

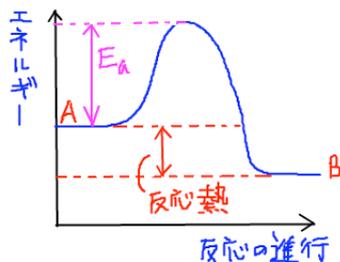
## 「熱化学方程式」の弊害か

反応に伴って変化する物理量は、いつも以下の式で求められる（例として反応エンタルピーを取り上げるが、自由エネルギーでもエントロピーでも同様）。

$$\Delta_{\text{react}} H^{\circ} = \sum_{\text{生成系}} \Delta H_{\text{f}}^{\circ} - \sum_{\text{原系}} \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \quad (\text{式1})$$

変化量は『原点の方を引く』（ベクトルと同じ考え方）。生成エンタルピー $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ については、**あたかも物質が持っている量である**かのように取り扱うことができる。それは、物質がある質量や体積を持っているという考え方と基本的に同じである。生成エンタルピーには正值も負値もある。負の物理量を持つというのは何だかぎこちないが、基準をどこに選んでもよいというポテンシャルの原理に従ったままで、ルールだから仕方ない（蛇足と思うが、標準状態単体のエネルギーが基準に選ばれた）。とにかく、 $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ は符号込みである。式1は機械的に利用すればよく、数値計算が必要な場合には、数字に現れた符号から発熱か吸熱かを判断（次段落）すればよい。

反応のエネルギー収支を描くのに、次のようなポンチ絵がよく使われる。



(図1)

この絵で、反応活性化は吸熱であるし、生成系へ落ちてくるのは外へ仕事ができるのだから発熱である。そこで、反応熱は式1に従って求めてみればわかるように、低い所から高いところを引き算するのだから、『**発熱反応のとき、反応エンタルピーは負**』である。

さて、今回の計算機実験では、ベンゼンからシクロヘキサンを得るときの反応熱の計算値を求める。うまく行けば、 $-240 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度の値が得られるであろう。レポートを採点していると、半分以上の割合で、「この水素添加反応には、 $240 \text{ kJ mol}^{-1}$ のエネルギーが必要で、云々」という、逆向きの勘違いをした記載を見かける。議論がめっちゃめっちゃになってしまう。

参考までに、オレフィンの水素化反応は、まずまちがいなく発熱反応と言ってよい。C-C $\pi$ 結合一つ、H-H一重結合一つを切断して、C-H一重結合を2つ生成させることは、二重結合一つあたりにいつも共通して起こることであり、標準的な結合解離エネルギー（実験値による）の収支から反応熱を概算すると  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ の発熱を伴うことが予測できる。

大学で熱化学を指導するとき、言いにくいことだけでも、『高校でやった熱化学方程式は、今後の勉強のためにすべて忘れてください、式1だけを信じて下さい』と強調しておく必要がある。要するに、反応熱の符号の取り扱いとは逆になる（反応熱は反応エンタルピーを $-1$ 倍したものであるという教科書の記載を見ることもあるが、これは混乱の元で、むしろ言わない方がよい。反応熱を絶対値で求められているときには個別に判断すればよい）。もちろん、熱化学方程式自体は閉じた論理体系なので高校の学問大系に不具合があるわけではない。エネルギーを化学式と混ぜ書きにするのが元々無理なのと、大学以降の学問的発展性がないだけだ。

準安定状態と真の安定状態の区別は、 $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ の小さい方が真の安定状態と判断せよという記載がある。 $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ が負の値を持つときに混乱が見られる。負側に大きい値を持つのが安定側である。エネルギー軸を図1のように描いてみれば自明であろう。下になればあるほど安定なのだ。再度、エンタルピー（昔は熱含量とも呼んだ）は物質が持っている量であるという扱いを確認しておこう。