高校化学 L01 第 125 講 硫黄と硫黄化合物

この講でできるようになること

- 硫黄単体と硫黄化合物の性質を、組成や酸化数と関連づけて説明できる。
- H_2S、SO_2、H_2SO_4の反応を、硫黄の酸化数変化から判断できる。
- 希硫酸・濃硫酸の性質の違いを、条件と反応相手から説明できる。

硫黄単体と同素体

硫黄は黄色の固体であり、同じ元素からなる異なる単体として複数の形態を持つ。 代表的な同素体として、斜方硫黄と単斜硫黄がある。どちらも基本的には非平面の環状構造を持つS_8分子からできているが、分子の並び方で結晶の形が異なる。

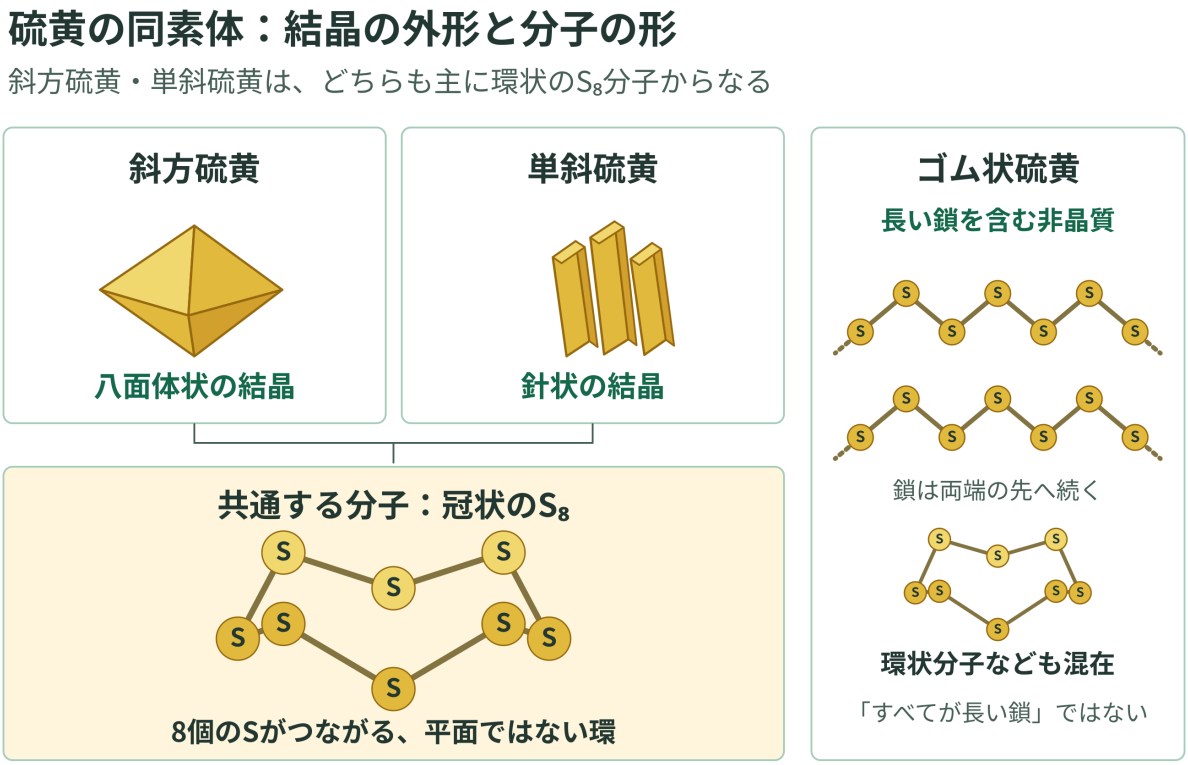


図 1　斜方硫黄と単斜硫黄は共通する S8 分子の結晶配列が異なり、ゴム状硫黄は長鎖を含む非晶質である。

ゴム状硫黄は、硫黄原子がつながった長鎖を含む非晶質の硫黄である。硫黄単体は形態によって構造が異なるため、見た目や性質にも違いが生じる。 硫黄は燃焼すると二酸化硫黄を生じる。

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

この反応では硫黄が酸化され、酸素が硫黄と結びつく。

硫化水素と二酸化硫黄

硫化水素H_2Sは無色の気体で、腐卵臭が知られている。しかし、においによって確認するものではなく、有毒性にも注意が必要である。

©ミライコーチング

硫化水素は水溶液で弱い酸性を示し、硫黄の酸化数は−2 である。硫黄の酸化数が上昇できるため、H_2Sは一般に還元剤として働く。 代表的な生成反応として、硫化鉄(Ⅱ)と希酸の反応がある。

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

二酸化硫黄SO_2は無色で刺激臭を持つ気体であり、有毒性があるため直接嗅いで確認しない。 SO_2は水に溶けると酸性を示す。水溶液中では、

$$SO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

のような平衡を考える。

水溶液全体を単純にH_2SO_3分子だけで表すことはできない。SO_2の漂白作用は還元作用によるものであり、塩素系漂白剤の酸化作用とは異なる。色素によっては空気中の酸素で再び酸化され、色が戻る場合がある。

硫黄の酸化数と酸化還元

硫黄化合物では、硫黄の酸化数を見ることで反応での役割を判断できる。

物質	硫黄の酸化数
H_2S	−2
S	0
SO_2	+4
H_2SO_4	+6

SO_2中の硫黄は+4 であり、相手によって酸化も還元も可能である。 例えば、臭素水との反応では、

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

となる。 この反応では硫黄が、 $+4 \rightarrow +6$ となり酸化されるため、SO_2は還元剤として働く。 また、水溶液中での総括式として過酸化水素との反応でも、

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

となり、硫黄は+4 から+6 へ変化する。 一方、硫化水素と二酸化硫黄では、

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

が起こる。 この反応では、

- H_2S：$-2 \rightarrow 0$（酸化）
- SO_2：$+4 \rightarrow 0$（還元）

となり、電子の授受によって係数比が決まる。

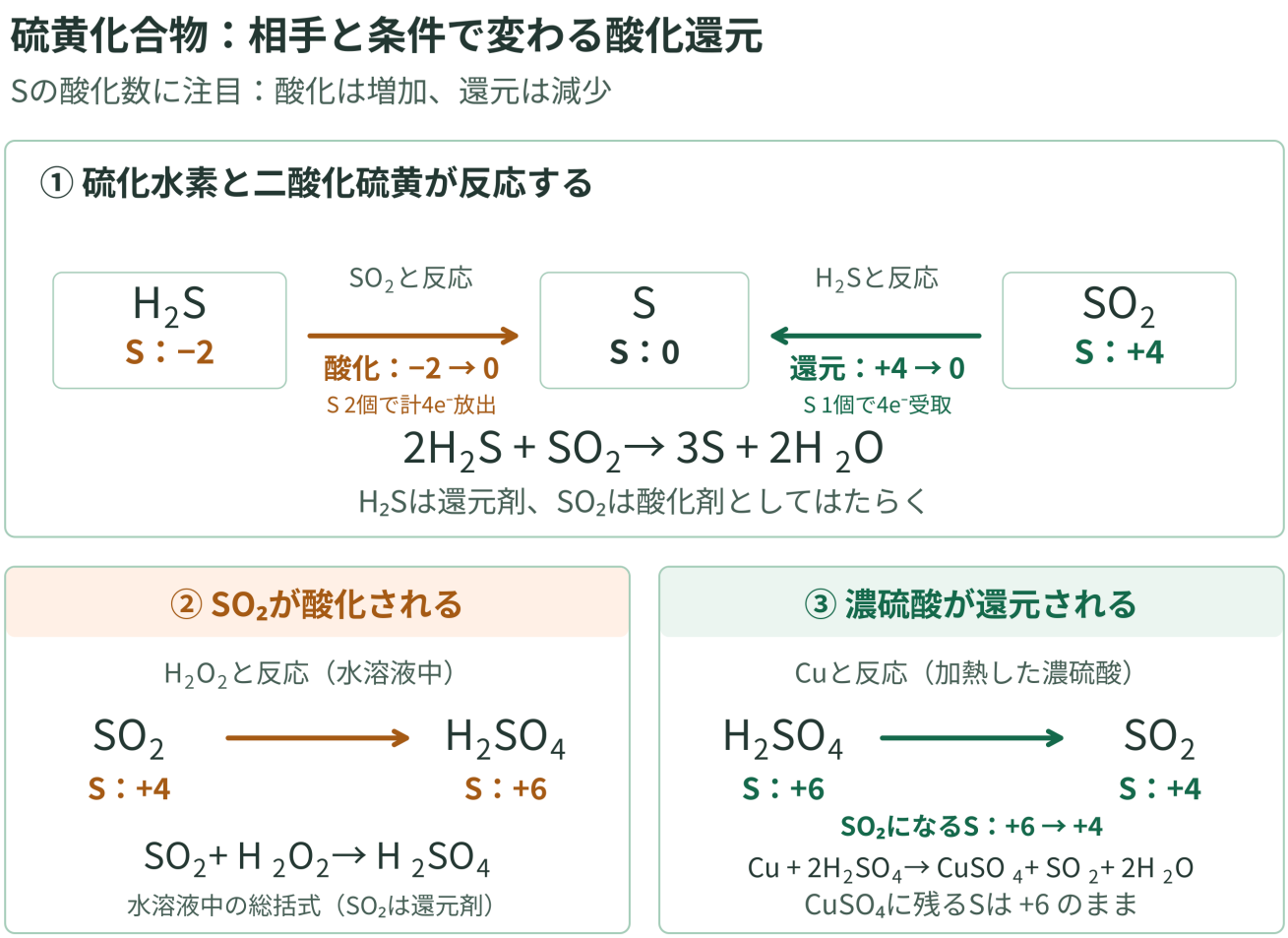


図 2　硫黄化合物の酸化数と、反応相手による酸化還元の向きを比較する。

硫酸の性質

硫酸H_2SO_4では硫黄の酸化数は+6 である。 希硫酸では、主に酸としての性質を示す。 例えば亜鉛との反応では、

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

となる。 この反応では水素イオンH^+が還元されて水素が発生し、硫黄の酸化数は+6 のままである。一方、加熱した濃硫酸では酸化作用を示す。

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

この反応では、

- Cu：$0 \rightarrow +2$（酸化）
- 硫黄：$+6 \rightarrow +4$（SO_2になる硫黄だけが還元される。$CuSO_4$中の S は+6のまま変化しない。）

となる。 硫酸中の条件によって反応性が異なるため、「硫酸なら常に同じ反応をする」と考えてはいけない。

硫酸の条件	主な性質	代表反応
希硫酸	酸として働く	Zn や Fe などの金属と H_2発生。Cu は希硫酸単独では H_2を発生しない
常温の濃硫酸	表面保護被膜による不動態を作る場合がある	Fe や Al では被膜により反応が抑えられる場合がある
加熱した濃硫酸	酸化作用を示す	Cu から SO_2生成

濃硫酸には脱水作用や吸湿性もある。脱水作用は物質から水の成分を除く性質、吸湿性は水を吸収する性質であり、同じ意味ではない。 例えばショ糖の炭化を模式的に表すと、

$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12C + 11H_2O$$

となるが、これは全ての副反応を含めた実際の総反応式ではなく、脱水作用の理解のための模式的表現である。 濃硫酸を乾燥剤として使う場合も、反応しない気体に限られる。H_2SやNH_3のように反応する物質には適さない。

硫酸の製法

硫酸は接触法で製造される。 代表的な流れは、

$$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4$$

である。 二酸化硫黄から三酸化硫黄を作る反応では、

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

が起こり、V_2O_5などが触媒として用いられる。 工業的にはSO_3を濃硫酸に吸収させ、その後濃度を調整する。$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$は組成関係を示す総括的な式であり、実際の操作手順を表すものではない。

硫黄化合物の反応では、硫黄の酸化数だけでなく、反応条件や相手物質を確認して判断することが重要である。

例題

例題 1

硫黄単体と硫黄化合物について考える。

1. 斜方硫黄と単斜硫黄が同じS_8分子からできているにもかかわらず、外形が異なる理由を説明せよ。また、ゴム状硫黄の構造上の特徴を説明せよ。
2. H_2S、S、SO_2、H_2SO_4中の硫黄の酸化数をそれぞれ求めよ。

解答・解説

1.
斜方硫黄と単斜硫黄は、どちらも非平面の冠形構造を持つS_8分子からできている。

違いは、分子そのものではなく、S_8分子の結晶中での並び方が異なることである。そのため、同じ組成の硫黄単体でも結晶の外形や性質が変化する。

一方、ゴム状硫黄は、硫黄原子がつながった長鎖を含む非晶質の硫黄である。斜方硫黄や単斜硫黄のような規則的な結晶構造とは異なる。

2.
硫黄の酸化数を求める。

物質	硫黄の酸化数
H_2S	-2
S	0
SO_2	$+4$
H_2SO_4	$+6$

硫黄化合物では、酸化数の変化を見ることで酸化還元反応での役割を判断できる。

例題 2

二酸化硫黄SO_2と臭素水を反応させる。生成物は硫酸H_2SO_4と臭化水素HBrである。

1. この反応の係数をそろえた化学反応式を示せ。
2. この反応でSO_2がどのような役割をするか、硫黄の酸化数変化から説明せよ。

解答・解説

1.
反応式を考える。

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

原子数を確認すると、S は 1 個、Br は 2 個、H は 4 個、O は 4 個で左右が一致する。 電荷を持たない分子反応式であり、原子数が保存されている。

2.
SO_2中の硫黄の酸化数は$+4$である。

反応後のH_2SO_4では、 $+4 \rightarrow +6$ となる。 硫黄は酸化されて電子を失うため、SO_2は還元剤として働く。

一方、臭素はBr_2からHBr中のBr^-となり、還元される。

例題 3

硫化水素H_2Sと二酸化硫黄SO_2を反応させると、硫黄Sと水H_2Oが生じる。

1. この反応の係数をそろえた化学反応式を示せ。
2. H_2SとSO_2の役割を酸化数変化から説明し、係数比が決まる理由を電子数から説明せよ。

解答・解説

1.
反応式は、

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

である。 左右で S 原子は 3 個、H 原子は 4 個、O 原子は 2 個で一致している。

2.
硫黄の酸化数を見る。

H_2S中の S は、 $-2 \rightarrow 0$ となり酸化される。 SO_2中の S は、 $+4 \rightarrow 0$ となり還元される。 電子の移動を比較すると、

物質	酸化数変化	電子の変化
H_2S中の S	$-2 \rightarrow 0$	$2e^-$放出
SO_2中の S	$+4 \rightarrow 0$	$4e^-$受容

SO_2の S が受け取る 4 個の電子を、H_2S中の S が 2 個ずつ与えるため、

$$H_2S : SO_2 = 2 : 1$$

となる。

したがって、電子収支から反応係数が決まる。この反応ではH_2Sが還元剤、SO_2が酸化剤として働く。

例題 4

硫酸の反応について考える。

1. 亜鉛Znと希硫酸H_2SO_4の反応式を示し、還元される粒子を説明せよ。
2. 銅Cuと加熱した濃硫酸の反応式を示し、還元される元素を説明せよ。

解答・解説

1.
希硫酸では酸としての性質が現れる。

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

この反応では、亜鉛が電子を失う。 一方、水素イオンH^+が電子を受け取り、

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

となる。 したがって、還元される粒子はH^+であり、硫酸中の S の酸化数は+6のまま変化しない。

2.
加熱した濃硫酸では、硫酸が酸化剤として働く。

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

銅は、 $0 \rightarrow +2$ となり酸化される。 一方、硫酸中の硫黄の一部は、 $+6 \rightarrow +4$ となり、SO_2として生成する。

したがって、還元されるのはSO_2になる硫黄である。$CuSO_4$中の硫黄は+6のままで変化しない。

演習問題

演習 1

硫黄単体の同素体について考える。

1. 斜方硫黄と単斜硫黄について、共通する分子構造と、結晶外形が異なる理由を説明せよ。
2. ゴム状硫黄の構造上の特徴を、斜方硫黄や単斜硫黄と比較して説明せよ。

演習 2

硫化水素H_2Sについて考える。硫化水素は無色の気体で、水溶液では弱い酸性を示す。また、有毒性があるため、実際ににおいを確かめず資料に基づいて性質を考える。

1. H_2S水溶液が弱酸性を示すことと、においで硫化水素を確認してはいけない理由を説明せよ。
2. 硫化鉄(Ⅱ)FeSと希塩酸HClから塩化鉄(Ⅱ)$FeCl_2$と硫化水素H_2Sが生じる反応を、係数をそろえた化学反応式で示せ。

©ミライコーチング

演習 3

二酸化硫黄SO_2と過酸化水素H_2O_2水溶液を反応させる。生成物は硫酸H_2SO_4とする。

1. この反応の化学反応式を係数をそろえて示せ。
2. この反応でSO_2とH_2O_2がそれぞれ酸化剤・還元剤のどちらとして働くか、硫黄や酸素の酸化数変化から説明せよ。

演習 4

硫化水素H_2Sと二酸化硫黄SO_2を反応させると、硫黄Sと水H_2Oが生じる。

1. この反応の化学反応式を係数をそろえて示し、H_2SとSO_2の役割を酸化数変化から説明せよ。
2. SO_2による漂白と、塩素系漂白剤による漂白の作用の違いを説明し、色が戻る場合がある理由を説明せよ。

演習 5

硫酸の反応について考える。

1. 銅Cuと加熱した濃硫酸の反応を化学反応式で示し、酸化還元の関係を説明せよ。
2. 同じ銅Cuを通常の希硫酸（他の酸化剤なし）と反応させる場合、水素H_2は発生するか。理由を説明せよ。

演習 6

濃硫酸の性質について考える。

1. 濃硫酸の脱水作用と吸湿性の違いを説明せよ。
2. 常温の濃硫酸中で Fe や Al が反応しにくい場合と、希硫酸での反応の違いを条件とともに説明せよ。

演習 7

硫酸の工業的製法である接触法について考える。

1. 硫黄から硫酸ができるまでの物質の流れを、代表的な反応式と触媒を含めて説明せよ。また、工業的にSO_3を吸収する方法の概略を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
斜方硫黄と単斜硫黄は、どちらも非平面の冠形構造を持つS_8分子からできている。

違いは、S_8分子そのものではなく、結晶中での分子の並び方である。結晶配列が異なるため、外形や性質が異なる同素体として存在する。

2.
ゴム状硫黄は、硫黄原子がつながった長鎖を含む非晶質の硫黄である。

斜方硫黄や単斜硫黄は規則的な結晶構造を持つのに対し、ゴム状硫黄は結晶構造が整っていないため、構造上の特徴が異なる。

解答 2

1.
H_2S水溶液は水中で一部が電離するため、弱酸性を示す。

硫化水素は有毒であり、においによる確認は危険であるため、直接嗅いで識別してはいけない。

2.
反応式は、

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

である。

左辺と右辺で Fe、Cl、H、S の原子数が一致しているため、係数は保存則を満たしている。

解答 3

1.
SO_2とH_2O_2の反応では、

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

となる。 原子数を確認すると、S は 1 個、H は 2 個、O は 4 個で左右が一致している。

2.
SO_2中の硫黄の酸化数は$+4$であり、反応後のH_2SO_4では$+6$になる。

$+4 \rightarrow +6$ となるため、硫黄は酸化される。したがって、SO_2は還元剤として働く。

一方、H_2O_2中の酸素は-1から硫酸中の酸素の-2へ変化し、還元される。そのため、H_2O_2は酸化剤として働く。

解答 4

1.
反応式は、

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

である。 H_2S中の硫黄は、 $-2 \rightarrow 0$ となり酸化される。 SO_2中の硫黄は、 $+4 \rightarrow 0$ となり還元される。

この反応ではH_2Sが還元剤、SO_2が酸化剤として働く。電子収支を確認すると、

物質	酸化数変化	電子の変化
H_2S中の S	$-2 \rightarrow 0$	1 個あたり $2e^-$放出
SO_2中の S	$+4 \rightarrow 0$	1 個あたり $4e^-$受容

SO_2の硫黄 1 個が受け取る 4 個の電子を、H_2Sの硫黄 2 個がそれぞれ 2 個ずつ放出する。 したがって、

$$H_2S : SO_2 = 2 : 1$$

となる。

2.
SO_2による漂白は、還元作用を利用したものである。

この作用では、色素によっては空気中の酸素などで再び酸化され、色が戻る場合がある。

一方、塩素系漂白剤は酸化作用によって色素を変化させる。両者は同じ漂白でも作用の仕組みが異なる。

解答 5

1.
加熱した濃硫酸と銅の反応は、

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

である。 銅は、 $0 \rightarrow +2$ となり酸化される。 硫酸中の硫黄の一部は、 $+6 \rightarrow +4$ となりSO_2になる。

したがって、還元されるのはSO_2になる硫黄である。$CuSO_4$中の硫黄は+6のままで変化しない。

2.
通常の希硫酸では、硫酸は主に酸として働く。

銅は水素よりもイオン化しにくく、他の酸化剤がない条件ではH^+を還元して水素を発生させる反応は進まない。

そのため、希硫酸と銅では通常H_2は発生しない。

解答 6

1.
脱水作用は、物質から水の成分を取り除く性質である。

例えば、

$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12C + 11H_2O$$

のような脱水の模式的な変化で表される。 一方、吸湿性は空気中などの水分を吸収する性質であり、脱水作用とは異なる。

2.
常温の濃硫酸では、Fe や Al は表面に被膜を作り、反応しにくい不動態を示す場合がある。

一方、希硫酸では酸として働き、条件が適切なら Fe や Al などの金属と反応して水素を発生する。

したがって、「硫酸に溶けない」と一括して考えるのではなく、濃度や温度などの条件を確認する必要がある。

解答 7

1.
接触法では、硫黄から二酸化硫黄、三酸化硫黄を経て硫酸を作る。$S + O_2 \rightarrow SO_2$、$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$で表される。後者は総括的な組成関係を示す式であり、実際にはSO_3を濃硫酸へ吸収させて濃度調整する。

流れは、

$$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4$$

である。 二酸化硫黄から三酸化硫黄を作る反応は、

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

であり、V_2O_5などが触媒として用いられる。 工業的には、生成したSO_3を濃硫酸へ吸収させ、その後濃度を調整して硫酸を得る。

この流れでは反応式の原子数を合わせるだけでなく、触媒や吸収方法など条件も含めて理解することが重要である。