高校化学 L01 第 92 講 結合エネルギーと反応エンタルピー

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 化学反応で切断される結合と形成される結合を数えられる。
- 平均結合エネルギーを用いて反応エンタルピーを概算できる。
- 結合切断が吸熱、結合形成が放熱であることを説明できる。
- 平均結合エネルギーによる計算が近似である理由を説明できる。

1. 結合エネルギーとは

平均結合エネルギー

平均結合エネルギーとは、気体分子中の結合 1 mol を切断し、気体原子へ分離するために必要なエネルギーの平均値である。

結合を切断するにはエネルギーが必要なので吸熱となる。一方、気体原子から結合が形成されるときはエネルギーが放出される。

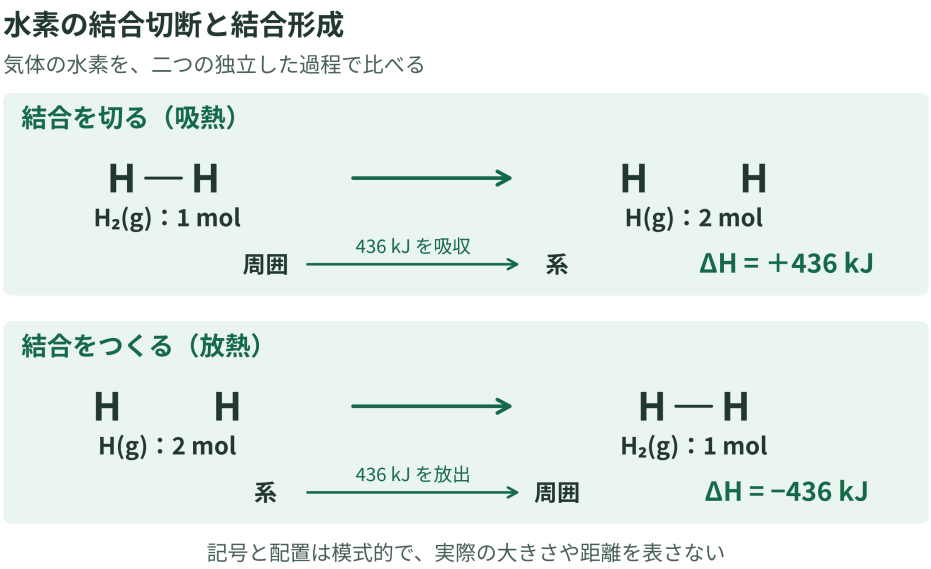

図 1　水素の結合を切る変化と、結合をつくる変化。

結合切断と形成の向き

「結合を切るとエネルギーが出る」という説明は誤りである。結合を切るには、結合している原子を離すためのエネルギーが必要になる。

反応全体のエンタルピー変化は、切断に必要なエネルギーと形成で放出されるエネルギーの差として考える。

$$\Delta H \approx E_{\text{切断}} - E_{\text{形成}}$$

ここで、$E_{\text{切断}}$は全結合切断に必要なエネルギーの合計、$E_{\text{形成}}$は全結合形成で放出されるエネルギーの大きさの合計であり、どちらも正の値で表す。両者は書いた反応式の係数 mol 分に対応する kJ である。

結合エネルギー計算の条件

本講では、すべて気体分子について考える。平均結合エネルギーは気相での平均値であり、同じ種類の結合でも周囲の構造によって実際の値は異なる。

そのため、この方法で求める反応エンタルピーは概算値である。実際の反応が、すべての結合を同時に切って裸の原子を経由して進むという意味ではない。

2. 結合の数を数える

係数と結合数

反応式の係数は、反応する分子の物質量を表す。そのため、結合エネルギーを使うときは、反応式の係数に合わせて切断・形成する結合の mol 数を数える。

二重結合や三重結合は、それぞれ表にある 1 種類の結合として扱う。単結合の 2 倍や 3 倍の値として計算しない。

使用する平均結合エネルギー

本講では、以下の教材用近似値を用いる。値は暗記する必要はない。

結合	平均結合エネルギー
H−H	436 kJ mol^{-1}
Cl−Cl	243 kJ mol^{-1}
H−Cl	431 kJ mol^{-1}
N≡N	945 kJ mol^{-1}
N−H	391 kJ mol^{-1}
C=C	614 kJ mol^{-1}
C−C	348 kJ mol^{-1}
C−H	413 kJ mol^{-1}

切断と形成を分けて考える

結合エネルギー計算では、まず反応物側で切断する結合を数え、その後生成物側で形成される結合を数える。

切断の合計より形成の放出が大きければ反応全体は発熱になり、逆なら吸熱になる。

©ミライコーチング

3. 結合エネルギーによる反応エンタルピー

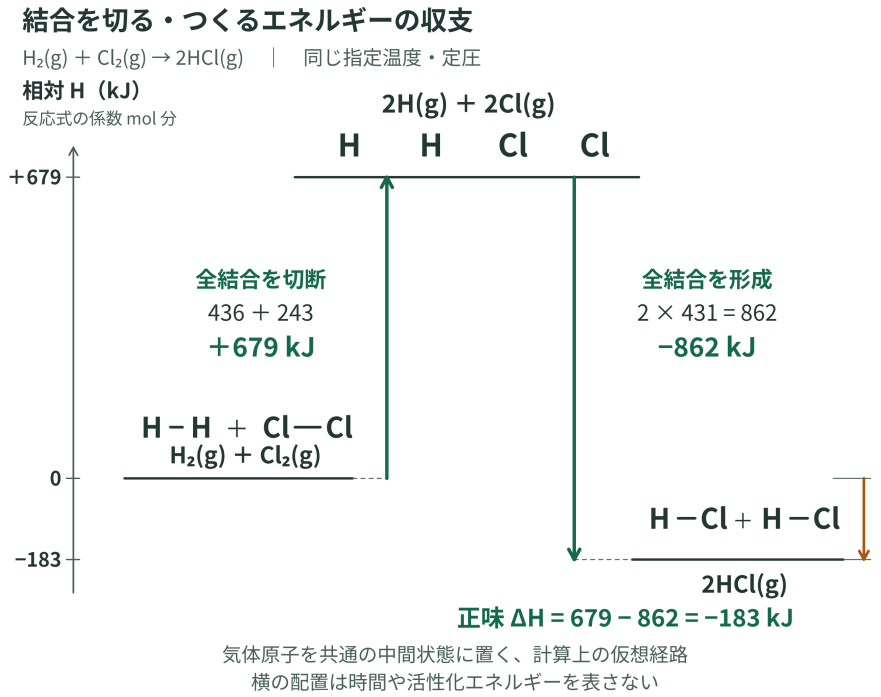

図 2　気体原子を経由する仮想経路で反応全体を比べる。

仮想的な原子状態で考える

反応物から気体原子へ分ける過程と、気体原子から生成物をつくる過程を分けて考えると、結合の切断と形成のエネルギー収支を整理できる。

この原子状態は計算のための仮想的な中間状態であり、実際の反応経路や活性化エネルギーを表すものではない。

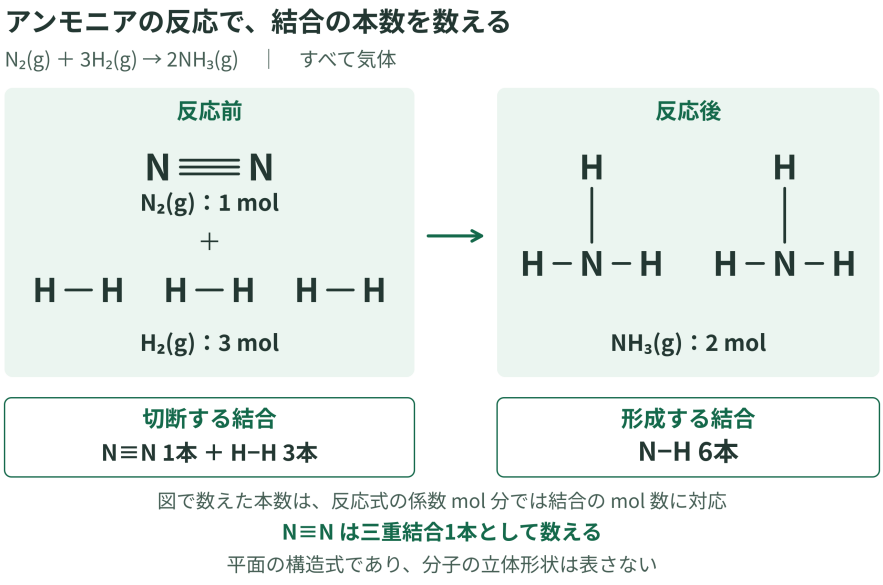

図 3　アンモニアをつくる反応で結合の種類と本数を数える。

4. 構造式から結合を数える

構造式を見るポイント

構造式から結合エネルギーを計算するときは、原子の数ではなく結合の種類と本数を見る。

反応前後で同じ結合が存在する場合、計算上は切断と形成の両方に現れるため相殺されることがある。ただし、これは計算上の整理であり、実際の反応機構を表すものではない。

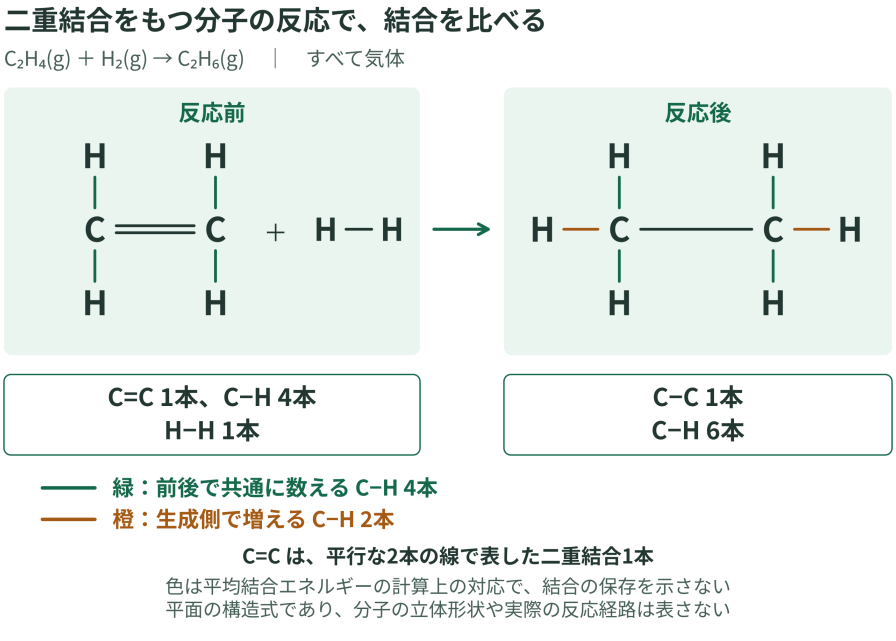

図 4　二重結合をもつ分子が水素と反応する前後の構造式。

共通条件

計算で用いる反応

本講では次の気体反応を扱う。

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$$

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

すべて同じ指定温度で比較し、定圧、閉じた系、体積変化以外の仕事なしの条件で考える。

例題

例題 1

次の反応を考える。

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$$

1. 全結合切断に必要なエネルギーの大きさと、全結合形成で放出されるエネルギーの大きさを求めよ。
2. この反応式量での ΔH を求め、発熱反応か吸熱反応か答えよ。

解答・解説

1.
切断する結合は H−H 1 mol と Cl−Cl 1 mol である。

切断エネルギーは $436 + 243 = 679\,\mathrm{kJ}$ である。

形成する結合は H−Cl 2 mol なので、$431 \times 2 = 862\,\mathrm{kJ}$ 放出される。

2.

$$\Delta H = 679 - 862 = -183\,\mathrm{kJ}$$

答えは**$\Delta H = -183\,\mathrm{kJ}$、発熱反応**である。

例題 2

次の反応を考える。

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

1. 切断する結合と形成する結合の mol 数を求め、それぞれのエネルギーを計算せよ。
2. この反応式量での ΔH を求めよ。

解答・解説

1.
切断する結合は N≡N 1 mol、H−H 3 mol である。

切断エネルギーは $945 + 436 \times 3 = 2253\,\mathrm{kJ}$ である。

形成する結合は N−H 6 mol なので、$391 \times 6 = 2346\,\mathrm{kJ}$ 放出される。

2.

$$\Delta H = 2253 - 2346 = -93\,\mathrm{kJ}$$

答えは**$\Delta H = -93\,\mathrm{kJ}$**である。

©ミライコーチング

例題 3

本文のエチレンと水素からエタンができる構造式の図を参照して考える。

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

1. 反応前後の結合の種類と本数を答えよ。
2. 共通する C–H 結合を相殺して、反応の ΔH を概算せよ。

解答・解説

1.
反応前は C=C 1 本、C–H 4 本、H–H 1 本である。

反応後は C–C 1 本、C–H 6 本である。

2.
共通する C–H 4 本を相殺すると、 切断する結合は C=C 1 本、H–H 1 本、形成する結合は C–C 1 本、C–H 2 本である。

したがって、 $614 + 436 - (348 + 413 \times 2) = -124\,\mathrm{kJ}$ となる。

答えは$\boldsymbol{\Delta H \approx -124\,\mathrm{kJ}}$である。

演習問題

演習 1

水素分子 0.500 mol を気体原子へ切断する。

1. この変化の ΔH を求めよ。
2. 逆向きに気体水素原子から水素分子 0.500 mol をつくる場合の符号と大きさを答えよ。

演習 2

次の反応を考える。

$$2HCl(g) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g)$$

1. 反応式量での ΔH を求めよ。
2. HCl 0.500 mol を分解するときの ΔH を求めよ。

演習 3

次の反応を考える。

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

1. NH_3 1 mol 生成あたりの ΔH を求めよ。
2. NH_3 0.200 mol 生成するときの放出熱量の大きさを求めよ。

演習 4

反応

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

について、結合エネルギー計算から $\Delta H = -124\,\mathrm{kJ}$ となった。C=C の結合エネルギーを E とする。

1. E を求める式を示せ。
2. E の値と単位を答えよ。

演習 5

結合エネルギーについて考える。

1.「発熱反応では結合を切ると熱が出る」という説明を、切断と形成のエネルギーから訂正せよ。
2.「平均結合エネルギーの計算値は、物質の状態によらず常に実測値と厳密に一致する」という説明を訂正せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

H–H 結合 0.500 mol を切断するので、

$$\Delta H = 436 \times 0.500 = 218\,\mathrm{kJ}$$

答えは**+218 kJ** である。

2.

逆向きでは符号が反転する。

答えは**−218 kJ** である。

解答 2

1.

切断する H–Cl 結合は 2 mol である。

形成する H–H と Cl–Cl はそれぞれ 1 mol なので、 $2 \times 431 - (436 + 243) = 183\,\mathrm{kJ}$ 答えは$\boldsymbol{\Delta H = +183\,\mathrm{kJ}}$である。

2.

HCl 0.500 mol は反応式量 2 mol の 1/4 である。

したがって、 $183 \times 0.250 = 45.75\,\mathrm{kJ}$ 答えは$\boldsymbol{+45.75\,\mathrm{kJ}}$である。

解答 3

1.

例題 2 で反応式量では NH_3 2 mol 生成で−93 kJ である。

したがって NH_3 1 mol では、

$\frac{-93}{2} = -46.5\,\mathrm{kJ}$ 答えは**−46.5 kJ** である。

2.

NH_3 0.200 mol では、

$46.5 \times 0.200 = 9.30\,\mathrm{kJ}$ 放出熱量の大きさは **9.30 kJ** である。

解答 4

1.

反応前後の C−H を相殺すると、

$$E + 436 - (348 + 413 \times 2) = -124$$

となる。

2.

$E = 614\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ である。

答えは**$614\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$**である。

解答 5

1.

誤りである。

結合を切断するときはエネルギーを吸収するため吸熱になる。発熱反応では、切断に必要なエネルギーよりも結合形成で放出されるエネルギーの方が大きい。

2.

誤りである。

平均結合エネルギーは気体状態の平均値であり、実際の結合エネルギーは分子構造などによって異なる。そのため、計算値は近似値として扱う。

©ミライコーチング