

## 基礎無機化学 第12回

# 結合エネルギーと物質の安定性

# 本日のポイント

## 結合エネルギー

結合エネルギーが大 = 分子のエネルギー低

## 結合エネルギーと生成熱

全体の結合エネルギー = 各部分の結合の和  
原料と生成物の結合エネルギーの差

≒ 反応熱(ただし誤差も大きい)

## 複数の構造の安定性の比較

結合エネルギーを比較

→ 結合エネルギーが大きい構造が安定  
(である場合が多い)

結合エネルギーとは  
(前回の復習)

結合の強さ＝結合を引きはがすのに必要なエネルギー  
(結合エネルギー)

結合エネルギーが大きい＝結合が強い

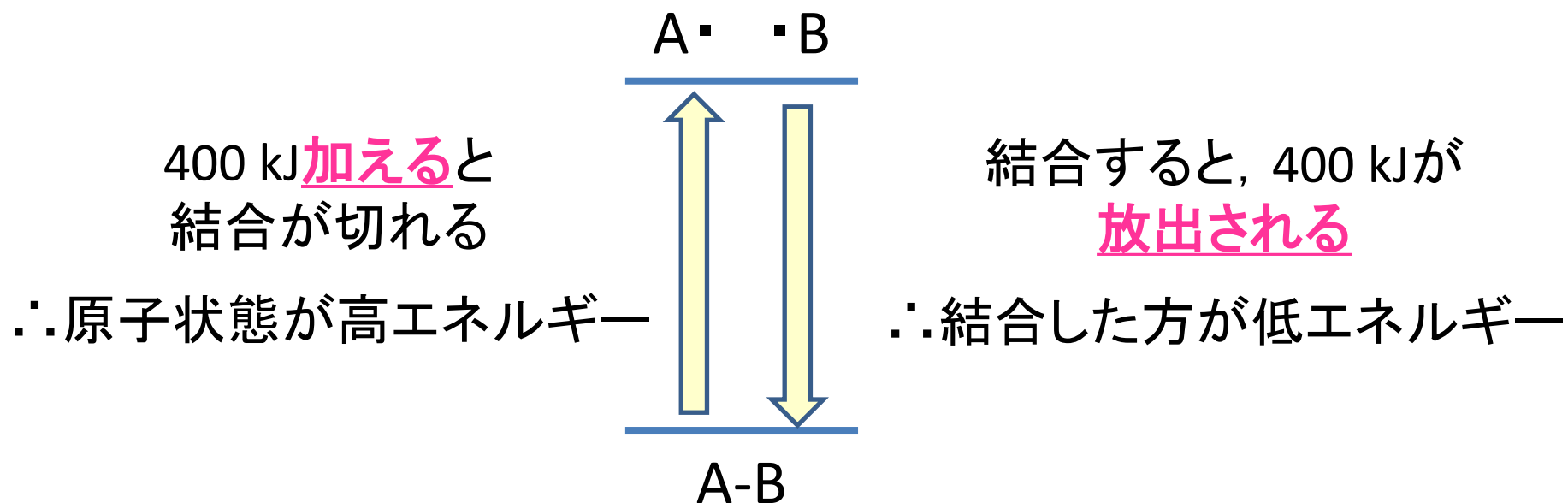
逆にバラバラの原子の状態から結合を作ると、これに相当するエネルギーが放出されエネルギーが下がる。

∴結合エネルギーが大きい  
＝結合した時のエネルギーがそれだけ低い

※毎年「結合エネルギーが大きい分子は、エネルギーが高い」と間違っ  
て解釈する学生が多いので気を付けること。

例えば, AとBという2原子があり, A-B結合のエネルギーが400 kJ/molだったとすると.....

A原子1 molと, B原子1molが  
バラバラに存在する状態



A-B 1 molが結合した状態

結合エネルギーは、結合している原子の組み合わせや、何重結合なのか、などで大まかには似た値になる。

よって、ルイス構造と平均的な結合エネルギーの表から分子全体の結合エネルギーを大雑把に計算することができる。

しかし、結合エネルギーは分子ごとや置換基の種類ごとに値が結構変わってくる。

(例えば有機物のケトンのC=O結合は743 kJ/mol程度だが、CO<sub>2</sub>のC=O結合は799 kJ/mol程度になる)

さらに、X線を使って正確に求められる結合長とは異なり、ある結合の結合エネルギーをピンポイントに測ることも難しい。このため、「だいたいこのぐらい」という概算値であるということは注意が必要(誤差がそこそこある)。

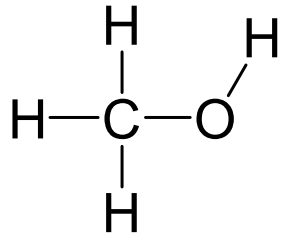
分子全体の結合エネルギー

反応熱，生成熱などを結合エネルギーから考える際は，分子全体としてどれだけの結合エネルギーがあるかを考える必要がある。

これは単純に分子内に存在する結合の結合エネルギーをすべて足し合わせればよい。



例えばメタノール(CH<sub>3</sub>OH)を考えてみよう.



この分子には、以下の結合が存在している。  
C-H結合が3本, C-O結合が1本, O-H結合が1本

結合エネルギーは、おおよそ以下の値である。

C-H: 412 kJ/mol, C-O: 360 kJ/mol, O-H: 463 kJ/mol

メタノールが1 mol存在したら、C-Hが3 mol箇所, C-Oが1 mol箇所, O-Hが1 mol箇所存在するのだから、結合エネルギーの総計は

$$412 \text{ kJ/mol} \times 3 \text{ mol} + 360 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 463 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} \\ = 2059 \text{ kJ} \quad (\text{※本数が確定しているなので、単位は「kJ」になる})$$

と求まる。

(「分子1 molあたり」の意味でなら、2059 kJ/molとも書ける)

この「メタノール 1 molの結合エネルギー」が「2059 kJ」ということが何を意味するのかというと.....



1 mol個のメタノール

結合がすべて切られた  
バラバラの原子

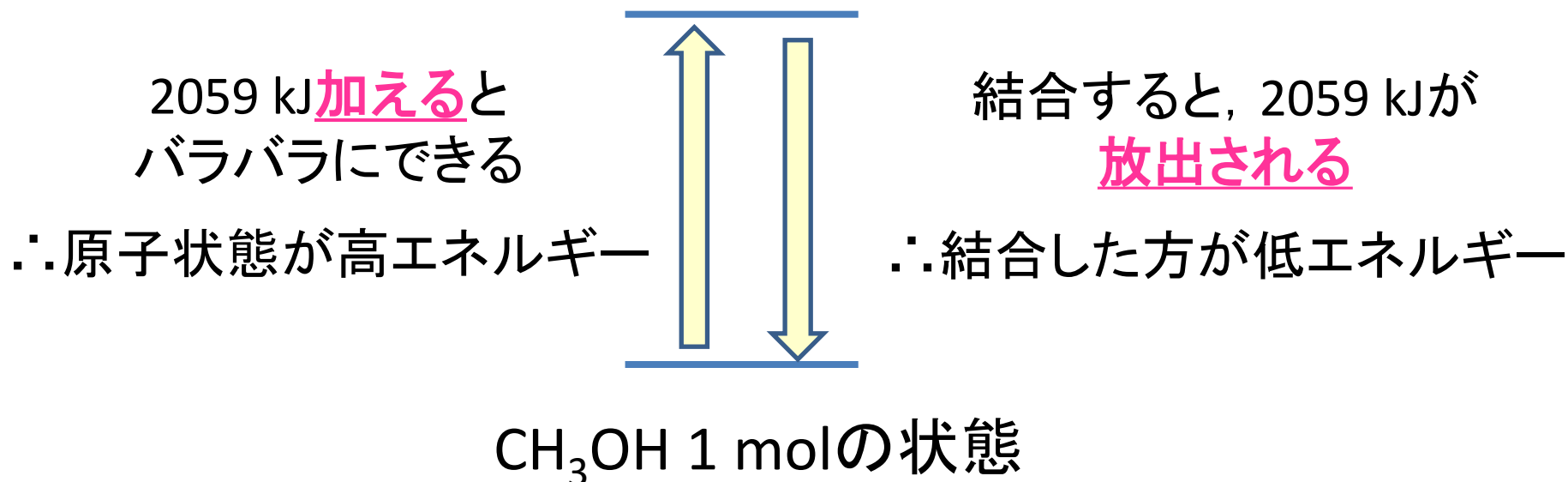
メタノール 1 molの結合をすべて引きちぎりバラバラの原子に分解するには、およそ2059 kJのエネルギーが必要、ということ。

別の言い方をすると,

「 $\text{CH}_3\text{OH}$  1 molの状態は, C原子1 mol, H原子4 mol, O原子1 molがバラバラに存在するより2059 kJだけエネルギーが低い」

ということになる.

C 1 mol, H 4 mol, O 1 mol  
がバラバラにある状態



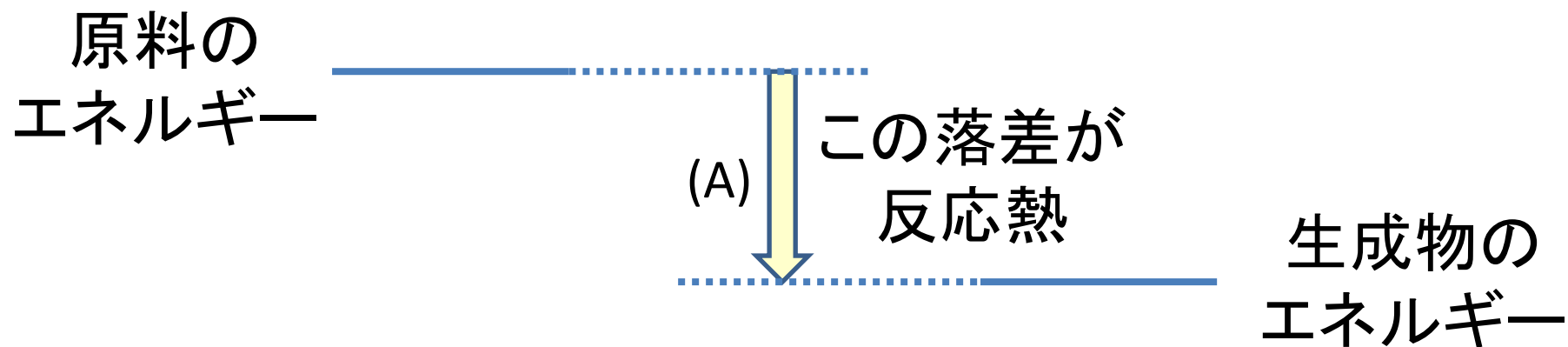
反応熱を概算で求める

化学反応においては、熱を吸収したり(吸熱反応)、熱を放出したり(放熱反応)することがほとんどである。

反応からどの程度熱が出るのか(or 熱を吸うのか)は原料と生成物のエネルギー差で決まり、原料や生成物のエネルギーの多くは結合エネルギーに由来する。

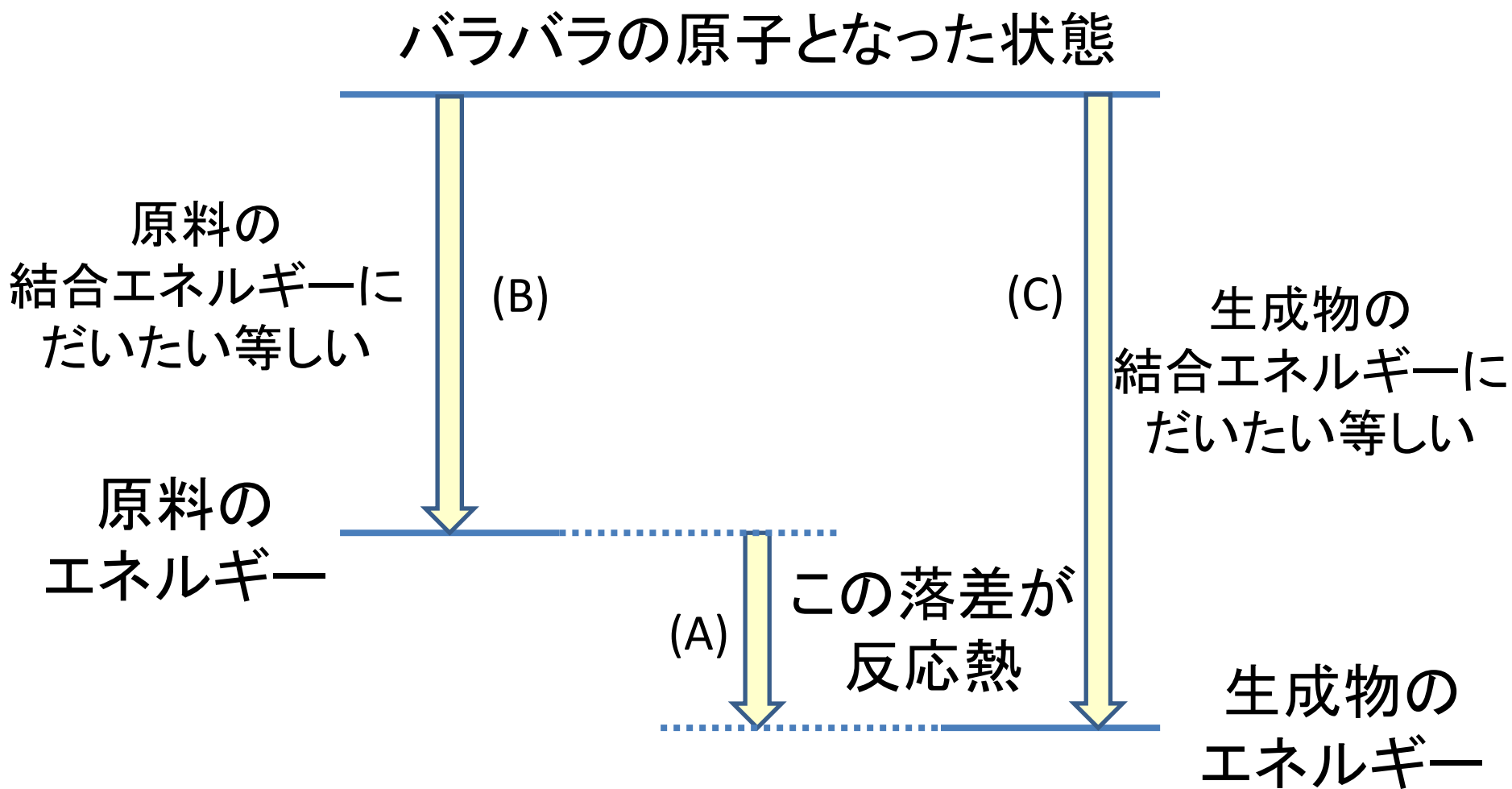
このため結合エネルギーを使うと、反応熱を大雑把に見積もることができる。(※そこそこ誤差は出るが)

# 反応熱が求まる原理



反応熱 = 落差をいきなり計算で求めるのは難しいが.....

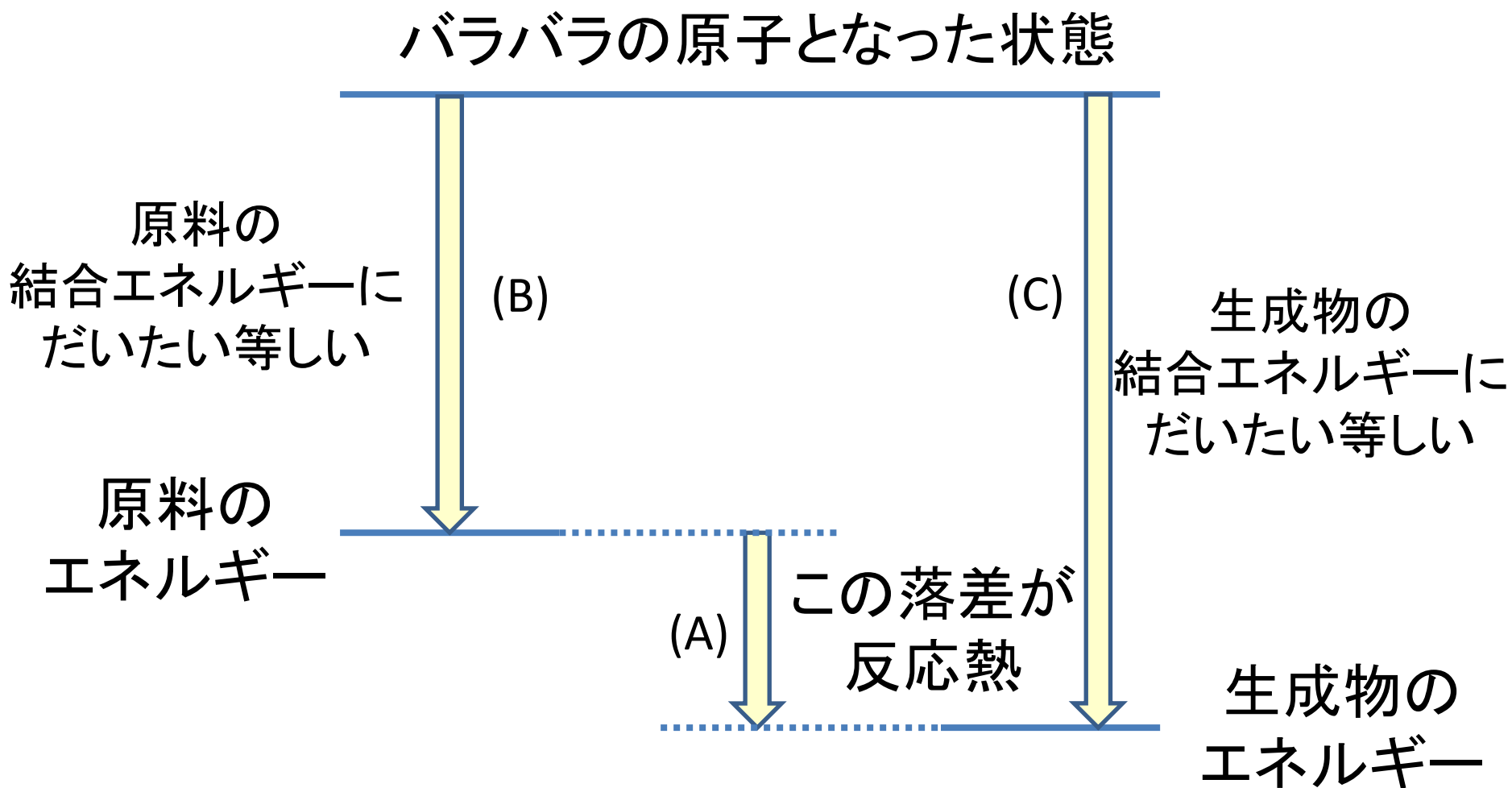
# 反応熱が求まる原理



原料のエネルギー  $\doteq$  原料の結合エネルギー (B)

生成物のエネルギー  $\doteq$  生成物の結合エネルギー (C)

# 反応熱が求まる原理



$$\therefore \text{反応熱}(A) \doteq (C) - (B)$$

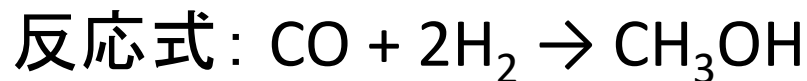
(生成物の結合エネルギーと原料の結合エネルギーの差)



## 例：一酸化炭素と水素からのメタノール合成

以下の反応でメタノール1 molができるときの反応熱は？  
ただし結合エネルギーは以下の値とする。

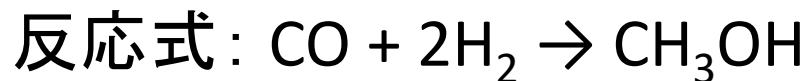
一酸化炭素のC≡O: 1079 kJ/mol, H-H: 436 kJ/mol,  
C-H: 412 kJ/mol, C-O: 360 kJ/mol, O-H: 463 kJ/mol



## 例：一酸化炭素と水素からのメタノール合成

以下の反応でメタノール1 molができるときの反応熱は？  
ただし結合エネルギーは以下の値とする。

一酸化炭素のC≡O: 1079 kJ/mol, H-H: 436 kJ/mol,  
C-H: 412 kJ/mol, C-O: 360 kJ/mol, O-H: 463 kJ/mol



まず、原料(左辺全体)と生成物(右辺全体)でどれだけの結合エネルギーがあるのかを考える。

原料: C≡O 1 mol本, H-H 2 mol本, ∴ 1951 kJ

生成物: C-H 3 mol本, C-O 1 mol本, O-H 1 mol本 ∴ 2059 kJ

反応熱 ≡ 生成物の結合エネルギーの和

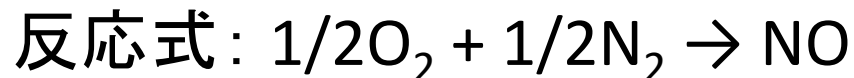
— 原料の結合エネルギーの和 ≡ 108 kJ

108 kJの発熱反応だと予測できる(実測値は90.7 kJ程度)

## 例2: エンジン中での $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ の反応によるNOの生成

以下の反応でNO分子1 molができるときの反応熱は？  
ただし結合エネルギーは以下の値とする。

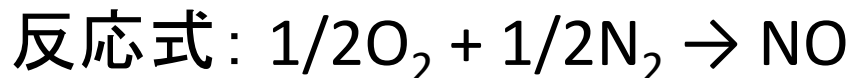
NOの $\text{N}=\text{O}$ : 632 kJ/mol,  $\text{N}\equiv\text{N}$ : 946 kJ/mol,  $\text{O}=\text{O}$ : 497 kJ/mol



## 例2: エンジン中での $N_2$ と $O_2$ の反応によるNOの生成

以下の反応でNO分子1 molができるときの反応熱は？  
ただし結合エネルギーは以下の値とする。

NOの $N=O$ : 632 kJ/mol,  $N\equiv N$ : 946 kJ/mol,  $O=O$ : 497 kJ/mol



先ほどと同様に結合エネルギーを考える。

原料:  $O=O$  1/2 mol本,  $N\equiv N$  1/2 mol本,  $\therefore$  721.5 kJ

生成物:  $N=O$  1 mol本  $\therefore$  632 kJ

反応熱  $\doteq$  生成物の結合エネルギーの和

— 原料の結合エネルギーの和  $\doteq$  -90 kJ

約90 kJの吸熱反応だと予測できる(実測値は-90.4 kJ程度)

このように、結合エネルギーを使って反応熱を大雑把に見積もることが可能である。

ただし、(細かい点だが)以下には注意も必要。

- ・反応熱は結合エネルギーだけで決まるわけではない  
分子間での相互作用なども影響するため、正確な値にはならないので注意。
- ・結合エネルギーは分子ごとに結構ばらつく  
以前説明したように、同種の結合でもその強さは分子ごとにある程度ばらつく。このため、求まる値は「目安」程度と思ったほうが良い。
- ・大きい分子では誤差が積み重なって大きなズレになることがある。

どちらの構造が安定か？  
—結合エネルギーからの概算—

元素の中には複数の構造を取り得るものがある。  
それらの構造のうちどの構造が最安定なのか、を判断  
するのにも、結合エネルギーは使用できる。

例えば硫黄原子は2本の結合を作ることが多いので、  
以下の2つのパターンの構造が考えられる。

- (1) 二重結合で繋がった二原子分子  $S=S$
- (2) 単結合で繋がった鎖状構造  $-S-S-S-S-.....$

どちらが安定なのか、結合エネルギーを使って考えて  
みよう。

原子の数を同じにして比較しないと意味がないので、ここでは硫黄原子が1 mol個あった場合に、S=S二原子分子と-S-S-S-S-.....鎖状構造のどちらが安定なのかを考えてみよう.

なお、結合エネルギーの値としては

S-S:264 kJ/mol, S=S:425 kJ/mol

を用いる.



まず大事なものは、結合の本数である。

・S=S二原子分子の場合

原子1個から、1つの二重結合が伸びている。

1本の結合は2原子で共有 → ∴1原子当たりでは1/2本  
原子が1 mol個あるのだから、結合は全部で

$$1/2 \text{本/個} \times 1 \text{ mol個} = 1/2 \text{ mol本}$$

あることになる。

・-S-S-S-S-.....鎖状構造の場合

原子1個から、2つの単結合が伸びている。

結合は2原子で共有 → ∴1原子当たり $1/2 \times 2 = 1$ 本  
原子が1 mol個あるのだから、結合は全部で

$$1 \text{本/個} \times 1 \text{ mol個} = 1 \text{ mol本}$$

あることになる。

結合エネルギーは.....

▪ S=S二原子分子の場合

$$1/2 \text{ mol本} \times 425 \text{ kJ/mol} = 212.5 \text{ kJ}$$

▪ -S-S-S-S-.....鎖状構造の場合

$$1 \text{ mol本} \times 264 \text{ kJ/mol} = 264 \text{ kJ}$$

∴鎖状構造の方がS原子1 molあたり52 kJほど安定

と予想される.

実際, 硫黄の安定構造は鎖状(正確に言うなら, 輪になった環状)構造である.

同じことを，酸素原子1 mol個で考えてみよう

結合エネルギーはO-O:146 kJ/mol, O=O:497 kJ/mol.

・O=O二原子分子の場合

1原子あたり結合は1/2本

結合は全部で1/2本 × 1 mol個 = 1/2 mol本

結合エネルギーは249 kJ.

・-O-O-O-O-.....鎖状構造の場合

1原子あたり結合は1本

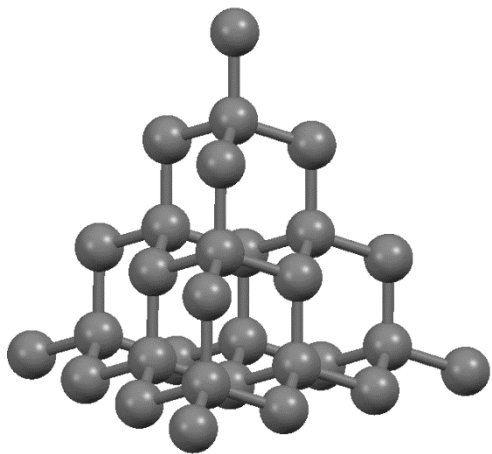
結合は全部で1本 × 1 mol個 = 1 mol本

結合エネルギーは146 kJ.

以上より，二原子分子O=Oの方が103 kJほど安定.

(実際，O<sub>2</sub>という二原子分子を作る)

取り得る構造が2つ以上ある時, 場合によってはその両方が実現できる場合もある. 例えば1 molの炭素原子からなるグラファイトとダイヤモンドを考えてみよう.



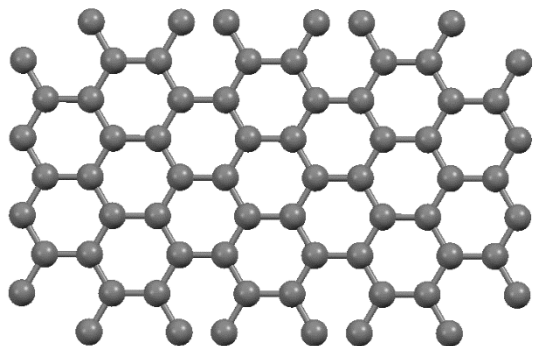
### ダイヤモンドの基本骨格

Cから4方向に単結合が伸びる

∴1原子当たり単結合が2本

結合エネルギーは354 kJ/mol

∴結合エネルギーの総和=708 kJ



### グラファイトの基本骨格

Cから3方向に1.33重結合が伸びる

∴1原子当たり1.33重結合が1.5本

結合エネルギーは475 kJ/mol

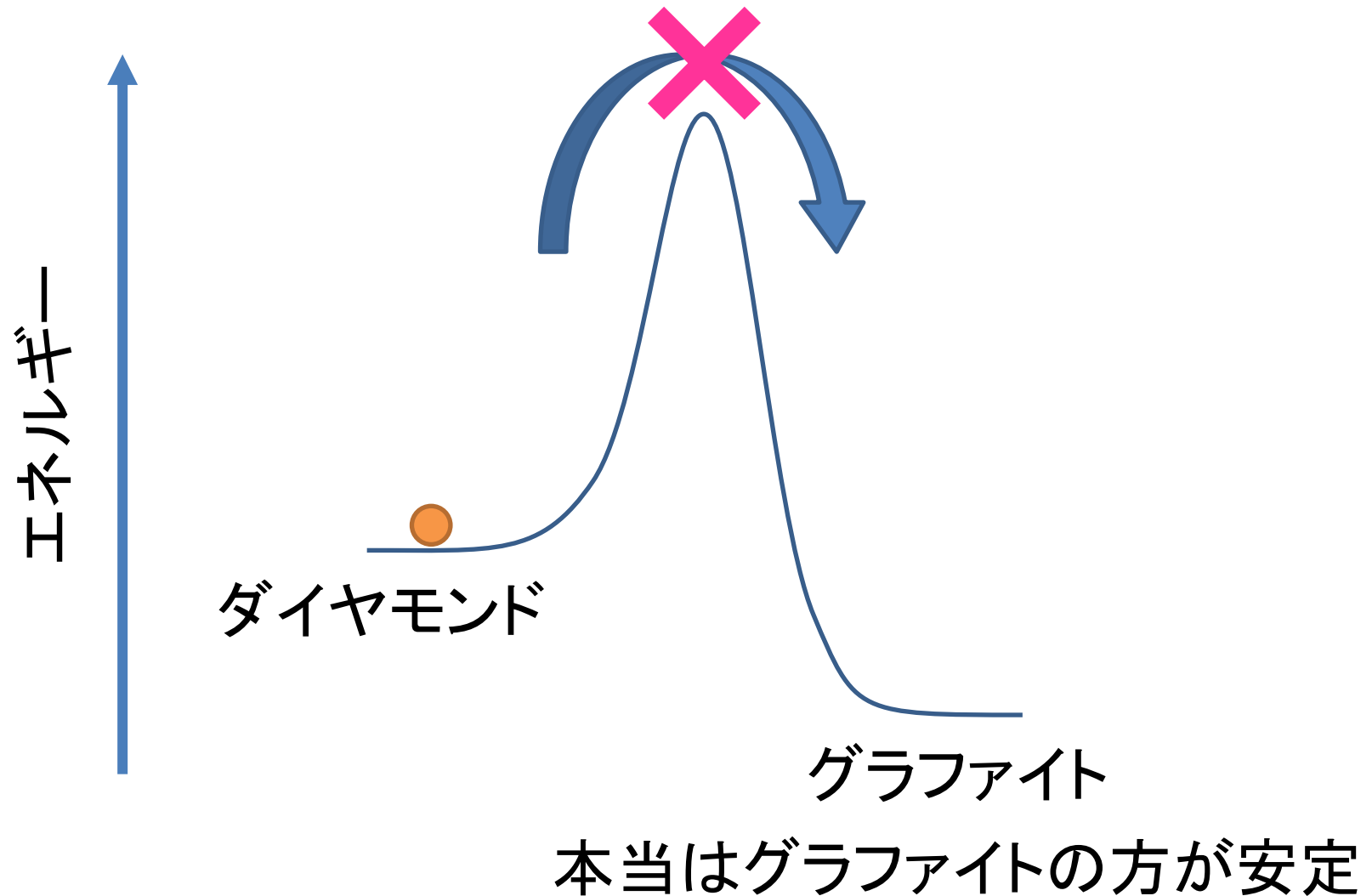
∴結合エネルギーの総和=713 kJ

この結果から考えると、炭素はダイヤモンドになるよりグラファイトになったほうが、5 kJ/molほどエネルギーが低くなる。このため常温・常圧下においての最安定構造はグラファイトとなる。

(実測では、2 kJ/mol程度グラファイトが安定)

ではダイヤモンドが常温・常圧で存在できないのかというと、そうではない。一度ダイヤモンドになると、そこから構造を変えながらグラファイトに変化していくのは途中の段階のエネルギー(活性化エネルギー)が非常に高く、常温での熱エネルギーでは構造変化がほとんど起こらない。このためダイヤモンドとして長期間存在できる。(こういうものを「準安定状態」と呼ぶ)

構造変化に必要な活性化エネルギーが大きく  
室温程度ではなかなか超えられない



# 本日のポイント

## 結合エネルギー

結合エネルギーが大 = 分子のエネルギー低

## 結合エネルギーと生成熱

全体の結合エネルギー = 各部分の結合の和  
原料と生成物の結合エネルギーの差

≒ 反応熱(ただし誤差も大きい)

## 複数の構造の安定性の比較

結合エネルギーを比較

→ 結合エネルギーが大きい構造が安定  
(である場合が多い)