3 + Y_2O \rightleftharpoons$
6.** Назвать образовавшиеся вещества	$\rightleftharpoons NH_4OH + NH_4HSO_4$ $(NH_3 \cdot H_2O)$ гидросульфат аммония	$\rightleftharpoons KHCO_3 + KOH$ гидрокарбонат калия

Для солей многоосновных кислот (H_3PO_4 , H_2SiO_3) и многокислотных оснований ($Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$) гидролиз идет ступенчато (число ступеней определяется зарядом иона слабой части соли).

2. Разберем ступенчатый гидролиз K_3PO_4 – фосфата калия и $AlCl_3$ – хлорида алюминия.

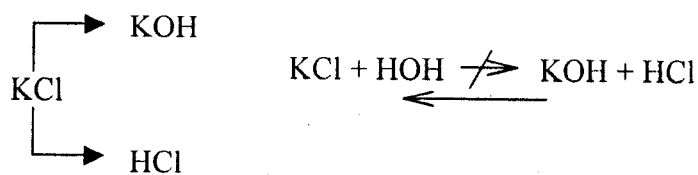
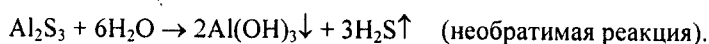
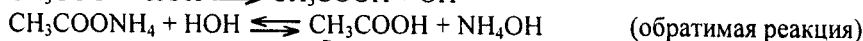
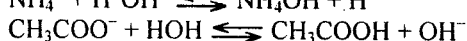
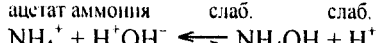
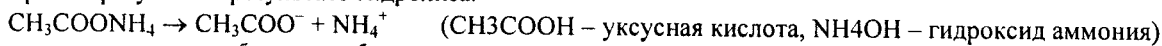
Ступенчатый гидролиз по аниону K_3PO_4	Ступенчатый гидролиз по катиону $AlCl_3$
1. $K_3PO_4 \rightleftharpoons 3K^+ + PO_4^{3-}$	1. $AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3Cl^-$
2. K_3PO_4 <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> \downarrow KOH сильное основание </div> <div style="text-align: center;"> \downarrow H_3PO_4 кислота средней силы </div> </div> <p style="text-align: center;">PO_4^{3-} – слабая часть соли</p>	2. $AlCl_3$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> \downarrow $Al(OH)_3$ слабое основание </div> <div style="text-align: center;"> \downarrow HCl сильная кислота </div> </div> <p style="text-align: center;">Al^{3+} – слабая часть соли</p>
Первая ступень	
3. $PO_4^{3-} + H^+OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$	3. $Al^{3+} + H^+OH^- \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$
4. OH^- – среда щелочная избыток ($pH > 7$)	4. H^+ – среда кислая избыток ($pH < 7$)
5. $K_3PO_4 + NON \rightleftharpoons K_2HPO_4 + KOH$ гидрофосфат калия	5. $AlCl_3 + NON \rightleftharpoons Al(OH)Cl_2 + HCl$ гидроксохлорид алюминия
Вторая ступень	
6. $K_2HPO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + HPO_4^{2-}$	6. $Al(OH)Cl_2 \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + 2Cl^-$
7. HPO_4^{2-} – слабая часть	7. $Al(OH)^{2+}$ – слабая часть
8. $HPO_4^{2-} + H^+OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$	8. $Al(OH)^{2+} + H^+OH^- \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$
9. $KH_2PO_4 + NON \rightleftharpoons KH_2PO_4 + KOH$ дигидрофосфат калия	9. $Al(OH)Cl_2 + NON \rightleftharpoons Al(OH)_2Cl + HCl$ дигидроксохлорид алюминия
Третья ступень	
10. $KH_2PO_4 \rightleftharpoons K^+ + H_2PO_4^-$	10. $Al(OH)_2Cl \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + Cl^-$
11. $H_2PO_4^-$ – слабая часть	11. $Al(OH)_2^+$ – слабая часть
12. $H_2PO_4^- + H^+OH^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$	12. $Al(OH)_2^+ + H^+OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + H^+$
13. $KH_2PO_4 + NON \rightleftharpoons H_3PO_4 + KOH$	13. $Al(OH)_2Cl + NON \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + HCl$

Гидролиз по второй (третьей) ступени идет в очень незначительной степени, и им (в большинстве случаев) можно пренебречь.

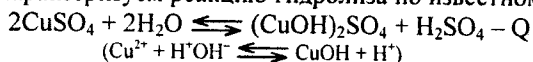
3. Третий случай гидролиза: соль образована сильным основанием и сильной кислотой – KCl.

Реакция гидролиза не идет, т.к. реакция нейтрализации $KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$ – необратима.

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону. Катион слабого основания связывает ионы OH^- из молекул воды, образуя слабое основание, анион слабой кислоты связывает ионы H^+ из молекул воды, образуя слабую кислоту. Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной. Это зависит от степени диссоциации двух слабых электролитов – кислоты и основания, которые образуются в результате гидролиза.



4. Охарактеризуем реакцию гидролиза по известному плану:



Реакция обмена

неокислительно – восстановительная

некаталитическая

галогенная

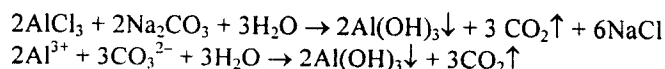
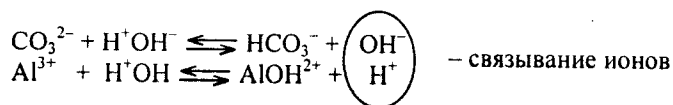
обратимая

эндотермическая (т.к. процесс нейтрализации – экзотермическая реакция).

Так как гидролиз – обратимый процесс, то равновесие в системе можно сместить в нужную сторону в соответствии с принципом М. Шаталье. Если в раствор гидролизующейся соли ввести реактив, связывающий образующийся при гидролизе ион H^+ или OH^- , то равновесие сместится в сторону усиления гидролиза. в разобранном примере усилению гидролиза (смещению равновесия вправо) будет способствовать введение в систему гидроксидионов OH^- (вещество KOH). Введение ионов, аналогичных тем, которые образуются при гидролизе, позволит сместить равновесие влево (в примере: подкисление (добавление кислоты) раствора сульфата меди (II) будет подавлять гидролиз).

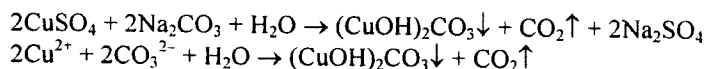
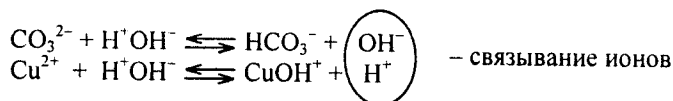
* Подавлять или усиливать гидролиз можно вводя в раствор не только щелочь (или кислоту), но и другую соль, гидролиз которой приводит к накоплению в растворе противоионов. Ионы H^+ и OH^- будут нейтрализовать друг друга, что вызовет взаимное усиление гидролиза обеих солей и в результате – образование конечных продуктов гидролиза.

5. Например, при смешивании растворов Na_2CO_3 и AlCl_3 , в которых соответственно имеется избыток ионов OH^- и H^+ , взаимное усиление гидролиза приводит к выделению CO_2 и образованию осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:



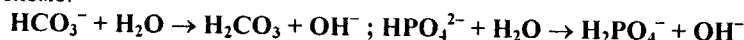
В осадок в подобных случаях выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза.

** Так, растворимость гидрокарбоната меди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ меньше, чем у $\text{Cu}(\text{OH})_2$, потому что при сливании растворов CuSO_4 и Na_2CO_3 конечным продуктом гидролиза является именно $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.



Равновесие гидролиза может быть смещено также изменением температуры.

▲ Биологическая роль некоторых входящих в состав крови солей (HCO_3^- , HPO_4^{2-}) заключается в поддержании постоянства концентрации ионов водорода (H^+), т.е. определенной *реакции* среды. Это осуществляется путем смещения химического равновесия при гидролизе по схеме:



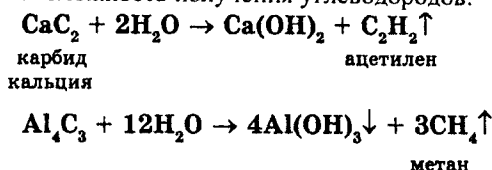
Если в крови избыток ионов водорода H^+ , они связываются гидроксильными ионами OH^- , и равновесие смещается вправо; при избытке ионов OH^- – влево. Благодаря этому кислотность крови здорового человека колеблется незначительно. Приведенный пример иллюстрирует один из механизмов поддержания постоянства внутренней среды организма (гомеостаза).

Гидролиз других неорганических соединений

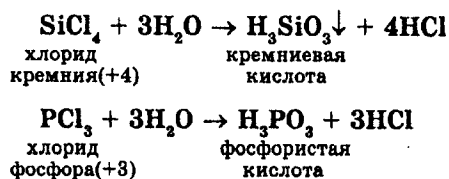
Многие вещества, являющиеся бинарными соединениями и не относящиеся к классу солей, не могут существовать в растворе вследствие протекания полного необратимого гидролиза.

Например:

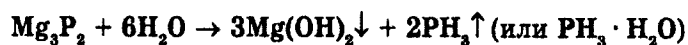
1. Гидролиз карбидов металлов даёт возможность получения углеводородов:



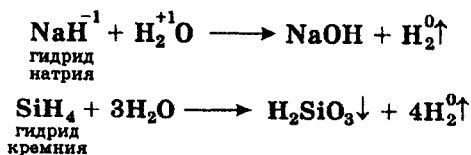
2. Гидролиз галогенидов неметаллов приводит к образованию кислородсодержащей кислоты и галогеноводорода:



3. Фосфиды, нитриды некоторых металлов разлагаются водой до соответствующего основания и фосфина или аммиака (водородного соединения неметалла):



Хотя иногда, в отличие от типичных случаев гидролиза, к реакции гидролиза относят, например, взаимодействие гидридов металлов и неметаллов с водой:

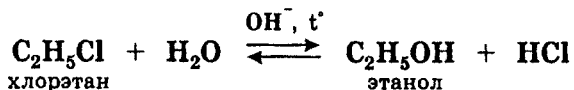


Как можно заметить, это уже окислительно-восстановительные реакции.

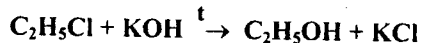
Гидролиз органических веществ

1. Гидролиз галогенканов используется для получения спиртов:

Например:

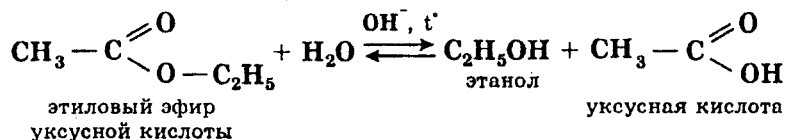


Присутствие щёлочи (OH⁻) позволяет «связать» получающуюся кислоту и сместить равновесие в сторону образования спирта:



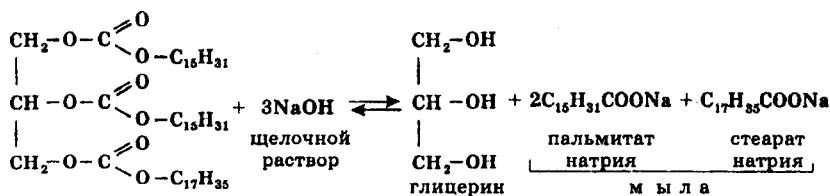
2. Гидролиз сложных эфиров также протекает в щелочной среде с образованием соответствующего спирта и карбоновой кислоты (точнее её соли):

Например:



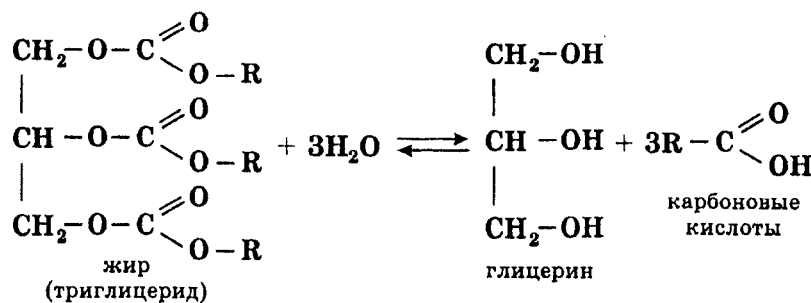
Исторически первым примером такой реакции было щелочное расщепление эфиров высших жирных кислот, что привело к получению мыла. Это произошло в 1811 г., когда французский учёный Э. Шеврель, нагревая жиры с водой в щелочной среде, получил глицерин и мыло — соли высших карбоновых кислот. На основании этого эксперимента был установлен состав жиров, они оказались тоже сложными эфирами, но только «трижды сложными», производными трёхатомного спирта глицерина — триглицеридами. А процесс гидролиза сложных эфиров в щелочной среде до сих пор называют «омылением».

Например, омыление дипальмитостеарина (эфира глицерина, пальмитиновой и стеариновой кислот):



Натриевые соли высших карбоновых кислот являются основным компонентом твёрдого мыла, калиевые соли — жидкого мыла.

Французский химик М. Бертло в 1854 г. осуществил обратную реакцию (этерификацию) и впервые синтезировал жир. То есть реакция гидролиза жиров (как и других сложных эфиров), обратима, её можно упрощённо записать так:

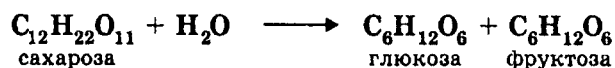


В живых организмах происходит ферментативный гидролиз жиров. В кишечнике под влиянием фермента липазы жиры пищи гидролизуются на глицерин и органические кислоты. Продукты гидролиза всасываются стенками кишечника и в организме синтезируются новые жиры, свойственные данному организму. Синтезированные жиры по лимфатической системе поступают в кровь, а затем в жировую ткань. Отсюда жиры поступают в другие органы и ткани организма, где в процессе обмена веществ в клетках опять гидролизуются и затем постепенно окисляются до оксида углерода (IV) и воды с большим выделением энергии, необходимой для жизнедеятельности.

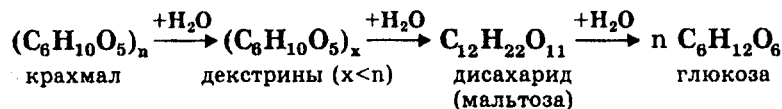
В технике гидролиз жиров используется для получения глицерина, высших карбоновых кислот, мыла.

3. Как вы знаете, углеводы являются важнейшими компонентами нашей пищи. Причём ди- (сахароза, мальтоза) и полисахариды (крахмал, гликоген) непосредственно не усваиваются организмом. Они также, как и жиры, сначала подвергаются гидролизу.

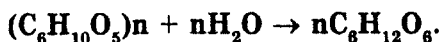
Гидролиз дисахаридов, например, сахарозы, можно представить следующим уравнением:



Гидролиз крахмала идёт ступенчато, схематически его можно изобразить так:



или более кратко:



В лабораторных и промышленных условиях в качестве катализатора этих процессов используется кислота.

Реакцию гидролиза крахмала до глюкозы при каталитическом действии серной кислоты осуществил в 1811 г. русский учёный К. Кирхгоф.

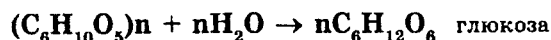
В организме человека и животных гидролиз углеводов происходит под действием ферментов:



Промышленным гидролизом крахмала получают глюкозу и патоку (смесь декстринов и глюкозы). Патока применяется в кондитерском деле.

Декстрины, как продукт частичного гидролиза крахмала, обладают клеящим действием: с ними связано появление корочки на хлебе и жареном картофеле, а также образование плотной плёнки на накрахмаленном белье под действием горячего утюга.

Ещё один известный вам полисахарид, целлюлоза, также может гидролизываться до глюкозы при длительном нагревании с минеральными кислотами. Процесс идёт ступенчато, но кратко его можно записать так:

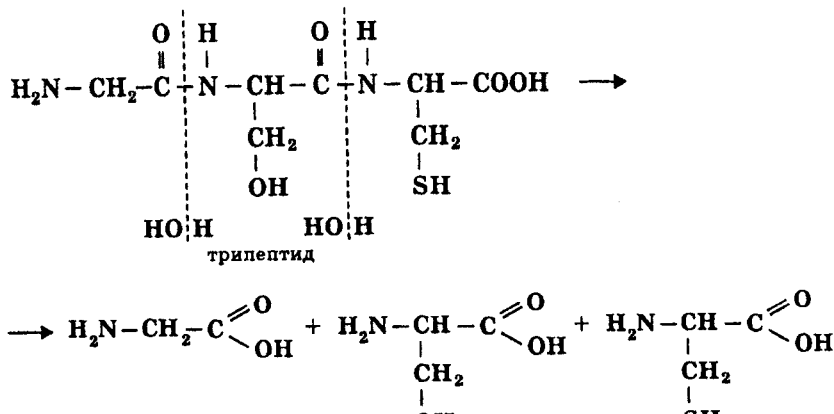


Этот процесс лежит в основе многих гидролизных производств. Они служат для получения пищевых, кормовых и технических продуктов из непищевого растительного сырья — отходов лесозаготовок, деревообработки (опилки, стружка, щепа), переработки сельскохозяйственных культур (соломы, шелухи семян, кочерыжек кукурузы и т. д.).

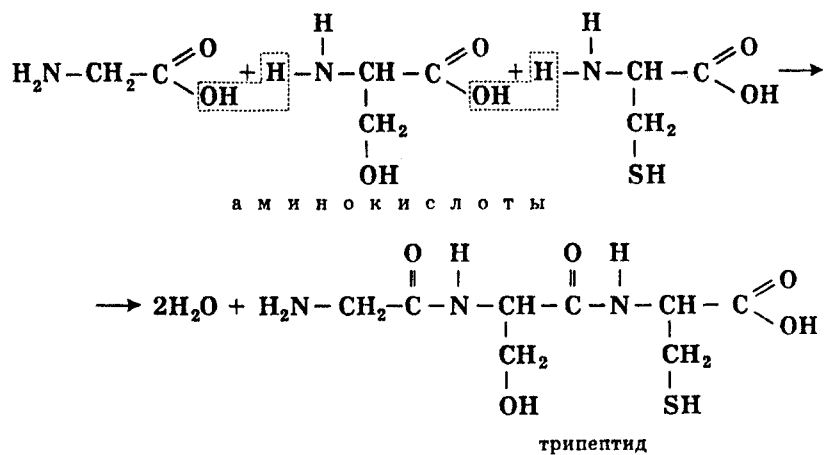
Техническими продуктами таких производств являются глицерин, этиленгликоль, органические кислоты, кормовые дрожжи, этиловый спирт, сорбит (шестиатомный спирт).

4. Вы знаете, что белки — биополимеры всех живых организмов (от вируса до человека) — состоят, главным образом, из α-аминокислот (их обычно 20). Установление последовательности расположения остатков аминокислот, составляющих молекулу белка, является первоначальной целью при исследовании его структуры. И установить её помогает ступенчатый гидролиз белка, который осуществляют при нагревании с кислотами или щелочами, или при действии ферментов.

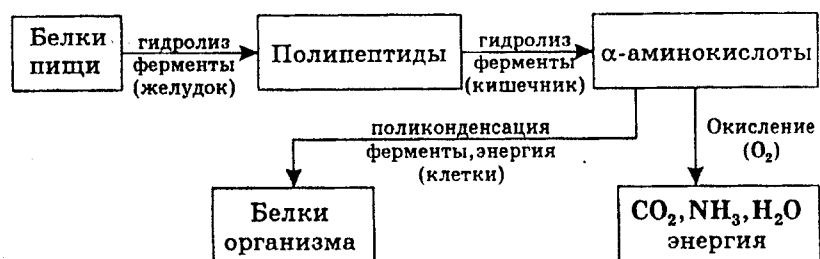
Так как все белки являются полипептидами, то гидролиз, например, трипептида можно представить так:



Можно представить себе и обратный процесс — процесс образования трипептида из аминокислот:



В случае образования полипептида такой процесс, как вы уже знаете, будет называться поликонденсацией. Аналогичные реакции гидролиза и поликонденсации осуществляются и в организме:



* Известна обширная группа ферментов (гидролаз), катализирующих высокоселективный гидролиз молекул природных соединений. На таких процессах гидролиза основано большинство методов изучения строения биополимеров.

5. Неизмеримо важную роль в организме играет процесс гидролиза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Это вещество служит источником энергии для всевозможных биохимических реакций (построения белка, сокращения мышц и др.). Энергия высвобождается при гидролизе АТФ до аденозиндифосфорной кислоты (АДФ):



Обратный процесс — образование АТФ из АДФ протекает с поглощением энергии. Следовательно, АТФ — это универсальное энергетическое вещество клетки, своего рода энергетический «консерв», который клетка использует по мере надобности.

* В практической деятельности человек широко использует гидролиз для получения спиртов, фенолов, высших предельных кислот. Растущая быстрыми темпами гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, соломы и т.д.) ряд ценных химических продуктов: этанол, метанол, белковые дрожжи, глюкозу, твердый оксид углерода (IV), скипидар и т.д.