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（※分子間相互作用無視なので誤差も大きい）

複数の構造の安定性の比較

結合エネルギーを比較することで大まかに判断できる

→ 結合エネルギーが大きい構造が安定（なことが多い）

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.

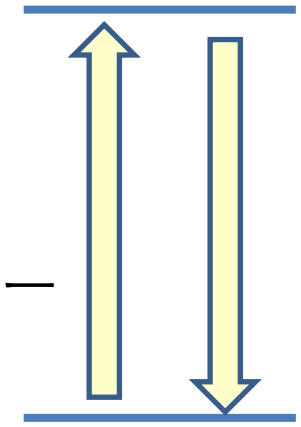
例えば，AとBという2原子があり，A-B結合のエネルギーが400 kJ/molだったとすると……

A原子1 molと，B原子1molがバラバラに存在する状態

A・　・B

400 kJ**加える**と結合が切れる

∴原子状態が高エネルギー



結合すると，400 kJが**放出される**

∴結合した方が低エネルギー

A-B

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や置換基の種類で値が結構変わる．（例えば有機物のケトンのC=O結合は743 kJ/mol程度だが，CO_2のC=O結合は799 kJ/mol程度になる）

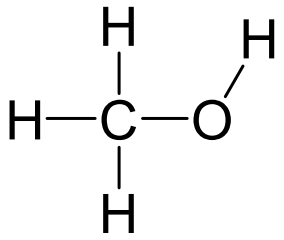
さらに，X線を使って正確に求められる結合長とは異なり，特定の結合エネルギーをピンポイントに測ることも難しい．このため，「だいたいこのぐらい」という概算値であるということは注意が必要（誤差がそこそこある）．

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．

これを知るには，単純に分子内に存在する結合の結合エネルギーを全て足し合わせればよい．

例えばメタノール（CH_3OH）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

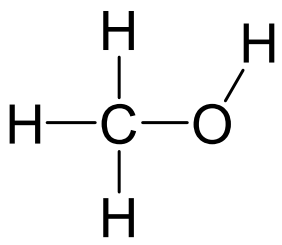
結合エネルギーは，おおよそ以下の値である．
C-H：412 kJ/mol，C-O：360 kJ/mol，O-H：463 kJ/mol

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 kJ/mol×3 mol + 360 kJ/mol×1 mol + 463 kJ/mol×1 mol
= 2059 kJ （※本数が確定しているので，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．単位は意味を持つので，使用時にはよく気を付けること）

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

約2059 kJ

1 mol個のC原子
4 mol個のH原子
1 mol個のO原子

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って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，

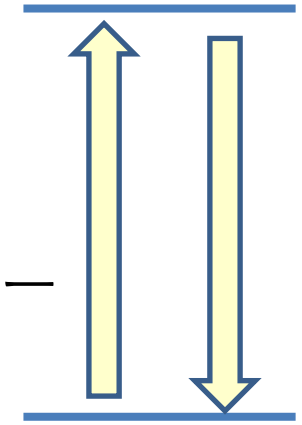
「CH_3OH 1 molの状態は，C原子1 mol，H原子4 mol，O原子1 molがバラバラに存在するよりも2059 kJだけエネルギーが低い」

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

2059 kJ**加える**と
バラバラにできる

∴原子状態が高エネルギー



結合すると，2059 kJが
放出される

∴結合した方が低エネルギー

CH_3OH 1 molの状態

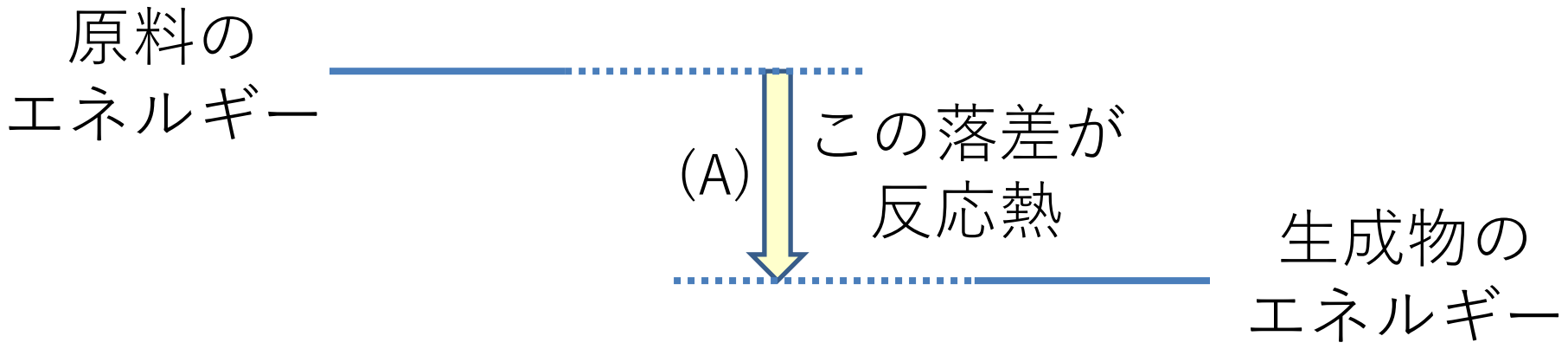
反応熱を概算で求める

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）といった熱の出入りがあ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る．そして，原料や生成物のエネルギーのほとんどは結合エネルギーに由来する．

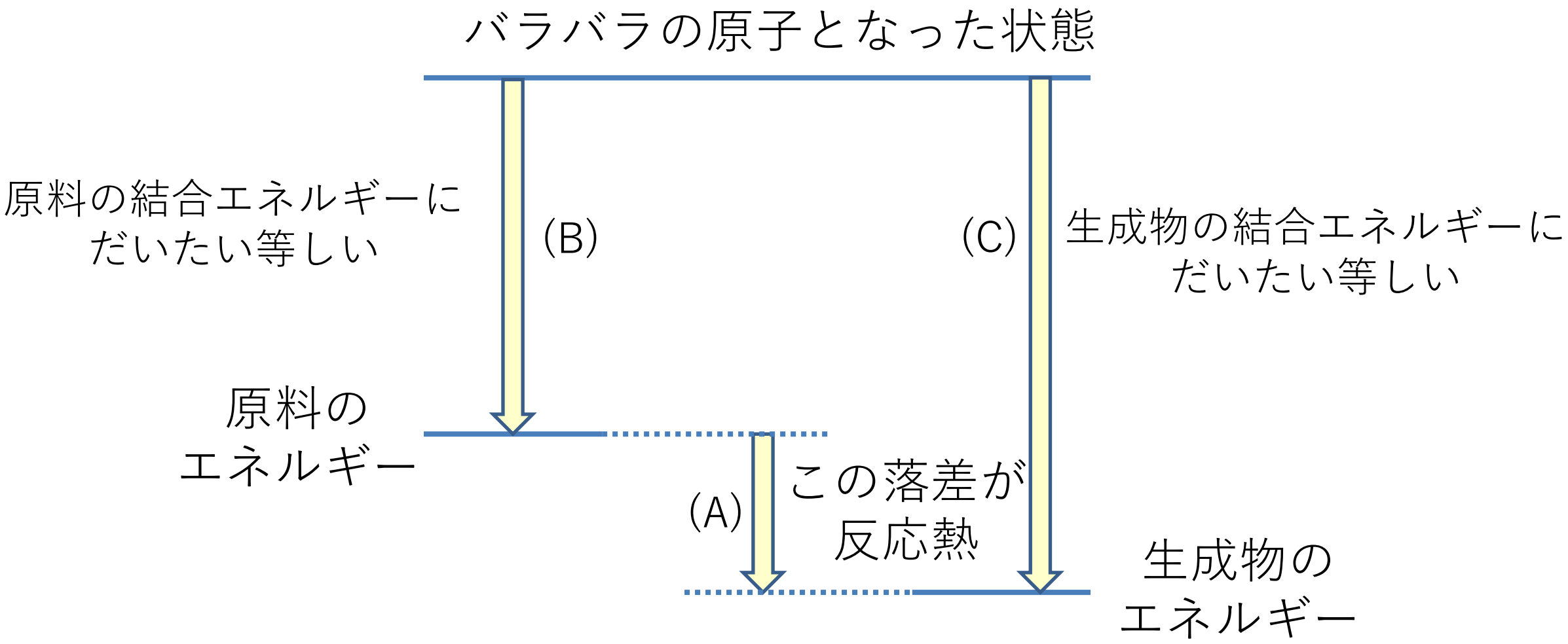
このため，結合エネルギーから反応熱を大雑把に見積もることができる．（※そこそこ誤差は出る．特に分子間相互作用が強い場合）

反応熱が求まる原理



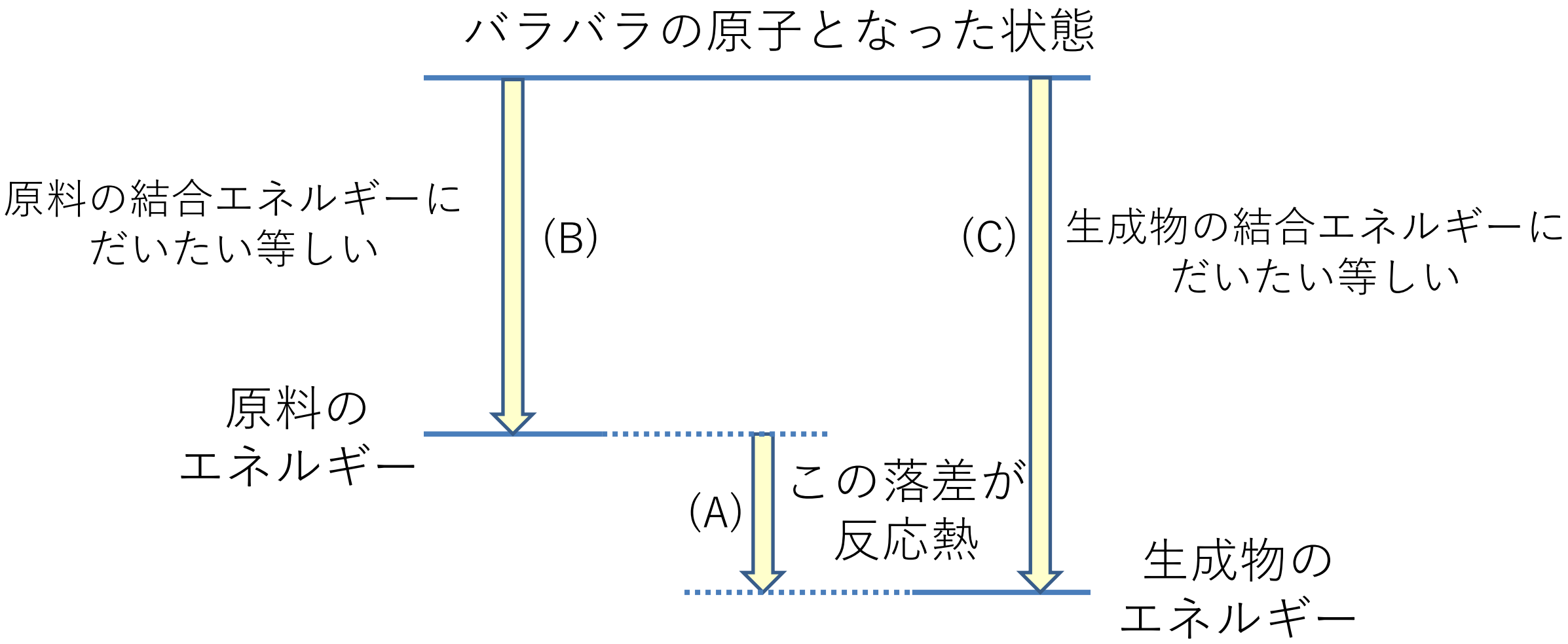
反応熱＝落差をいきなり計算で求めるのは難しいが……

反応熱が求まる原理



原料のエネルギー≒原料の結合エネルギー(B)
生成物のエネルギー≒生成物の結合エネルギー(C)

反応熱が求まる原理



∴反応熱(A) ≒ (C) − (A)

(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

反応式： $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$

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

反応式： $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$

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≡N：946 kJ.mol，O=O：497 kJ/mol

反応式： $1/2O_2 + 1/2N_2 \rightarrow NO$

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≡N：946 kJ.mol，O=O：497 kJ/mol

反応式： $1/2O_2 + 1/2N_2 \rightarrow NO$

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≡N 1/2 mol本，∴721.5 kJ
生成物：N=O 1 mol本 ∴632 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
≒ −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―

物質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，どの構造が最安定かの判断にも，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く，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あった場合，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以下の値を用いる．

S-S:264 kJ/mol，S=S：425 kJ/mol

まず大事なのは，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

Sが1 mol個だから，結合は全部で1/2 本/個 × 1 mol ＝ 1/2 mol本.

・-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1/2×2＝1本

Sが1 mol個あるのだから，結合は全部で1本/個 × 1 mol ＝ 1 mol本

∴結合エネルギーは……

・S=S二原子分子の場合
1/2 mol本×425 kJ/mol ＝ 212.5 kJ

・-S-S-S-S-……鎖状構造の場合
1 mol本×264 kJ/mol ＝ 264 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）構造であり，S_2分子のほうが原子1 molあたり64.3 kJほどエネルギーが高い．

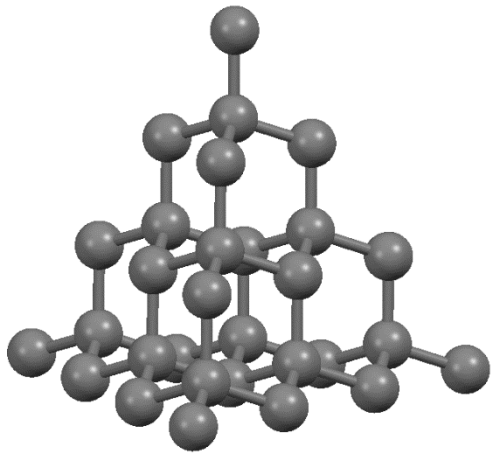
同じことを，酸素原子1 mol個で考えてみよう
結合エネルギーはO-O：146 kJ/mol，O=O：497 kJ/mol.

・O=O二原子分子の場合
1原子あたり結合は1/2本．結合は計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．結合は計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_2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．



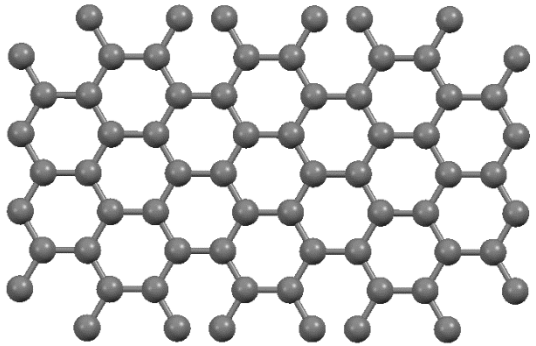
ダイヤモンドの基本骨格

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

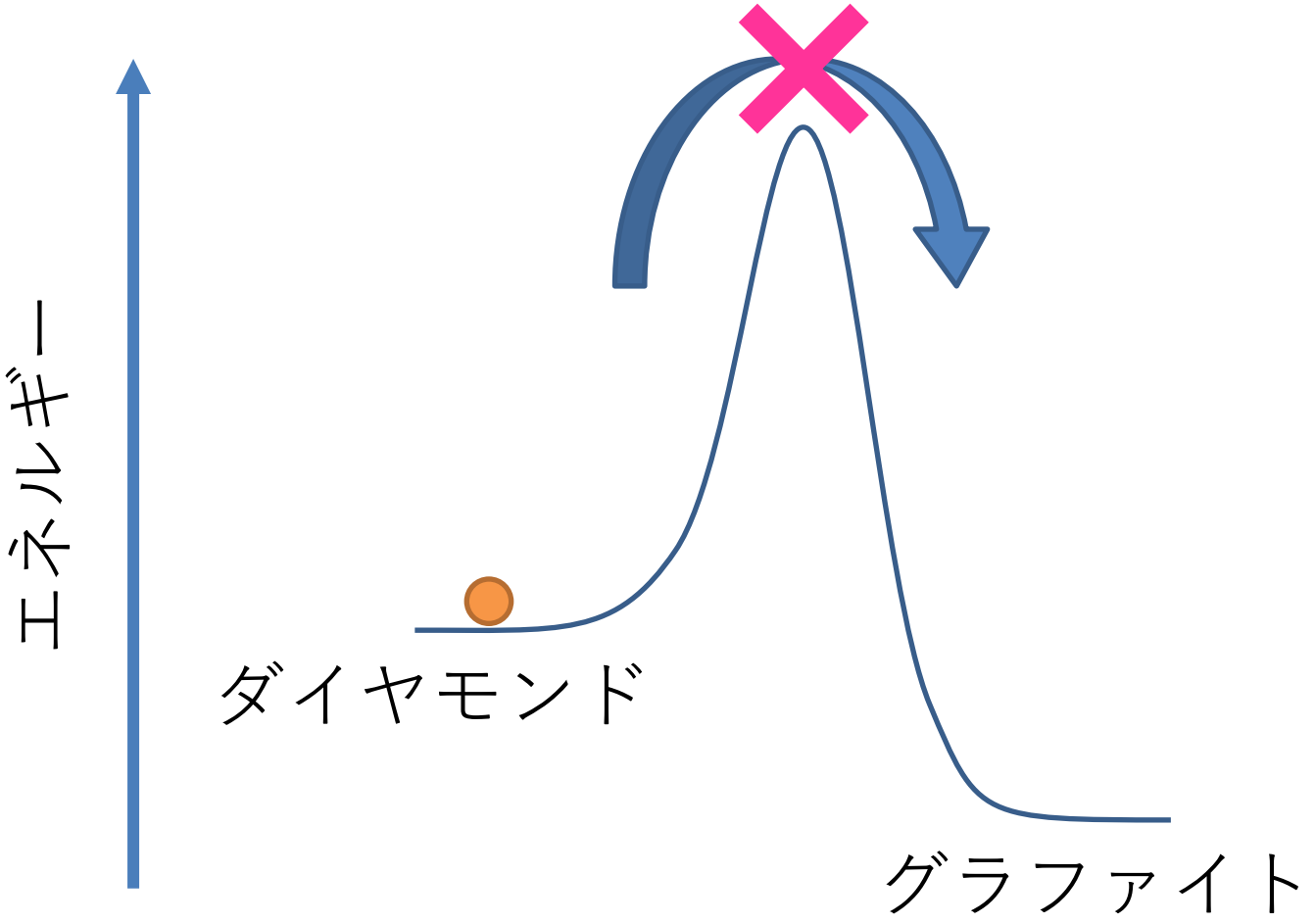
結合エネルギーは475 kJ/mol

∴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・常圧で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，そこから構造転移してグラファイトに変化する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，常温程度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」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



本当はグラファイトの方が安定だが，ダイヤモンド構造から変われない

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（※分子間相互作用無視なので誤差も大きい）

複数の構造の安定性の比較

結合エネルギーを比較することで大まかに判断できる

→ 結合エネルギーが大きい構造が安定（なことが多い）