

## メタンの酸化反応経路を用いた燃焼の教材化

岳川 有紀子\* 山邊 信一\*\*

### 概要

燃焼は身近な現象でありながら、具体的な反応の経路が明らかになっていなかった。そのため燃焼の学習といえば、反応前後の変化の簡易な化学反応式や熱化学反応式に留まり、酸素の役割や燃焼熱の由来などの素朴な疑問に触れられることはなかった。そこで、そうした素朴な疑問に応える教材の試みとして、メタンの酸化反応を計算化学のシミュレーション(Gaussian03)で追跡した。結果を踏まえて、燃焼反応の仕組みを理解させる学習教材を開発した。中高の理科教員に燃焼の捉え方を理解してもらうために有効であった。

### 1. はじめに

#### 1-1. 燃焼の概念の変遷<sup>1)</sup>

燃焼に関する最初の概念としては、2000年以上前のアリストテレス(B.C.384-322年)の時代の「四元素説」がある。これは「万物は“水・火・空気・土”の4つの元素から作られている」として燃焼が重要な要素として認識され、その後2000年近く、科学者の物質観を支配しつつきた。中世には、シュタール(1660-1734年)らが「フロギストン説」として「燃焼はフロギストンの空気中への放出によるもの」と唱えた。「四元素説」から離脱したものの、燃焼の認識は、未だ非科学的なものであった。近代科学の時代になり、ラオアジエ(1743-1794年)が「ものが燃えるのは物質が空気中の酸素と結合する現象」として「酸素説」を発表した。

このように物質の「燃焼」は、古代ギリシア時代から重要で興味のある現象だったことがわかるが、燃焼の科学的な考察は、まだ250年ほどの歴史しかない。

#### 1-2. 学校教育での燃焼の取り扱い

小・中・高等学校における燃焼の取り扱いを、現行の学習指導要領<sup>2)</sup>および教科書<sup>3)4)5)6)</sup>で調査した(表1)。小学校から高等学校まで常に扱われるテーマであり、燃焼の概念の重要性がここからも理解できる。しかし、いずれも、燃焼前後の物質的、熱的变化を扱うのみで、反応の経路を捉えようとする内容は無い。

燃焼に関する先行研究は、授業研究や教材に関

表1.学習指導要領における燃焼の扱いと教科書の内容<sup>2)-6)</sup>

[小学校 理科 6年生]

#### 物質・エネルギー (1)燃焼の仕組み

燃焼の前後では空気の成分が異なり、酸素が減り二酸化炭素が増える、酸素はものを燃やすはたらきがあり、二酸化炭素はそのはたらきがない

[中学校 理科 第1分野]

#### 化学変化と原子・分子 (ア)化合物(イ)酸化と還元(ウ)

#### 化学変化と熱

化合の中で激しく熱や光を出しながら物質が酸素と結びつくことを燃焼という、金属と酸素・非金属と酸素・有機物の燃焼などについて原子モデルも使って化学反応を理解する

[高等学校]

#### 理科総合A「第2章 燃焼とエネルギー」

燃焼と化学変化、化学変化とエネルギー、酸化還元反応とエネルギー

#### 化学I「第2部 第1章 化学反応と熱」

反応熱と熱化学方程式、ヘスの法則

するものなど数多く発表されている(たとえば、森本弘一・仲村充代;1995), 山下春美・堀哲夫;2010 8))。しかしこれらの研究は、燃える現象での酸素と二酸化炭素の役割への生徒の理解度の吟味などであり、燃焼に対する素朴で重要な次の2つの疑問に答える学習に関しては、ほとんど実践報告が無いことがわかった。

\*大阪市立科学館 学芸員/中之島科学研究所 研究員  
takegawa@sci-museum.jp

\*\*奈良教育大学 教授

疑問1) 物が燃えるのに, なぜ酸素が必要なのか。

疑問2) 物が燃えると, なぜ大量の熱が発生するのか。

反応経路や燃焼熱の由来など燃焼の仕組みを突くこれらの疑問に答えることは, いずれの学齢でも困難ではあるが, 我々は, これらの疑問にこそ燃焼の化学の本質があると考えた。

疑問1については, 酸素分子の電子配置によって説明できるが, 酸素分子が具体的にどのように振舞うのかは不明である。また疑問2についても, これまで具体的な燃焼の反応経路が明らかになっておらず, 燃焼に関わる物質の構造の変化に踏み込んだ報告は見つからなかった。

そこで, 疑問1)2)に答えるため, 燃焼の本質を最新の計算化学の力を借りて明らかにし, 新しい教材を作って授業実践を行なったので報告する。

## 2. メタンの酸化反応に関する計算機実験

### 2-1. メタンの酸化反応素過程

メタンの燃焼, つまり酸化反応は, 中学以降の教科書で馴染みの図1の化学反応式で表せる。ただし, この反応式は反応前後の状態を記したものでしかない。我々は, 反応経路を明らかにするために, 計算化学の手法を活用することとした。計算には, Gaussian039), \*を用い, 単純化のために最小の飽和炭化水素であるメタンを取り上げた。

点火によってラジカル化したメチルラジカル(CH<sub>3</sub>•)1を含むメタンと酸素分子を反応物として, それらのエネルギーの和を基準(ゼロ)にとった。このメチルラジカルは, 酸化の連鎖反応経路の開始剤の役割も担っている。

その結果, 計算で求められた反応の各素過程を図2に示す。これによって, 反応物であるメタン(計算ではメチルラジカル)が, 生成物である二酸化炭素と水分子になるまでに10個の素反応過程があることがわかった。また, 図1の反応式の左辺のC-HとO=Oの共有結合が, どのようにして右辺のC=OとH-O結合に変換されるのかが明らかになった。

### 2-2. 反応でのエネルギー変化

物質の燃焼の化学反応を, 結合エネルギーで考える。化学反応は, 電子の移動に伴う共有結合の切断と生成である。なお, 結合エネルギーとは, 分子の中に存在する結合一つ一つを実際に切断するために必要となる仕事量である。その値が大きいほど, その結合は強固で安定(切れにくい)である(表2)。

メタンが酸化する際のエネルギー変化を計算した結果を図3に示す。左端の状態1は反応前, 右端の10の状態は生成物の水蒸気と二酸化炭素を示す。グラフから, 酸化反応が進むほど, エネルギーは右下に, つ

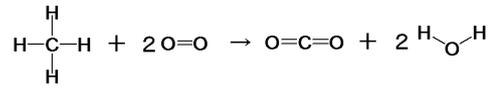


図1. メタンの酸化を示した化学反応式

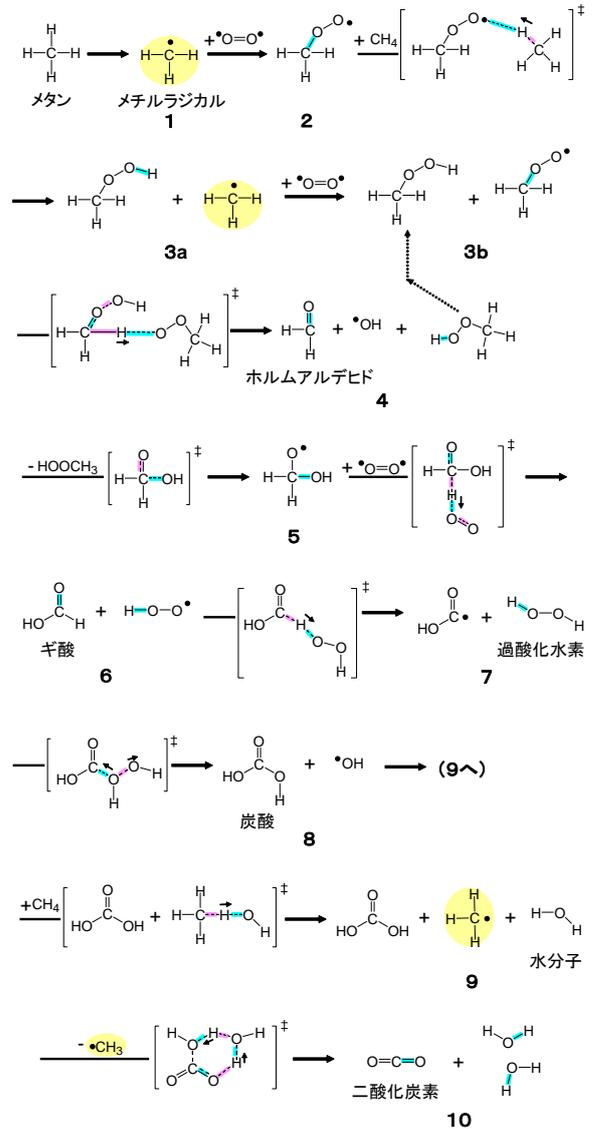


図2. メタンの酸化反応の経路(大括弧内は活性化状態構造の模式図)

表2. 主要な平均結合エネルギー<sup>10)</sup>

C = O	173 kcal/mol (724 kJ/mol)
O - H	109 kcal/mol (456 kJ/mol)
C - H	98 kcal/mol (410 kJ/mol)
C - C	80 kcal/mol (335 kJ/mol)
C - O	79 kcal/mol (331 kJ/mol)
O - O	34 kcal/mol (142 kJ/mol)

まり安定化の方向に急激に進むことがわかる。つまりメタンにとっては酸化した状態の方がより安定であり, その余った分を燃焼の熱として放出していると言える。1

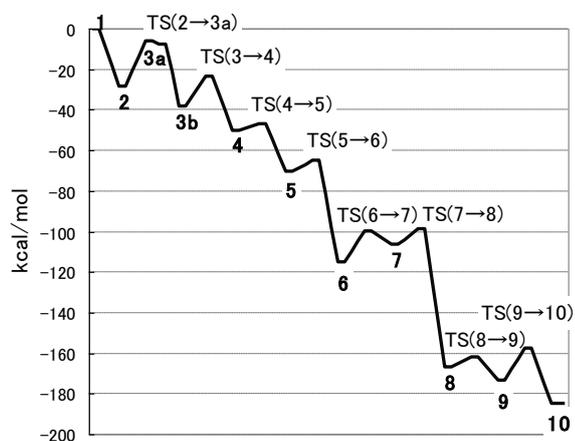


図3. 計算化学で求められたエネルギー変化

太字番号の各構造は図2で示した番号。TSは transition stateの略で、活性化状態を示す。各構造は密度汎関数法(B3LYP/6-31G(d)法)\*\*で最適化し、エネルギーはB3LYP/6-311+G(3df,2p)\*\*\*で評価した。

なお、反応物  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ の状態が1[0 kcal/mol]、生成物  $\text{CH}_3\cdot + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ の状態が10[-185.0 kcal/mol]。

と10のエネルギー差は185kcal/molと計算された。この値は、生成熱( $\text{H}_2\text{O}$ は水蒸気)の差で求められる実測反応熱192kcal/mol(10)とほぼ一致している。

### 2-3. 燃焼における素朴で重要な2つの疑問への解答

以上の計算結果と考察を踏まえ、1-2節で挙げた2つの疑問に答えることができる。

#### 疑問1. 物が燃えるのに、なぜ酸素が必要なのか。

三重項状態の酸素分子が、ラジカル(図2ではメチルラジカル)に付加することで、連鎖反応が始まるため。

#### 疑問2. 物が燃えると、なぜ大量の熱が発生するのか。

C-HやC-C, O-O, C-Oの結合が、より安定なC=O結合に組み替わることで余剰エネルギーが生じるため。

## 3. 授業実践の結果と考察

第2章での計算結果によってメタンの酸化の仕組みが明らかになったため、この成果を教材化し、授業実践した。

### 3-1. 実施計画

前述のとおり、燃焼は小学生から学習する内容ではあるが、特に重要な図2と図3を理解するには、高校生でも難しいであろう。そこで、まず理科を教えている学校教員を対象にした研修として学習教材を開発した(表3,4)。

この学習教材のプログラム開発にあたって工夫した点は、研修機会が1回、90分間に限られていたため、この時間でわかりやすくエッセンスを展開する、という

表3. 開発した学習教材の概要

■対象	：教員(中・高の理科教員が中心), 32人
■時間	：90分間
■目的	：「燃焼」という身近な現象について、化学的理解を深める。具体的には、燃焼の化学の本質とも言える2つの疑問「物が燃えるのに、なぜ酸素が必要なのか」「物が燃えると、なぜ大量の熱が発生するのか」について理由を理解し、児童・生徒に説明できるようにすることを旨とする。

表4. プログラム(時間配分、テーマと主な内容)

時間(分)	テーマ	主な内容
10分	事前調査	「燃焼に酸素が必要な理由」、「燃焼で大量の熱が発生する理由」についてたずねる(記述式)。
10分	【導入】 燃焼とは	1.メタンの酸化の通常化学反応式 2.古代ギリシア時代からの燃焼概念 3.学習指導要領での扱い
	目的提示	小学校6年から学ぶ燃焼の化学の本質を子どもに説明できるか?計算化学の結果を利用して、表3の「目的」を提示する。
10分	【主題への予備知識】 酸素分子の電子配置	2つの不対電子がある電子配置によって酸素分子が化学反応に重要な役割を果たすこと。
10分	【主題への予備知識】 結合エネルギー	結合エネルギーが大きいほど、その結合は強固で安定である。化学反応とは電子の移動にともなう行なわれる結合の切断と生成であること。
20分	【主題】 メタンの酸化(炭酸生成までの反応経路)	メタンの酸化反応経路を具体例にして、燃焼反応における酸素の不対電子の影響、結合の切断と生成でのエネルギーの変化を理解する。 より安定な結合に反応が進む結果、余剰エネルギーが熱として発生することを解説。
10分	【主題の完結】 炭酸から二酸化炭素	炭酸 $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ は不安定な状態であり、炭酸から二酸化炭素と水が生成し、燃焼反応が終わることを確認。
10分	まとめ	燃焼に酸素が必要な理由、燃焼で熱が大量発生する理由を確認する。
10分	事後調査	本プログラムの効果を計り、学校での活用方法についてたずねる(記述式)。

点である。具体的には、酸素分子の電子配置、結合エネルギーの考え方を簡潔に示し、その上でメタンの酸化反応を通して具体的に考察することにした。また、考え方や理解の順を追って、実際に学校現場で児童・生徒に説明する際にも手本になるように工夫した。なお本教材の効果を評価するため、記述式の調査を行なった。詳細は次の3-2節(結果)で報告するが、研修の前後で同じ内容の質問を行い、回答の変化を見ることによって、本プログラムの有用性についての考察を行なった。

### 3-2. 結果

本プログラムでは、予定どおり90分間で表4の全内容を講義することができた。受講者を観察していると、難しくついていけない、逆に、簡単すぎて退屈、というような様子が見受けられなかった。したがって、時間、内容や難易度としては、今回の対象には適切だったと考えられる。

この印象は、表6の事後調査の結果からもうかがい知ることができる。なお、表5の設問1~4は、講義によって理解がどの程度変化したかを知るために、「事前調査」としても質問した内容でもある。

基礎知識をたずねた事前調査において、32人中、設問2では「不対電子」を含む正答は2名、設問3では「結合エネルギー」を含む正答は6名と、いずれも正答率は低かった。設問2では、多くの回答が「酸素には物を燃やすはたらきがある」という酸素の助燃性を挙げるに留まり、設問3では「酸化は発熱反応」など理由を説明できていない回答だった。また設問4では、ほとんどが「酸化反応で熱発生」との一律的な回答であった。

しかし講義の後に「事後調査」を行なった結果、受講者は全員、講義で解説した2-3章のような回答が書けるようになっていた。

また、表5の設問5「本教材の学校現場での適用性」に関する回答・コメントの代表的なものを表6に列挙する。6-1や6-4での直接的に利用する案の一方で、6-2や6-3での科学(理科)の考え方に迫る意見など、多くの回答で、中学でも高校でも学習や指導に利用できると肯定的であった。一方で、2名ではあるが、「中学では高度すぎてほとんど説明できない」(公立中学・理科担当)等の否定的な意見もあった。

こうした結果から、講義前では、燃焼の本質についてはほとんど理解されていなかったが、90分間の本教材によって理解が深まったこと、授業での児童・生徒への還元が期待できることがわかった。

## 4. 結論(まとめ・今後の課題)

今回、計算化学によってメタンの酸化反応の経路が判明したことで、燃焼の仕組みを理解するために考案

表5. 「事後調査」での設問事項(※は事前調査でも質問)

設問1 *	「メタン」が燃焼するときの化学反応式を書いてください。
設問2 *	ものが燃えるとき、なぜ酸素が必要なのか説明してください。
設問3 *	ものが燃えるとき、なぜ熱が発生するのか説明してください。
設問4 *	「燃焼(燃えるということ)とは何ですか」と児童や生徒に質問されたとします。どのように答えますか。
設問5	この講義の内容は、現場で活用できそうですか。活用できる場合、どのような単元でどのように利用されるか、できるだけ具体的に記入ください。

表6. 「事後調査」設問5への主な回答

6-1	有機化学の分野におけるラジカル反応。化学結合の分野で「燃焼」を例に結合エネルギーを計算させる。(公立高校, 生物I)
6-2	教科書に載っているような1つの化学反応は、実は何段階もの反応によるものである。教科書の内容を全て信じるのではなく、その奥に潜む本当の事(事実)を将来追求して行くように(それが大学等で学ぶ事だ)と生徒に話したいです。(高校, 生物)
6-3	「1つの物が燃える」という事実を突き詰めてみれば物質の活性化状態からの安定な状態へのエネルギーで何項目の反応の連鎖反応であり計算可能である。(私立高校, 生物I・理科II)
6-4	熱化学の分野で結合エネルギーの項目で、弱い結合をより安定な強い結合にするため反応が進んでいく。点火することによりラジカルができ、そのラジカルが反応を連鎖的に進めていき、最終的により大きな結合エネルギーをもつ結合をつくり安定した物質に変化していく。有機化合物の分野で有機反応のしくみの際にも利用したいと思う。(公立高校, 化学I・CC科学)
6-5	燃焼の場面で、余談として炭酸と水の同時発生を説明すると興味を引くと思う。(中学校, 理科)
6-6	物質の酸化、エタノールの燃焼は一瞬で反応が起こるが、その一瞬にこのような連鎖反応が起こること、酸素の役割、熱が発生する仕組みについての説明で活用できる。化学反応は結合の変化であること、これが発熱につながる。(私立中学, 理科)

した教材は、重要な役割を持つと考えられる。さらにこの教材を利用して、主に中高の理科教員への研修を行なったところ、多くの教員が、燃焼の本質を理解させるために有効であり、授業や指導で活用できる内容、

考え方であると回答した。

今後は、燃焼を学習する学齢に合わせて直接、児童生徒に燃焼の本質を伝える教材の開発も行ないたいと考えている。化学反応式や電子の移動、量子論など高度な概念も多く、簡単に理解させることは難しいが、前述の2つの疑問が素朴であり、どの学齢でも発せられる可能性がある以上は、教材化の必要性がある。また、メタンよりも炭素数が多い炭化水素の酸化反応機構についても、計算を行い、一般性のある教材開発に役立てたい。

### 註釈

\* Gaussian03は非経験的(ab initio)および半経験的分子軌道計算を行なうためのプログラムである。キーワードと分子構造を入力することで、気相中あるいは溶液中の分子に関する様々な物性反応性など、種々の物理量を必要な精度で計算することができる。今回は、関与する物質はすべて気体分子であるため、気相での反応途中の構造を最適化と、それで求められた構造でエネルギーを評価した。

\*\* 密度汎関数法(B3LYP/6-31G(d)法)は、電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとする理論に基づく電子状態計算法。

\*\*\* 2の計算の精度を上げるために、基底関数を6-311+G(3df,2p)に指定した計算法。

### 参考文献

- 1)アイザック・アシモフ著, 玉虫文一・竹内敬人訳:「化学の歴史」ちくま学芸文庫, 2010.p.22-24,p.65-67,p.83-91
- 2)文部科学省, 新学習指導要領・生きる力  
[http://www.mext.go.jp/a\\_menu/shotou/new-cs/you\\_ryou/index.htm](http://www.mext.go.jp/a_menu/shotou/new-cs/you_ryou/index.htm)
- 3)わくわく理科6, 株式会社新興出版社啓林館, 平成23年度用,p.6-19
- 4)新しい理科6, 東京書籍株式会社, 平成23年2月10日発行,p.8-21
- 5)未来へひろがるサイエンス第1分野(下), 株式会社新興出版社啓林館, 平成23年度用,p.1-44
- 6)新編新しい科学1分野下, 東京書籍株式会社, 平成23年2月10日発行,p.18-40
- 7)森本弘一・仲村充代:「小学校における燃焼教材のあり方について」, 奈良教育大学教育研究所紀要 31,1-8,1995.
- 8)山下春美・堀哲夫:「OPPシートを活用した授業のグランドデザインに関する研究ー小学校6年「ものの燃え方と空気」の単元を事例にしてー」, 教育実践学研究 山梨大学教育学部附属教育実践研究指導センタ

ー研究紀要 15, 20-42, 2010.

9)Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, et.al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA(米国), 2003.

10)B.H.Mahan 著, 千原和昭・崎山稔 共訳:「やさしい熱力学」, 第2章, 株式会社化学同人, 1989.

### 謝辞

今回の実験では、アンケート回答結果の分析利用について、表3の32名の受講者全員の賛同をいただきました。これらの先生方のご理解・ご協力に謝意を表します。

