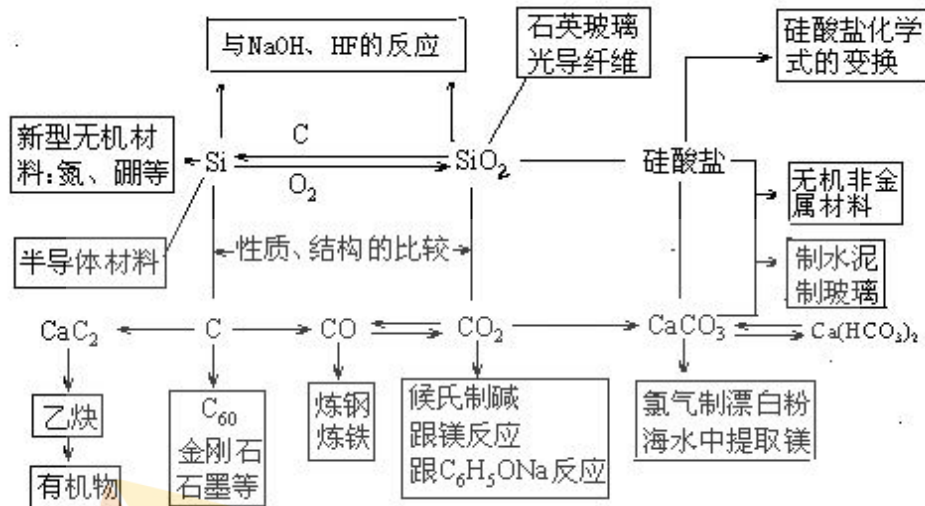




碳族元素及其化合物

◎ 高考怎么考



自检自查必考点

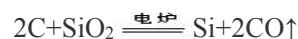
碳族元素

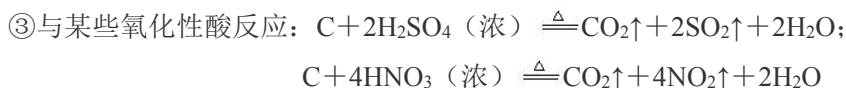
- ① 碳族元素的特征：碳族元素原子最外层电子数为4，既不容易失去电子，又不容易得到电子，易形成共价键，难形成离子键。碳族元素形成的单质在同周期中硬度最大，熔沸点最高(如金刚石、晶体硅)。
- ② 碳族元素的化合价：碳族元素的主要化合价有+2，+4，其中铅+2价稳定，其余元素+4价稳定。
- ③ 碳族元素的递变规律：从上到下电子层数增多，原子半径增大，原子核对最外层电子的吸引能力减弱，失电子的能力增强，从上到下由非金属递变为金属的变化非常典型。其中碳是非金属，锡、铅是金属，硅、锗是半导体材料。
- ④ 碳族元素在自然界里的存在：自然界里碳有游离态和化合态两种；硅在地壳里无游离态，主要以含氧化合物的形式存在。
- ⑤ 几种同素异形体：碳：金刚石、石墨、C₆₀、C₇₀等；
硅：晶体硅，无定形硅。

碳：

在常温下碳很稳定，只在高温下能发生反应，通常表现为还原性。

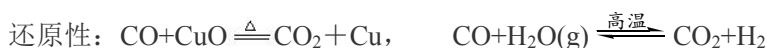
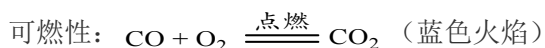
① 燃烧反应





一氧化碳：

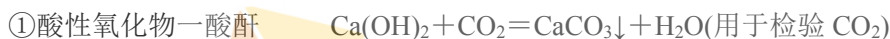
物理性质：不溶于水，有毒(CO和血红蛋白结合，使血红蛋白无法和O₂结合，而使细胞缺氧引起中毒)，但由于CO无色无味因此具有更大的危险性。



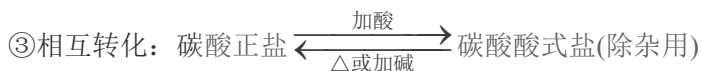
二氧化碳：

物理性质：直线型(O=C=O)非极性分子，无色能溶于水，密度大于空气，可倾倒，易液化。固态CO₂俗称干冰，能升华，常用于人工降雨。

实验室制法： $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$ 。



碳酸盐：



【注】碳酸盐的具体性质详细参看“钠及其化合物”中的钠盐

例题讲解

【例1】下列事实中能证明碳的非金属性比硅强的是

①往Na₂SiO₃溶液中通入CO₂产生白色沉淀

②石墨是导体，晶体硅是半导体

③制玻璃过程中发生反应： $Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{\text{高温}} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$

④CH₄比SiH₄稳定

A. ①④

B. ②③

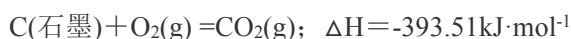
C. ③④

D. ①②

【解析】①说明酸性H₂CO₃ > H₂SiO₃；②③不能说明碳比硅的非金属性强。

【答案】A

【例2】已知25℃、101kPa下，石墨、金刚石燃烧的热化学方程式分别为：



$C(\text{金刚石}) + O_2(g) = CO_2(g)$; $\Delta H = -395.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ”,则下列结论正确的是

- A. 在该条件下金刚石比石墨稳定, 等质量时金刚石的能量大于石墨
- B. 金刚石转化为石墨为放热反应
- C. 石墨转化为金刚石为物理变化
- D. 由于石墨转化为金刚石为吸热反应, 因此石墨在任何条件下都不可能转化为金刚石

【解析】本题考查化学反应中的能量规律及其应用。用下一反应减去上一反应可得: $C(\text{金刚石}) = C(\text{石墨})$ $\Delta H = -1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ”,说明等质量时金刚石的能量大于石墨, A项错误; 金刚石转化为石墨为放热反应, B项正确; 石墨转化为金刚石为化学变化, C项错误; 石墨在一定条件下可能转化为金刚石, D项错误。

【答案】B

【例3】 CaC_2 和 ZnC_2 、 Al_4C_3 、 Mg_2C_3 、 Li_2C_2 等都同属离子型碳化物, 判断下列反应产物正确的是

- A. ZnC_2 水解生成乙烷(C_2H_6)
- B. Al_4C_3 水解生成丙炔(C_3H_4)
- C. Mg_2C_3 水解生成丙炔(C_3H_4)
- D. Li_2C_2 水解生成乙烯(C_2H_4)

【解析】 H_2O 拆成 H^+ 与 OH^- , 离子型碳化物的阳离子与 OH^- 结合形成相应价态的碱, 碳负离子与 H^+ 结合, H^+ 的数量等于碳负离子的电荷数。A: C_2H_2 ; B: C_3H_{12} (即 CH_4); D C_2H_2 。

【答案】C

【例4】将二氧化碳通入下列物质的溶液中不与其反应的是

- ① Na_2CO_3 ② Na_2SiO_3 ③ $NaAlO_2$ ④ C_6H_5ONa ⑤ $Ca(ClO)_2$ ⑥ $CaCl_2$ ⑦ $CaCO_3$
- A. ①③④⑤⑥ B. ①⑥ C. ① D. ⑥

【答案】D

【例5】捕碳技术(主要指捕获 CO_2)在降低温室气体排放中具有重要的作用。目前 NH_3 和 $(NH_4)_2CO_3$ 已被用作工业捕碳剂, 它们与 CO_2 可发生如下可逆反应:



请回答下列问题:

(1) ΔH_3 与 ΔH_2 、 ΔH_1 之间的关系是: $\Delta H_3 =$ _____

(2) 为研究温度对 $(NH_4)_2CO_3$ 捕获 CO_2 效率的影响, 在某温度 T_1 下, 将一定量的 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液置于密闭容器中, 并充入一定量的 CO_2 气体(用氮气作为稀释剂), 在 t 时刻, 测的容器中 CO_2 气体的浓度。然后分别在温度为 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 下, 保持其它初始实验条件不变, 重复上述实验, 经过相同时间测得 CO_2 气体浓度, 得到趋势图(见图1)。则:

① ΔH_3 _____0(填>、=或<)。

② 在 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 二个温度区间内, 容器内 CO_2 气体浓度呈现如图1所示的变化趋势, 其原因是_____。

③ 反应III在温度为 T_1 时, 溶液pH随时间变化的趋势曲线如图2所示。当时间到达 t_1 时, 将该反应体系温度迅速上升到 T_2 , 并维持该温度。请在该图中画出 t_1 时刻后溶液的pH变化总趋势曲线。

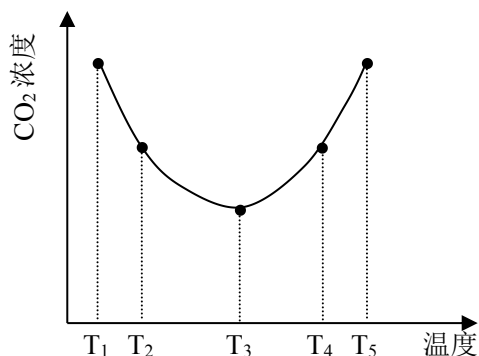


图 1

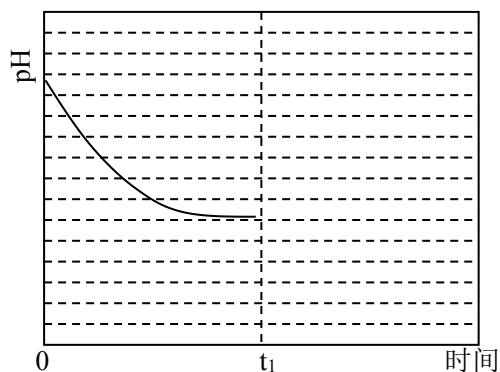


图 2

(3) 利用反应 III 捕获 CO_2 ，在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 初始浓度和体积确定的情况下，提高 CO_2 吸收量的措施有_____（写出两个）

(4) 下列物质中也可能作为 CO_2 捕获剂的是_____。

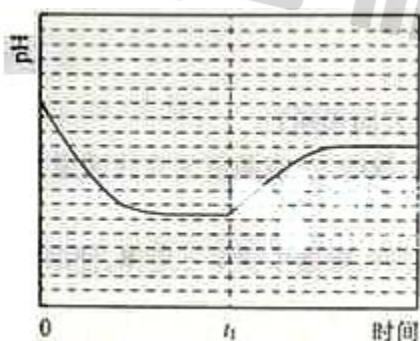
- A. NH_4Cl B. NaCO_3 C. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ D. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

【来源】2013 浙江卷

【答案】(1) $2\Delta H_2 - \Delta H_1$

(2) ① <

② T_1 - T_2 区间，化学反应未达到平衡，温度越高，反应速率越快，所以 CO_2 被捕获的量随温度的升而提高。 T_4 - T_5 区间，化学反应已到达平衡，由于正反应是放热反应，温度升高，平衡向逆反应方向移动，所以不利于 CO_2 的捕获。



③ 0 t_1 时间

(3) 降低温度；增加 CO_2 浓度(或压强)

(4) BD



自检自查必考点

硅单质

物理性质：硅在地壳中只有化合态，没有游离态。晶体硅是灰黑色，有金属光泽，硬而脆的固体，是优良的半导体材料，具有较高的硬度和熔点。

制备：在电炉里用碳还原二氧化硅先制得粗硅： $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 2\text{CO}\uparrow$ ，

将制得的粗硅，再与 Cl_2 反应后，得到 SiCl_4 ，然后用 H_2 还原 SiCl_4 可得到纯硅。

$\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{SiCl}_4$ (气态)、 $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 4\text{HCl}$ 。

用途：高纯硅可作半导体材料，晶体硅还可做光电转换材料及制作 DNA 芯片为代表的生物工程芯片。

化学性质：化学性质不活泼，常温下的相关反应：

- 1、酸： $\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow$
- 2、碱： $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$
- 3、活泼的非金属单质： $\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$

在加热条件下，能与氧气、氯气等少数非金属单质化合： $\text{Si} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{SiO}_2$ 。

甲硅烷

SiH_4 ，从非金属元素得电能力的角度看，H 的非金属性小于硅的非金属性，H 的得电能力没有 Si 的强，所以硅烷中 Si 依然是显负价的，即-4 价

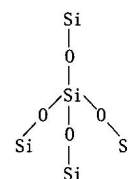
二氧化硅

结构：二氧化硅晶体中硅原子和氧原子按 1：2 的原子个数比组成立体网状结构的原子晶体，

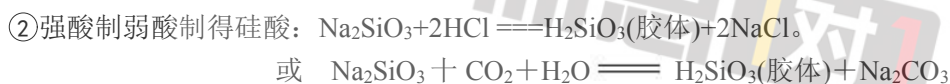
故 " SiO_2 " 只是化学式，表示了硅、氧原子的个数比，晶体中不存在 SiO_2 分子。

物理性质：熔沸点高、硬度大、不溶于水、无色透明的固体。（地球上存在的天然二氧化硅

约占地壳质量的 12%，其存在形态有结晶形和无定形两大类，统称硅石，我们常见的普通玻璃中就含有 SiO_2 。）



制备：（不能与水反应制取）



用途：光导纤维——从高纯度的 SiO_2 或石英玻璃熔融体中，拉出的直径约 $100\mu\text{m}$ 的细丝，称为石英玻璃纤维，这种纤维称为光导纤维。

化学性质：很稳定

不能跟酸(氢氟酸除外)发生反应： $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (氢氟酸不能盛放在玻璃容器中)。

酸性氧化物： $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaSiO}_3$

$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (碱溶液不能在使用磨口玻璃塞的试剂瓶中)。

CO_2 与 SiO_2 的比较：

	CO_2	SiO_2
类别	酸性氧化物	酸性氧化物
熔沸点	低	较高
化学性质	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	不与水反应，也不溶于水
	$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$ $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaSiO}_3$
		$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

联系	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
----	---

硅酸

硅酸：硅酸有多种形式，如 H_4SiO_4 、 H_2SiO_3 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等。一般用通式 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示，由于“ H_2SiO_3 ”分子式最简单，习惯采用 H_2SiO_3 作为硅酸的代表

硅胶：烘干的硅胶是一种多孔性物质，具有良好的吸水性。而且吸水后还能烘干重复使用，所以在实验室中常把硅胶作为干燥剂。

将硅酸凝胶用 CoCl_2 溶液浸泡后再烘干和活化，可得变色硅胶，可做干燥剂。用它作干燥剂时，吸水前是蓝色，吸水后变红色，从颜色的变化可以看出吸水程度，以及是否需要再生处理。

化学性质：酸性比碳酸还弱， $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3(\text{胶体}) + \text{Na}_2\text{CO}_3$

原硅酸 (H_4SiO_4) 很不稳定，在空气中易失水生成硅酸： $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

硅酸盐工业

Na_2SiO_3 ，其水溶液俗称水玻璃，是制备硅胶和木材防火剂的原料。

1. 水泥

主要原料	主要设备	反应条件	普通水泥的主要成分	主要性质
粘土石灰石 (石膏)适量	水泥回转窑	高温	硅酸三钙： $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 硅酸二钙： $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 铝酸三钙： $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	水硬性

石膏：调节水泥硬化时间

水泥最主要的性质是水硬性。即跟水混合搅拌并静置后，很容易凝固变硬，由于水泥具有这一优良特性，被用作建筑材料。又由于它在水中也能硬化，因此是水下工程必不可少的材料。

建筑用粘合剂——水泥沙浆的成分是水泥、沙子和水的混合物。

混凝土是由水泥、沙子和碎石混合而成。

2. 玻璃

主要原料	反应条件	反应方程式	主要成分
纯碱 石灰石 石英	高温	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$	Na_2SiO_3 CaSiO_3 SiO_2

3. 陶瓷

主要原料	生产过程	反应条件	种类	性能
粘土	①混合 ②成型 ③干燥 ④烧结 ⑤冷却	高温	土器、陶器 炻器、瓷器	抗氧化、抗酸碱腐蚀 耐高温、绝缘、易成型

黏土的主要成分： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

无机非金属材料：

无机非金属材料包含除传统陶瓷外的各种性能优异的精细陶瓷：耐高温的二氧化锆（ ZrO_2 ）陶瓷、高熔点的氮化硅（ Si_3N_4 ）和碳化硅（ SiC ）陶瓷；透明的氧化铝、砷化镓（ GaAs ）、硫化锌（ ZnS ）、硒化锌（ ZnSe ）、氟化镁（ MgF_2 ）、氟化钙（ CaF_2 ）等氧化物或非氧化物陶瓷；生物陶瓷；超细微粉体粒子制造的纳米陶瓷等。

例题讲解

【例 6】氮化硅（ Si_3N_4 ）是一种新型陶瓷材料，它可由石英与焦炭在高温的氮气流中，通过以下反应制得：



- 下列叙述正确的是
- A. 在氮化硅的合成反应中， N_2 是还原剂， SiO_2 是氧化剂
 - B. 上述反应中每生成 $1\text{mol Si}_3\text{N}_4$ ， N_2 得到 12mol 电子
 - C. 若已知上述反应为放热反应，升高温度，其平衡常数增大
 - D. 若使压强增大，上述平衡向正反应方向移动

【答案】B

【例 7】工业制造金刚砂（ SiC ）的化学方程式如下： $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{SiC} + 2\text{CO}$ ↑。在这个氧化还原反应中，氧化剂和还原剂的物质的量之比是

- A. 3 : 5 B. 1 : 2 C. 2 : 1 D. 1 : 1

【解析】在该反应中， 3mol C 参加化学反应，生成 1mol 的 $\overset{-4}{\text{SiC}}$ 和 2mol 的 $\overset{+2}{\text{CO}}$ ，所以氧化剂与还原剂均为 C ，且物质的量之比为 $1 : 2$ ，B 正确。

【答案】B

【例 8】下列物质性质与应用对应关系正确的是

- A. 晶体硅熔点高硬度大，可用于制作半导体材料
- B. 氢氧化铝具有弱碱性，可用于制胃酸中和剂
- C. 漂白粉在空气中不稳定，可用于漂白纸张
- D. 氧化铁能与酸反应，可用于制作红色涂料

【来源】2014 江苏卷

【答案】B

【例 9】常温下，下列各组物质中，Y 既能与 X 反应又能与 Z 反应的是

	x	y	z
①	NaOH 溶液	$\text{Al}(\text{OH})_3$	稀硫酸

②	KOH 溶液	SiO ₂	浓盐酸
③	O ₂	N ₂	H ₂
④	FeCl ₃ 溶液	Cu	浓硝酸

- A. ①③ B. ①④ C. ②④ D. ②③

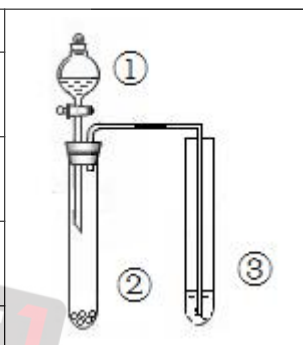
【来源】2014 福建卷

【答案】选 B

【解析】Al(OH)₃ 是两性氢氧化物，常温下，既能与酸反应，又能与碱反应，①可以；SiO₂ 只能与碱和 HF 反应，不能与浓盐酸反应，②不可以；N₂ 能与氧气在放电或高温条件下反应生成 NO，与氢气在催化剂、高温高压条件下反应生成 NH₃，③不可以；Cu 与 FeCl₃ 溶液发生氧化还原反应生成 FeCl₂ 和 CuCl₂，Cu 与浓硝酸在常温下能发生氧化还原反应生成 Cu(NO₃)₂ 和 NO，④可以。

【例 10】利用右图所示装置进行下列实验，能得出相应实验结论的是

选项	①	②	③	实验结论
A	稀硫酸	Na ₂ S	AgNO ₃ 与 AgCl 的浊溶液	$K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})$
B	浓硫酸	蔗糖	溴水	浓硫酸具有脱水性、氧化性
C	稀盐酸	Na ₂ SO ₃	Ba(NO ₃) ₂ 溶液	SO ₂ 与可溶性钡盐均可生成白色沉淀
D	浓硝酸	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃ 溶液	酸性：硝酸 > 碳酸 > 硅酸



【来源】2014 新课标 1 卷

【答案】B

【解析】A. ③中有 AgNO₃, H₂S 与 AgNO₃ 反应能生成硫化银黑色沉淀，无法证明是硫化银是氯化银转化而来的。

B. 硫酸滴到蔗糖中，变黑证明有脱水性。碳与浓硫酸反应生成二氧化硫使溴水褪色，证明浓硫酸具有强氧化性。

C. ①和②生成的二氧化硫（以及挥发的盐酸）进入③中，二氧化硫水溶液显酸性，二氧化硫在酸性的硝酸钡中被氧化生成硫酸钡沉淀。但是二氧化硫和可溶性钡盐不会反应生成亚硫酸钡。

D. 硝酸有挥发性会干扰后面碳酸与硅酸酸性的比较。

【例 11】氮化硅是一种高温陶瓷材料，它的硬度大、熔点高、化学性质稳定。工业上普遍采用高纯硅与纯氮在 1300℃ 反应获得氮化硅。

(1) 根据化合价规律，推测氮化硅的化学式为_____。

(2) 氮化硅陶瓷抗腐蚀性强，除氢氟酸外，它不与其他无机酸反应。试写出该陶瓷被氢氟酸腐蚀的化学方程式_____。

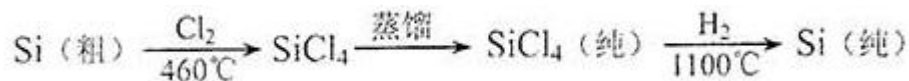
(3) 现用四氯化硅和氮气在氢气保护下加强热反应，可得较高纯度的氮化硅，反应的化学方程式为_____。

【答案】(1) Si₃N₄

(2) Si₃N₄+12HF==3SiF₄+4NH₃

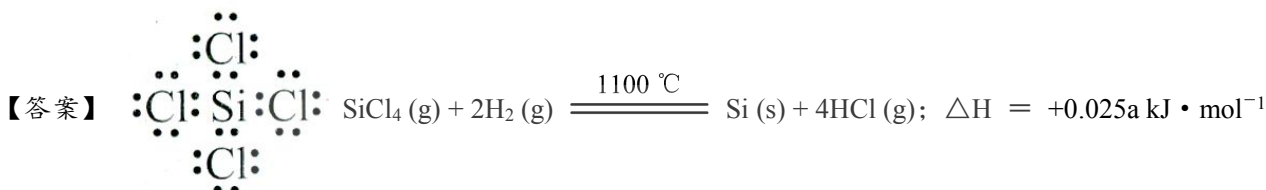


【例 12】晶体硅（熔点 1410℃）是良好的半导体材料。由粗硅制纯硅过程如下：



写出 SiCl_4 的电子式：_____；在上述由 SiCl_4 制纯硅的反应中，测得每生成 1.12 kg 纯硅需吸收 a kJ 热量，写出该反应的热化学方程式：_____。

【来源】2014 天津卷



【例 13】（1）将下列硅酸盐改写成氧化物的形式

(I) 镁橄榄石 (Mg_2SiO_4): _____。

(II) 高岭石 [$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$]: _____。

(2) 许多含氧酸及其盐类均可以类似地改写为氧化物形式，请继续改写以下物质：

HNO_3 _____, HCOOH _____, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ _____。通过以上改写可知， HNO_3 的酸酐为 _____, HCOOH 与浓 H_2SO_4 反应可制 _____ 气体。

(3) 已知在一定条件下，Fe 在 Cl_2 中燃烧可以生成 Fe_3Cl_8 ，它可以看作是 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{FeCl}_3$ ，类似地，碘与 Fe 在一定条件下可得到 Fe_3I_8 ，则它可以看作是 _____。

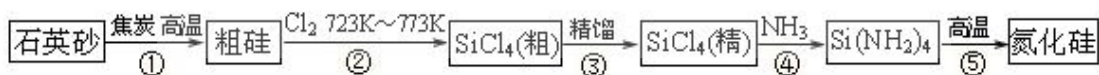
【考点】硅酸盐与氧化物的形式转化

【答案】(1) (I) $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (II) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, N_2O_5 , CO

(3) $3\text{FeI}_2 \cdot \text{I}_2$

【例 14】氮化硅用作高温陶瓷复合材料，在航天航空、汽车发动机、机械等领域有着广泛的用途。由石英合成氮化硅粉末的路线图如下所示。



其中 NH_2 原子团中各元素的化合价与 NH_3 相同。请回答下列问题：

(1) 石英砂不能与碱性物质共同存放，以 NaOH 为例，用化学反应方程式表示其原因：_____。

(2) 图示①~⑤的变化中，加入的物质起还原剂作用的是_____。

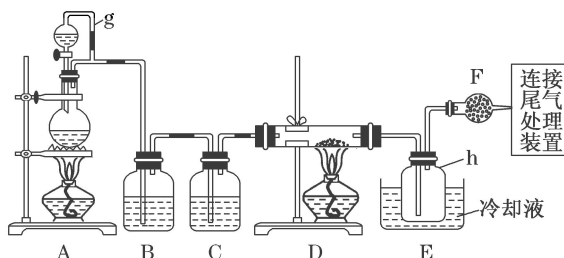
(3) SiCl_4 在潮湿空气中剧烈水解，产生白雾，军事工业中用于制造烟雾剂。 SiCl_4 水解的化学反应方程式为_____。

(4) 在反应⑤中，3 mol $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 在高温下加热可得 1 mol 氮化硅粉末和 8 mol A 气体，则氮化硅的化学式为_____。

(5) 在高温下将 SiCl_4 在 B 和 C 两种气体的气氛中，也能反应生成氮化硅，B 和 C 两种气体在一定条件下化合生成 A。写出用 SiCl_4 与 B 和 C 两种气体反应的化学方程式：_____。

- 【答案】(1) $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (2) ①
 (3) $\text{SiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$ (答案合理给分，如写出 H_4SiO_4)
 (4) Si_3N_4 (5) $3\text{SiCl}_4 + 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$

【例 15】单晶硅是信息产业中重要的基础材料。通常用碳在高温下还原二氧化硅制得粗硅(含铁、铝、硼、磷等杂质)，粗硅与氯气反应生成四氯化硅(反应温度 $450 \sim 500^\circ\text{C}$)，四氯化硅经提纯后用氢气还原可得高纯硅。以下是实验室制备四氯化硅的装置示意图。



相关信息如下：

- 四氯化硅遇水极易水解；
- 硼、铝、铁、磷在高温下均能与氯气直接反应生成相应的氯化物；
- 有关物质的物理常数见下表：

物质	SiCl_4	BCl_3	AlCl_3	FeCl_3	PCl_5
沸点/ $^\circ\text{C}$	57.7	12.8	—	315	—
熔点/ $^\circ\text{C}$	-70.0	-107.2	—	—	—
升华温度/ $^\circ\text{C}$	—	—	180	300	162

请回答下列问题：

- 写出装置 A 中发生反应的离子方程式_____。
- 装置 A 中 g 管的作用是_____；装置 C 中的试剂是_____；装置 E 中的 h 瓶需要冷却的理由是_____。
- 装置 E 中 h 瓶收集到的粗产物可通过精馏(类似多次蒸馏)得到高纯度四氯化硅，精馏后的残留物中，除铁元素外可能还含有的杂质元素是_____ (填写元素符号)。
- 为了分析残留物中铁元素的含量，先将残留物预处理，使铁元素还原成 Fe^{2+} ，再用 KMnO_4 标准溶液在酸性条件下进行氧化还原滴定，其离子方程式是： $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - 滴定前是否要滴加指示剂？_____ (填“是”或“否”)，请说明理由_____。
 - 某同学称取 5.000 g 残留物，经预处理后在容量瓶中配制成 100 mL 溶液，移取 25.00 mL 试样溶液，用 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴定。达到滴定终点时，消耗标准溶液 20.00 mL，则残留物中铁元素的质量分数是_____。

- 【答案】(1) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 (2) 平衡压强 浓硫酸 使 SiCl_4 冷凝

(3)Al、P、Cl

(4)①否 KMnO_4 溶液自身可作指示剂 ②4.480%



自检自查必考点

铅、锡及其化合物

二价锡的还原性和四价铅的氧化性

实验项目	现象	解释	结论
氯化亚锡+氯化铁	溶液黄色变浅，以至于消失，变成淡绿色	$2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$	二价锡有还原性
二氧化铅+浓盐酸	有黄绿色气体生成	$\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	四价铅有氧化性
二氧化铅+硫酸	有白色沉淀生成	$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	



例题讲解

【例 16】铅的冶炼大致过程如下：

①富集：将方铅矿 (PbS) 进行浮选；

②焙烧： $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$ ；

③制粗铅： $\text{PbO} + \text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Pb} + \text{CO}$ ； $\text{PbO} + \text{CO} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Pb} + \text{CO}_2$ 。

下列说法正确的是

- A. 浮选法富集方铅矿的过程属于化学变化
- B. 方铅矿焙烧反应中， PbS 是还原剂，还原产物只有 PbO
- C. 整个冶炼过程中，制取 1mol Pb 共转移 2mol 电子
- D. 将 1mol PbS 完全冶炼成 Pb 理论上至少需要 6g 碳

【答案】D

【例 17】 PbO_2 是褐色固体，受热分解为 Pb 的 +4 和 +2 价的混合氧化物，+4 价的 Pb 能氧化浓盐酸生成 Cl_2 ；现将 1mol PbO_2 加热分解得到 O_2 ，向剩余固体中加入足量的浓盐酸得到 Cl_2 ， O_2 和 Cl_2 的物质的量之比为 3:2。则剩余固体的组成及物质的量比是

- A. 1:1 混合的 Pb_3O_4 、 PbO
- B. 1:2 混合的 PbO_2 、 Pb_3O_4
- C. 1:4:1 混合的 PbO_2 、 Pb_3O_4 、 PbO
- D. PbO_2 、 Pb_3O_4 、 PbO

【来源】2012·上海

【解析】根据氧化还原反应中得失电子守恒可知 PbO_2 生成 O_2 时，生成 O_2 与生成的 +2 价 Pb (用 PbO 表示) 的关系为： $\text{O}_2 \sim 2\text{PbO}$ ，氧化还原反应中得失电子守恒可知由剩余固体与浓盐酸反应时，其中反应物中的 +4 价 Pb (用 PbO_2 表示) 与生成物 Cl_2 的关系为： $\text{PbO}_2 \sim \text{Cl}_2$ 。由上述两个关系式及题目已知信息 O_2 和 Cl_2 的物质的量之比为 3:2 可知剩余固体中， $\text{PbO}:\text{PbO}_2=6:2=3:1$ 。 Pb_3O_4 可以看做 $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ，故选将四个选项中的 Pb_3O_4 换算为 $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ 时，选项 A、D 中的 $\text{PbO}:\text{PbO}_2=3:1$ ，选项 B 中的 $\text{PbO}:\text{PbO}_2=4:3$ ，选项 C 中的 $\text{PbO}:\text{PbO}_2=7:5$ 。

【答案】AD

【例 18】锡、铅两种元素的主要化合价是+2 价和+4 价，其中+2 价锡元素和+4 价铅元素的化合物均是不稳定的，+2 价锡元素有强还原性，+4 价铅元素的化合物有强氧化性，例如： Sn^{2+} 还原性比 Fe^{2+} 还原性强， PbO_2 的氧化性比 Cl_2 的氧化性强，根据以上的叙述，回答有关的问题：

(1) 写出下列反应的化学方程式：

①氯气与锡共热_____；

②氯气与铅共热_____；

③ PbO_2 与浓盐酸共热_____。

(2) 能说明 Sn^{2+} 还原性比 Fe^{2+} 还原性强的离子方程式为_____

(3) Fe_3O_4 可以写成 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，若把它看作一种盐时，又可写成 $\text{Fe}(\text{FeO}_2)$ 。据化合价规律和这种书写方法，可将 Pb_3O_4 用上述氧化物形式表示，其化学式可写成_____，若看成盐时可写成_____。

【答案】 (1) ① $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{SnCl}_4$

② $\text{Pb} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PbCl}_2$

③ $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \xrightarrow{\Delta} \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

(3) $2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$; Pb_2PbO_4

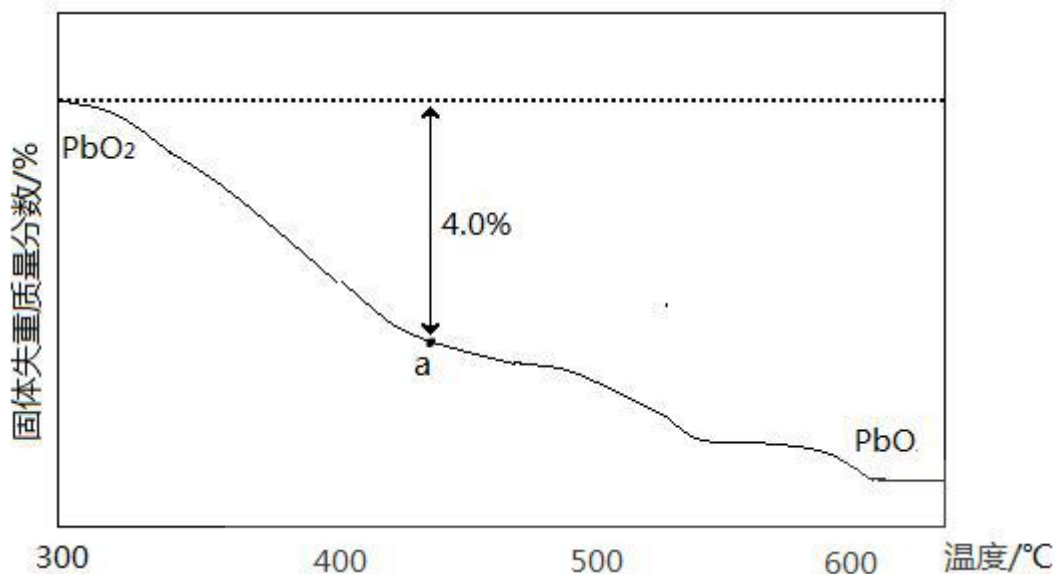
【例 19】铅及其化合物可用于蓄电池，耐酸设备及 X 射线的防护材料等。回答下列问题：

(1) 铅是碳的同族元素，比碳多 4 个电子层。铅在元素周期表的位置为第 ① 周期、第 ② 族。 PbO_2 的酸性比 CO_2 的酸性 ③ (填“强”或“弱”)。

(2) PbO_2 与浓盐酸共热生成黄绿色气体，反应的化学方程式为 ④。

(3) PbO_2 可由 PbO 与次氯酸钠反应制得，反应的离子方程式为 ⑤； PbO_2 也可以通过石墨为电极， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液为电解液电解制取。阳极发生的电极方程式为 ⑥，阴极观察到的现象是_____，若电解液中不加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，阴极发生的电极反应式是_____，这样做的主要缺点是 ⑦。

(4) PbO_2 的加热过程发生分解的失重曲线如下图所示，已知失重曲线上的 a 点为样品失重 4.0% (即 $\frac{\text{样品起始质量}-\text{a点固体质量}}{\text{样品起始质量}} \times 100\%$) 的残留固体，若 a 点固体组成表示为 PbO_x 或 $m\text{PbO}_2\cdot n\text{PbO}$ ，列式计算 x 值和 m:n 值 ⑧。



【来源】2014 新课标 2 卷

【答案】

(1) ①六 ②IV A ③弱

(2) ④ $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) ⑤ $\text{PbO} + \text{ClO}^- = \text{PbO}_2 + \text{Cl}^-$ ⑥ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$

⑦ 石墨上包上铜镀层 ⑧ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb} \downarrow$ ⑨ 不能有效利用 Pb^{2+}

(4) ⑩ 根据 $\text{PbO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PbO}_x + \frac{2-x}{2} \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 有 $\frac{2-x}{2} \times 32 = 239 \times 4.0\%$

$$x = 2 - \frac{239 \times 4.0\%}{16} = 1.4$$

$$\text{根据 } m \text{ PbO}_2 \cdot n \text{ PbO,} \quad \frac{2m+n}{m+n} = 1.4 \quad \frac{m}{n} = \frac{0.4}{0.6} = \frac{2}{3}$$