高校化学 L01 第 154 講 けん化と石けん

この講でできるようになること

- 油脂のけん化によって生じる物質を、反応式と構造の関係から説明できる。
- 石けんが水と油の両方に関わる性質を持つ理由を、親水性部分と疎水性部分の構造から説明できる。
- 酸性条件や硬水中で石けんの働きが弱くなる理由を、生成物との関係から説明できる。

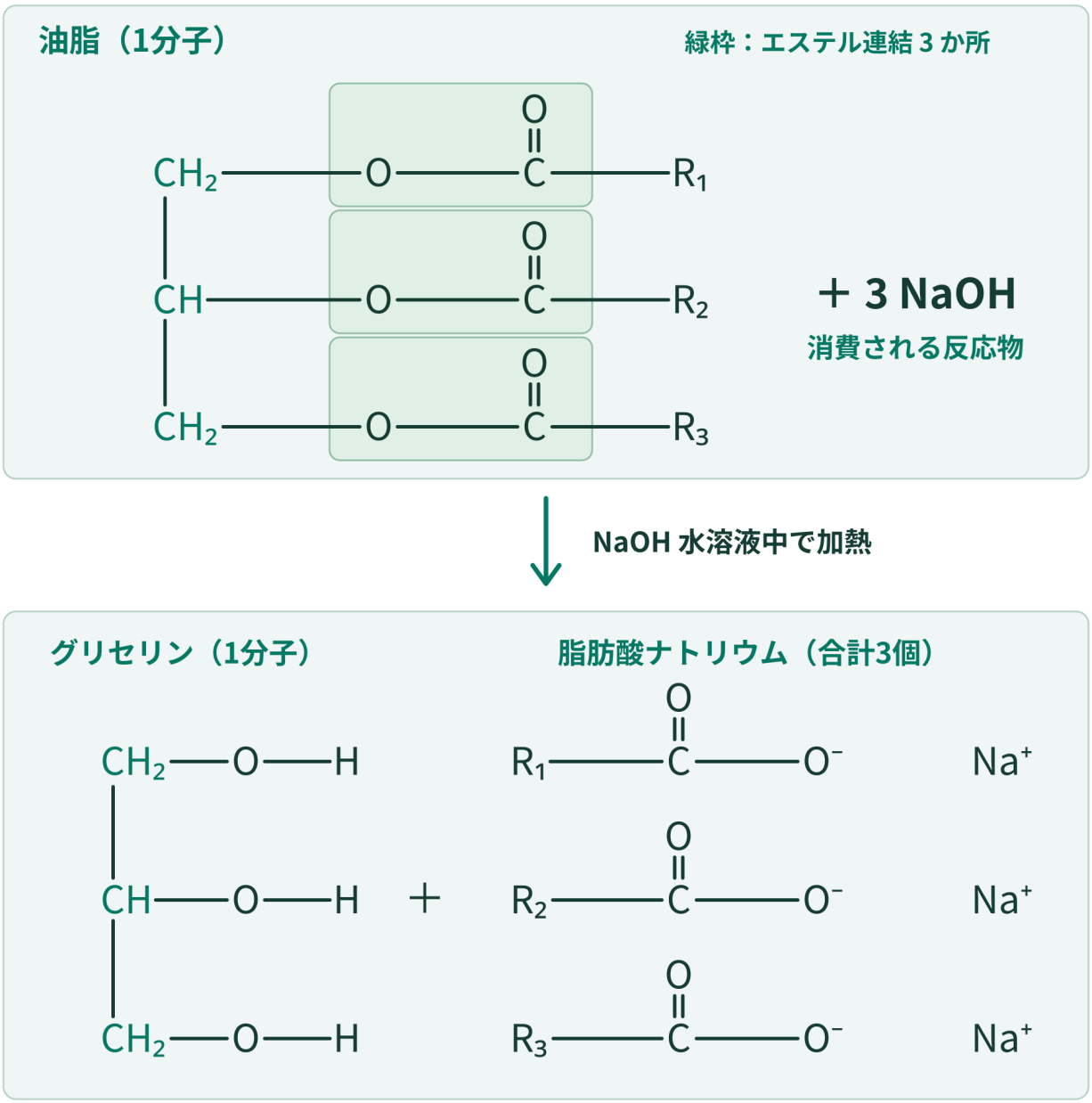
油脂の構造とけん化

油脂は、グリセリンと高級脂肪酸からできるトリエステルである。グリセリンは 3 個のヒドロキシ基を持つアルコールであり、3 分子の高級脂肪酸とエステル結合をつくることで油脂となる。高級脂肪酸とは、炭素数が多い炭化水素部分を持つカルボン酸であり、油脂を構成する脂肪酸部分にあたる。

油脂のようなエステルに塩基を加えて加熱すると、エステル結合が切れてアルコールと脂肪酸塩が生じる。この塩基によるエステルの加水分解をけん化という。

©ミライコーチング

油脂のけん化：油脂 1 mol に NaOH 3 mol



R_1・R_2・R_3 は同じでも異なってもよい

NaOH は触媒ではない。1 mol の油脂から脂肪酸塩が合計 3 mol 生じる

図 1　油脂一分子からグリセリンと三つの脂肪酸塩が生じる。

油脂 1 分子は 3 個のエステル結合を持つため、油脂 1 mol のけん化には 3 mol の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが必要になる。ここで NaOH や KOH は反応を進める触媒ではなく、脂肪酸塩をつくるために消費される反応物である。

油脂を一般式で表すと、ナトリウム塩を生じるけん化は次のように表せる。

$$\mathrm{C_3H_5(OCOR)_3 + 3NaOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3RCOONa}$$

左辺の $C_3H_5(OCOR)_3$ は、グリセリン骨格の 3 か所に $-O-C(=O)-R$ が結合した構造を表す。右辺では、その 3 つの結合が切れ、グリセリン $C_3H_5(OH)_3$ と 3 個の脂肪酸ナトリウム $RCOONa$ が生じる。

反応式では原子数と電荷が保存されている。油脂 1 mol に対して NaOH が 3 mol 消費され、脂肪酸ナトリウムが 3 mol、グリセリンが 1 mol 生じるという物質量の関係になる。

実際の油脂では、3 つの脂肪酸部分がすべて同じとは限らない。その場合は、R_1、R_2、R_3 のように区別して表す。

$\mathrm{C_3H_5(OCOR_1)(OCOR_2)(OCOR_3)} + 3\mathrm{NaOH}$

から、

$\mathrm{C_3H_5(OH)_3} + \mathrm{R_1COONa} + \mathrm{R_2COONa} + \mathrm{R_3COONa}$

が生じる。

一般のエステルの塩基加水分解もけん化と呼ばれるが、すべての脂肪酸塩が石けんになるわけではない。石けんとして利用されるのは、長い炭化水素部分を持つ高級脂肪酸のナトリウム塩やカリウム塩である。

酸触媒によるエステルの加水分解では、脂肪酸塩ではなく遊離脂肪酸が生じる点が異なる。

$$\mathrm{RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R'OH}$$

塩基性条件では脂肪酸は $RCOO^-$ の形で安定し、酸性条件では $RCOOH$ になる。この違いが、けん化と酸触媒加水分解を区別するポイントである。

石けんの構造と洗浄作用

石けんは、高級脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩を主成分とする。例えばステアリン酸ナトリウムは、次のような構造を持つ。

$\mathrm{C_{17}H_{35}COONa}$

水中ではステアリン酸ナトリウムは電離し、脂肪酸イオンであるカルボキシラートイオン $RCOO^-$ とナトリウムイオン Na^+ になる。

石けんイオンである $RCOO^-$ は、1 つのイオンの中に水となじみやすい部分と油となじみやすい部分を持つ。長い炭化水素部分 R は油になじむ疎水性部分であり、カルボキシラート部分 COO^- は水になじむ親水性部分である。

石けんの構造と洗浄作用

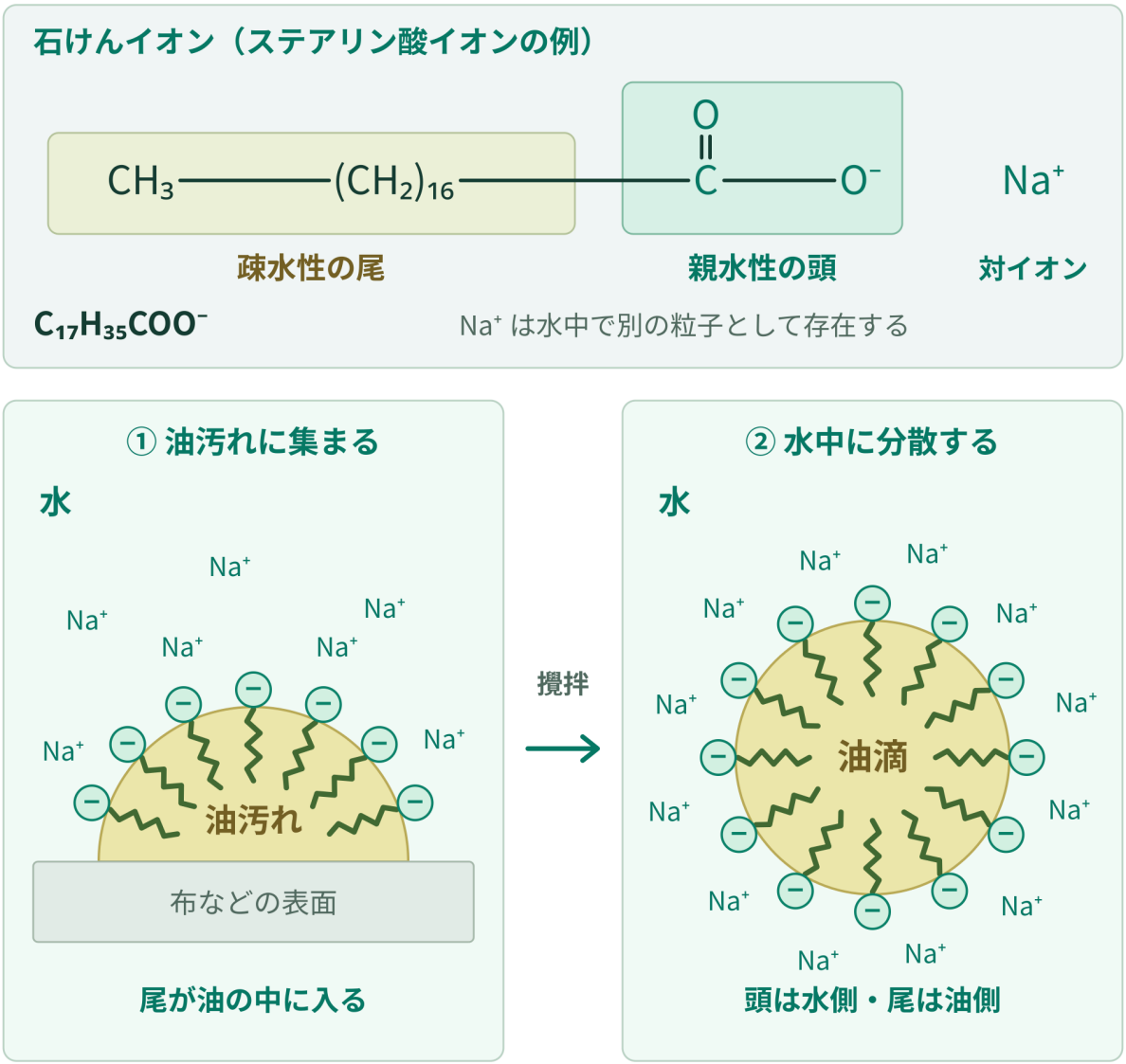


図 2　親水性部分を水側、疎水性部分を油側へ向けて油汚れを取り囲む。

油汚れに石けんを加えると、疎水性部分が油側へ向き、親水性部分が水側へ向いた状態で集まる。撹拌すると油滴の周囲を石けんイオンが取り囲み、水中に分散しやすくなる。その結果、油汚れが布や器具へ再び付着することを抑え、すすぎによって除去できる。

石けんイオンが水中で疎水性部分を内側、親水性部分を外側に向けて集まった小さな集合体をミセルといい、その内部に油を取り込むこともある。

石けんは油汚れを化学的に別の物質へ変化させて消しているわけではない。また、油を水そのものへ変えているわけでもない。油を細かく分散させ、水と一緒に流しやすくしている。

©ミライコーチング

泡の量が多いこと自体が洗浄力の強さを直接表すわけではない。重要なのは、石けんイオンが油と水の両方に関わる構造を持っていることである。

石けんが働きにくくなる条件

石けんは水溶液中で $RCOO^-$ として存在することで洗浄作用を示す。しかし、条件が変化するとこのイオンが減少し、洗浄作用が弱くなる場合がある。

酸性条件では、水素イオン H^+ が石けんイオンと反応し、高級脂肪酸 $RCOOH$ を生じる。

$$\mathrm{RCOO^- + H^+ \rightarrow RCOOH}$$

高級脂肪酸は水に溶けにくいため、石けんイオンとして働けなくなる。

一方、硬水に含まれるカルシウムイオンやマグネシウムイオンは、石けんイオンと反応して難溶性の塩をつくる。

$$\mathrm{2RCOO^- + Ca^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Ca}$$

生成した難溶性塩によって、有効な石けんイオンが減少する。

条件	主な反応	生じる物質	石けんへの影響
酸性条件	$RCOO^- + H^+ \rightarrow RCOOH$	高級脂肪酸	石けんイオンが減少する
硬水	$2RCOO^- + Ca^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Ca$	難溶性のカルシウム塩	洗浄作用を示すイオンが減少する

また、石けん水は弱い塩基性を示す。未反応の NaOH を含まなくても、脂肪酸イオン $RCOO^-$ が水と反応して水酸化物イオンを生じるためである。

$$\mathrm{RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-}$$

石けん製造では、けん化後に塩を加えて石けんを分離する操作が行われることがある。この操作は石けんの水への溶けやすさの違いを利用したものであり、工業的な製造工程の一部として扱われる。

水酸化ナトリウムなどの強塩基は皮膚や目を傷めるため、家庭でけん化や加熱の実験を行わない。

©ミライコーチング

例題

例題 1

問題

グリセリンとステアリン酸のみからなる油脂トリステアリンについて考える。トリステアリンの構造式を $C_3H_5(OCOC_{17}H_{35})_3$ とする。

(1) トリステアリンに水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、完全にけん化したときの反応式を示せ。また、生成物の名称と、トリステアリン 1 mol に必要な NaOH の物質量を答えよ。

(2) トリステアリンを酸触媒で加水分解した場合、けん化の場合との生成物の違いを、COOH と COO^- の構造に注目して説明せよ。

解答・解説

(1)

トリステアリンは、グリセリンと 3 分子のステアリン酸からできたトリエステルである。けん化では 3 つのエステル結合が切れるため、1 mol のトリステアリンに対して 3 mol の NaOH が必要になる。

反応式は次のようになる。

$$C_3H_5(OCOC_{17}H_{35})_3 + 3NaOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COONa$$

生成物は、グリセリン $C_3H_5(OH)_3$ とステアリン酸ナトリウム $C_{17}H_{35}COONa$ である。

物質	物質量の関係
トリステアリン	1 mol
NaOH	3 mol
グリセリン	1 mol
ステアリン酸ナトリウム	3 mol

NaOH は反応を進める触媒ではなく、ステアリン酸ナトリウムをつくるために消費される反応物である。

(2)

酸触媒加水分解では、エステル結合が切れてステアリン酸とグリセリンが生じる。生成する脂肪酸は COOH を持つ分子である。

$$RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R'OH$$

一方、けん化では塩基性条件のため、脂肪酸は水素イオンを失ったカルボキシラートイオン COO^- の形で存在し、ナトリウム塩であるステアリン酸ナトリウムになる。

$$C_{17}H_{35}COONa \rightarrow C_{17}H_{35}COO^- + Na^+$$

したがって、酸触媒加水分解では遊離脂肪酸 COOH、けん化では脂肪酸塩 COO^- を含む物質が生じる点が違いである。

例題 2

問題

石けんイオン $C_{17}H_{35}COO^-$ を含む水溶液について考える。

(1) 石けんイオンが油汚れを取り囲むとき、親水部と疎水部はそれぞれどちらを向くか。また、その構造によって油汚れを除去できる理由を説明せよ。

(2) Ca^{2+} を含む水と酸性水では、石けんの働きが弱まる。それぞれについて原因を反応式と生成物を示して説明せよ。

解答・解説

(1)

石けんイオン $RCOO^-$ は、長い炭化水素部分とカルボキシラート部分を持つ。

部分	性質	向き
炭化水素部分 R	疎水性	油汚れ側
COO^- 部分	親水性	水側

油になじむ疎水部が油汚れへ向かい、水になじむ親水部が水側へ向くことで、油滴を石けんイオンが取り囲む。

このため油汚れは水中に分散しやすくなり、すすぎによって除去できる。石けんは油を別の物質へ分解して消しているのではなく、油汚れを水中へ運びやすい状態にしている。

(2)

Ca^{2+} を含む硬水では、石けんイオンがカルシウムイオンと反応して難溶性の塩を生じる。

$$2RCOO^- + Ca^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Ca$$

生成する $(RCOO)_2Ca$ は水に溶けにくく、洗浄作用を示す石けんイオンが減少する。

酸性水では、水素イオンによってカルボキシラートイオンが遊離脂肪酸になる。

$$RCOO^- + H^+ \rightarrow RCOOH$$

生成した RCOOH は水に溶けにくいため、石けんイオンとして働けなくなる。

条件	反応	生成物	働きが弱まる理由
硬水	$2RCOO^- + Ca^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Ca$	難溶性カルシウム塩	石けんイオンが減少する
酸性水	$RCOO^- + H^+ \rightarrow RCOOH$	高級脂肪酸	水中で働くイオンが減少する

©ミライコーチング

例題 3

問題

純粋なトリステアリン $C_3H_5(OCOC_{17}H_{35})_3$ 8.90 g を、過剰の NaOH 水溶液で完全にけん化した。生成物の損失はないものとする。

モル質量は以下の通りである。

物質	モル質量
トリステアリン	$890\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
NaOH	$40.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
ステアリン酸ナトリウム	$306\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
グリセリン	$92.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

(1) 消費される NaOH の物質量と質量を求めよ。

(2) 生じるステアリン酸ナトリウムとグリセリンの物質量および質量を求めよ。有効数字 3 桁で答えよ。

解答・解説

トリステアリンのけん化反応は、次の物質量比で進む。**トリステアリン** : NaOH : **ステアリン酸ナトリウム** : **グリセリン** $= 1:3:3:1$

まず、トリステアリンの物質量を求める。8.90 g のトリステアリンは、$n = \frac{8.90}{890} = 0.0100\,\mathrm{mol}$である。

(1)

NaOH はトリステアリン 1 mol に対して 3 mol 必要である。$0.0100 \times 3 = 0.0300\,\mathrm{mol}$

したがって、消費される NaOH の物質量は $0.0300\,\mathrm{mol}$ である。

質量は、$m = 0.0300 \times 40.0 = 1.20\,\mathrm{g}$となる。

物質	物質量	質量
NaOH	$0.0300\,\mathrm{mol}$	$1.20\,\mathrm{g}$

(2)

ステアリン酸ナトリウムは NaOH と同じくトリステアリン 1 mol に対して 3 mol 生じる。
$0.0100 \times 3 = 0.0300\,\mathrm{mol}$

質量は、$m = 0.0300 \times 306 = 9.18\,\mathrm{g}$である。

グリセリンはトリステアリン 1 mol に対して 1 mol 生じる。$0.0100 \times 1 = 0.0100\,\mathrm{mol}$

質量は、$m = 0.0100 \times 92.0 = 0.920\,\mathrm{g}$となる。

生成物	物質量	質量
ステアリン酸ナトリウム	$0.0300\,\mathrm{mol}$	$9.18\,\mathrm{g}$
グリセリン	$0.0100\,\mathrm{mol}$	$0.920\,\mathrm{g}$

けん化計算では、油脂の物質量を求めた後、反応式の係数比から NaOH や生成物の量へ変換することが重要である。

©ミライコーチング

演習問題

共通条件：以下の計算問題では、純粋な試料が完全に反応し、生成物の損失はない理論値を扱う。有効数字は 3 桁とする。

演習 1

(1) けん化とはどのような反応か説明せよ。また、油脂を NaOH でけん化したときに生じる生成物を答えよ。

(2) 酢酸エチルを NaOH で加水分解したときに生じる塩は、通常の石けんに該当するか答えよ。炭化水素鎖の長さに注目して理由を説明せよ。

演習 2

(1) 石けんイオン $\mathrm{C_{17}H_{35}COO^-}$ について、親水部と疎水部をそれぞれ答えよ。また、油滴を取り囲むとき、それぞれがどちら側を向くか説明せよ。

(2) 石けん水が弱塩基性を示す理由を、水との反応を表すイオン反応式を用いて説明せよ。未反応の NaOH が混入している場合とは別に考えよ。

演習 3

純粋なトリステアリン 0.0200 mol を NaOH で完全にけん化した。

必要なモル質量は、NaOH が $40.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$、ステアリン酸ナトリウムが $306\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ である。

(1) 消費される NaOH の質量を求めよ。

(2) 生成するステアリン酸ナトリウムの物質量と質量を求めよ。

演習 4

$\mathrm{Ca^{2+}}$ を 0.00200 mol 含む水に、十分な量のステアリン酸ナトリウムを加えた。$\mathrm{Ca^{2+}}$ はすべて難溶性塩として沈殿した。

(1) この反応の正味イオン反応式を示せ。

(2) 反応で消費された石けんイオンの物質量を求めよ。また、水中で洗浄に有効な石けんが減少する理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 5

ステアリン酸イオン $C_{17}H_{35}COO^-$ を 0.00500 mol 含む水溶液に十分な酸を加え、すべてステアリン酸に変化させた。

必要なモル質量は、ステアリン酸が $284\,g\,mol^{-1}$ である。

(1) 正味イオン反応式を示し、生成するステアリン酸の質量を求めよ。

(2) 酸性条件で石けんの洗浄作用が弱くなる理由を、COO^- と COOH の違いに注目して説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1)

けん化とは、エステルを塩基で加水分解する反応である。油脂はグリセリンと高級脂肪酸からできたトリエステルであり、NaOH によるけん化ではグリセリンと高級脂肪酸のナトリウム塩が生じる。

反応の一般式は、油脂 1 mol に対して NaOH 3 mol が反応し、グリセリン 1 mol と脂肪酸塩 3 mol が生成する。

$$\text{油脂} + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{グリセリン} + 3\text{RCOONa}$$

NaOH は反応を進める触媒ではなく、脂肪酸塩をつくるために消費される反応物である。

(2)

酢酸エチルを NaOH で加水分解すると、酢酸ナトリウム CH_3COONa が生じる。

この塩は通常の石けんには該当しない。石けんは高級脂肪酸の Na 塩や K 塩であり、長い炭化水素鎖による疎水性部分を持つことが必要である。

酢酸ナトリウムの酢酸部分 CH_3COO^- は炭化水素鎖が短く、油になじむ疎水性部分が十分でないため、油汚れを取り囲む働きを示しにくい。

解答 2

(1)

石けんイオン $C_{17}H_{35}COO^-$ では、長い炭化水素部分 $C_{17}H_{35}$ が疎水部、カルボキシラート部分 COO^- が親水部である。

部分	性質	油滴を囲むときの向き
$C_{17}H_{35}$	疎水性	油側を向く
COO^-	親水性	水側を向く

この向きで集まることで、石けんイオンは油滴を水中へ分散させやすくする。

(2)

石けん水が弱塩基性を示すのは、石けんイオン $RCOO^-$ が水と反応して加水分解するためである。

$RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-$

この反応で OH^- が生じるため、水溶液は弱塩基性を示す。

したがって、未反応の NaOH を含まない石けん水でも、脂肪酸イオン自身の性質によって弱塩基性を示す。

解答 3

(1)

トリステアリンのけん化では、トリステアリン 1 mol に対して NaOH 3 mol が反応する。

与えられたトリステアリンは 0.0200 mol なので、消費される NaOH の物質量は、

$0.0200 \times 3 = 0.0600\,\mathrm{mol}$である。

質量は、物質量とモル質量の関係 $m = nM$ を用いる。

$0.0600 \times 40.0 = 2.40\,\mathrm{g}$

したがって、消費される NaOH は 0.0600 mol、質量は 2.40 g である。

(2)

ステアリン酸ナトリウムは、トリステアリン 1 mol から 3 mol 生成する。

生成するステアリン酸ナトリウムの物質量は、

$0.0200 \times 3 = 0.0600\,\mathrm{mol}$である。

質量は、

$0.0600 \times 306 = 18.36\,\mathrm{g}$

有効数字 3 桁で、

18.4 gとなる。

物質	物質量	質量
ステアリン酸ナトリウム	0.0600 mol	18.4 g

係数比を用いることで、油脂の物質量から生成物の量を求められる。

解答 4

(1)

ステアリン酸イオンを $\mathrm{RCOO^-}$ と表すと、カルシウムイオンとの反応は次のようになる。

$2\mathrm{RCOO^-} + \mathrm{Ca^{2+}} \rightarrow (\mathrm{RCOO})_2\mathrm{Ca}$

カルシウムイオン 1 個に対してステアリン酸イオン 2 個が必要である。

(2)

$\mathrm{Ca^{2+}}$ は 0.00200 mol 存在するため、消費される石けんイオンは反応係数比から、

$0.00200 \times 2 = 0.00400\,\mathrm{mol}$である。

物質	物質量
$\mathrm{Ca^{2+}}$	0.00200 mol
消費される石けんイオン	0.00400 mol

生成した $(\mathrm{RCOO})_2\mathrm{Ca}$ は水に溶けにくい難溶性塩であり、洗浄作用を示す石けんイオンが減少する。そのため、硬水中では石けんの働きが弱くなる。

解答 5

(1)

ステアリン酸イオンは酸を加えることで水素イオンを受け取り、ステアリン酸になる。

$\mathrm{RCOO^-} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{RCOOH}$

反応比はステアリン酸イオンとステアリン酸で 1:1 である。

生成するステアリン酸の物質量は、

$0.00500\,\mathrm{mol}$である。

質量は、

$0.00500 \times 284 = 1.42\,\mathrm{g}$となる。

物質	物質量	質量
ステアリン酸	$0.00500\,\mathrm{mol}$	$1.42\,\mathrm{g}$

(2)

酸性条件では、石けんイオンである $\mathrm{RCOO^-}$ が水素イオンを受け取り、RCOOH になる。

$\mathrm{RCOO^-}$ はイオンとして水になじみやすい親水性部分を持つが、RCOOH では電荷を失うため水中で石けんイオンとして働きにくい。

そのため、油汚れを取り囲んで水中へ分散させる働きが弱まり、洗浄作用が低下する。

©ミライコーチング