第 49 题　2019 年第 1 回 问 9：酸的浓度与实际氢离子浓度

pH 取决于溶液中实际的氢离子浓度，不能把酸的标称浓度直接代入所有情形。硫酸的第二级电离、极稀溶液中水的电离，以及弱酸的电离度，需要分别处理。

对应官方问题册：理科第 28 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

解答

硫酸的两个氢不同时完全电离　0.20 mol/L 盐酸中，$[\mathrm{H^+}] \simeq 0.20$ mol/L。0.10 mol/L 硫酸的第一级电离基本完全，而

$$\mathrm{HSO_4{}^-} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{SO_4{}^{2-}}$$

是第二级电离平衡。设这一级产生 x mol/L 的氢离子，则 $0 < x < 0.10$，故 $[\mathrm{H^+}] = 0.10 + x < 0.20$。盐酸的氢离子浓度更高，pH 更小，a 正确。

极稀盐酸不能忽略水　取 25 °C、$K_w = 10^{-14}$，令盐酸浓度 $c = 10^{-8}$ mol/L，$h = [\mathrm{H^+}]$。电荷守恒与水的离子积给出

$$h = c + [\mathrm{OH^-}] = c + \frac{K_w}{h}, \qquad h = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} > \sqrt{K_w}.$$

所以 pH 略小于 7，而不是大于 7，b 错误。

乙酸越浓，氢离子浓度越高　在通常可忽略水自身电离的范围内，令乙酸总浓度为 c，有 $K_a = h^2/(c-h)$，即

$$c = h + \frac{h^2}{K_a}.$$

右侧随 $h > 0$ 增大而增大，所以 c 增大时 h 也增大，pH 下降，c 错误。组合为“正确、错误、错误”，选项 5。

答　答题栏 9：选项 5。

解说

二元强酸不等于两级都完全电离　硫酸通常归为强酸，指第一级电离很充分。把 0.10 mol/L 硫酸直接当作 0.20 mol/L 氢离子，会把 a 的两个 pH 误判为相同；本问正是要求区分酸的类别与具体电离阶段。

酸越稀，pH 从酸性一侧接近 7　上式给出 $h \simeq 1.051 \times 10^{-7}$ mol/L，pH 约 6.98。若直接算 $-\log_{10} 10^{-8} = 8$，就把加酸后的溶液算成了碱性。水与酸贡献的氢离子并非固定值简单相加，水的电离也会随平衡改变。

电离度下降不代表氢离子减少　弱酸的浓度提高时，电离度 $\alpha = h/c$ 可以下降，但实际电离量 $h = c\alpha$ 仍上升。用“浓度越高越难电离”来推断 pH 增大，是混淆比例与总量。

第 53 题　2019 年第 1 回 问 13：过量试剂后的沉淀是否保留

判据是试剂加到过量后的最终状态。某种离子最初出现沉淀，但随后生成可溶络离子，就应算作最终无沉淀；混合液中则必须两种金属都不留下沉淀。

对应官方问题册：理科第 31 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

解答

加盐酸时，Ag^+ 可形成 AgCl，Pb^{2+} 可形成 $PbCl_2$。在题目的通常定性分析条件下，只有含 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的 c 组不因加入盐酸而留下沉淀。

加过量氨水时，a 组中的银、铜均可形成可溶氨络离子：

$$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+, \qquad Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$$

这些写法省略了水配体。b 组的 $Fe(OH)_3$、c 组的 $Al(OH)_3$ 不能被过量氨水溶解，所以满足条件的是 a。

加过量 NaOH 时，c 组两种氢氧化物均能溶解：

$$Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-},$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-.$$

a 组仍有银的氧化物、铜的氢氧化物，b 组仍有 $Fe(OH)_3$。因此依次为 c、a、c，选项 7。

答　答题栏 13：选项 7。

解说

一个残留沉淀就足以排除混合液　b 组的铅氢氧化物可在过量强碱中溶解，但铁氢氧化物仍在，所以 b 不能选。c 组的锌氢氧化物能溶于过量氨水，但铝氢氧化物仍在，所以 c 不满足氨水一栏。不能只看混合液中反应较熟悉的那一种离子。

氨水兼有弱碱和配体的作用　少量氨水提供 OH^-，可以使某些金属离子先沉淀；氨过量后，又可能通过络合使沉淀溶解。比如铜的过程可合并写成

$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\,OH^-.$$

只记“氨水是碱”，就会漏掉后一步。

无沉淀不等于没有发生反应　锌、铝在过量强碱中以络离子留在溶液中，不能写成原来的游离金属离子“完全不反应”。本题考的是观察到的最终相态，而不是反应是否存在。

盐酸一栏采用题设的定性分析条件　上述判断不等于宣称氯化物在任意酸度、氯离子浓度下都绝不溶解。高度浓缩的氯化物体系还可能发生络合；本题没有要求扩展到这些条件，不能用未经给定的极端条件改写选择结果。

第 70 题　2020 年第 2 回 问 10：熔融氯化钠的阴极产物

先辨别熔融盐与水溶液，再用法拉第定律计算。熔融 NaCl 没有水参与竞争还原，阴极由钠离子得到电子形成金属钠。

对应官方问题册：理科第 30 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

解答

阴极反应为

$$\mathrm{Na^+ + e^- \longrightarrow Na.}$$

通过的电量为 $Q = It = 10.0 \times 1930 = 19300$ C。采用原册 $F = 9.65 \times 10^4$ C/mol，电子的物质的量为

$$n(e^-) = \frac{19300}{9.65 \times 10^4} = 0.200 \text{ mol.}$$

每生成 1 mol 钠需要 1 mol 电子，所以

$$n(\mathrm{Na}) = 0.200 \text{ mol}, \qquad m(\mathrm{Na}) = 0.200 \times 23 = 4.6 \text{ g.}$$

阴极生成钠 4.6 g，选项 8。

答　答题栏 10：选项 8。

解说

阴极是得电子的一侧　$\mathrm{Na^+}$ 带正电，接受电子后成为中性金属；$\mathrm{Cl^-}$ 则在阳极失电子生成氯气。只按“阴”字理解成阴离子生成的地方，会把电极名称与离子名称混淆。

熔融盐与食盐水的产物不同　熔融体系只有盐提供的离子，钠可在阴极析出。NaCl 水溶液中，水的还原通常优先于钠离子，阴极主要生成氢气。题中的“熔融”不是无关的实验细节，而是决定产物的条件。

同一电量对应的产物摩尔数未必相同　阳极反应为 $2\,\mathrm{Cl^-} \longrightarrow \mathrm{Cl_2} + 2\,\mathrm{e^-}$，因此 0.200 mol 电子对应 0.100 mol 氯气，即 7.1 g。题目问阴极，不能把另一个电极的 7.1 g 拿来作答。总体上 2NaCl 对应 2Na 和 $\mathrm{Cl_2}$。

按电子计量数除，不能统一除以 2　金属析出质量的一般式为 $m = ItM/(zF)$，其中 z 是每个离子变成金属所需电子数。$\mathrm{Na^+}$ 取 $z = 1$，$\mathrm{Cu^{2+}}$ 取 2；本问若沿用铜电解的“除以 2”，会少算一半。

第 85 题　2021 年第 1 回 问 5：由气体平台确定限量试剂

随镁投入量增加，氢气体积最终保持不变，说明盐酸成为限量试剂。平台对应的是最多实际反应的镁量，不是某一次投入固体的总质量。

对应官方问题册：理科第 26 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

解答

氢气的平台体积为 48 mL，采用题给摩尔体积 24.0 L/mol，得到

$$n_{\max}(\mathrm{H_2}) = \frac{0.048}{24.0} = 2.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

反应 $\mathrm{Mg} + 2\,\mathrm{HCl} \longrightarrow \mathrm{MgCl_2} + \mathrm{H_2}$ 中 Mg 与 $\mathrm{H_2}$ 为 1 ： 1，故最多反应镁

$$m_{\max} = 2.00 \times 10^{-3} \times 24 = 0.048\ \mathrm{g}.$$

盐酸原有物质的量为 $2n(\mathrm{H_2}) = 4.00 \times 10^{-3}$ mol，体积 4.0 mL，因此

$$c(\mathrm{HCl}) = \frac{4.00 \times 10^{-3}}{4.0 \times 10^{-3}} = 1.0\ \mathrm{mol/L}.$$

组合为 0.048 g、1.0 mol/L，选项 3。

答　答题栏 5：选项 3。

解说

平台说明新增镁不再产生更多氢　超过 0.048 g 后，盐酸中的可反应氢离子已耗尽，继续加入的镁留下。不能把第一次观察到平台时投入的 0.052 g 视为最大反应量；其中已有 0.004 g 过量。

低投料数据也应符合计量关系　投入 0.018 g 镁时，物质的量为 $0.018/24 = 0.00075$ mol，生成氢体积 $0.00075 \times 24.0 = 0.018$ L，即 18 mL，与数据一致。0.037 g 同理对应 37 mL，说明平台前确实由镁控制产量。

本题不能使用 22.4 L/mol　题中气体条件不是 0 °C 的标准状态，而且已明确给出 24.0 L/mol。若套用 22.4，会算出约 0.051 g，正好落入干扰项。常数页提供的标准摩尔体积不能覆盖题目另行指定的条件。

盐酸与氢气为 2 ： 1　每个 $\mathrm{H_2}$ 分子需要两个氢原子，所以盐酸物质的量为氢气的两倍。直接用氢气摩尔数除以酸溶液体积，会得到 0.50 mol/L，漏掉反应系数 2。

第 86 题　2021 年第 1 回 问 6：最后一滴水消失时的分压

氢完全反应后仍有氧气剩余。水恰好全部汽化时，等于饱和蒸气压的是水的分压，而不是整个容器的总压。

对应官方问题册：理科第 27 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

解答

由 $2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$，$1.0 \times 10^{-3}$ mol 氢气生成同量水，消耗 0.5×10^{-3} mol 氧气。水全部成为蒸气时

$$n_w = 1.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}.$$

从有液滴的状态缓慢膨胀，在最后液滴刚消失的边界，水分压仍等于 5.0×10^3 Pa。取 $T = 33 + 273 = 306$ K，按水蒸气单独使用理想气体关系：

$$V = \frac{n_w RT}{p_w} = \frac{(1.0 \times 10^{-3})(8.31 \times 10^3)(306)}{5.0 \times 10^3} = 0.5086\ldots\ \text{L}.$$

最接近 0.50 L，选项 1。

答　答题栏 6：选项 1。

解说

氧气并未用完　剩余氧气为 $(5.0 - 0.5) \times 10^{-3} = 4.5 \times 10^{-3}$ mol。若把总气体量 5.5×10^{-3} mol 代入、同时仍用水的蒸气压作总压，会把体积算大 5.5 倍，混淆了分压与总压。

可反算真实总压　边界处氧与水蒸气的物质的量比为 4.5 ∶ 1，同温同体积下分压也为此比。故氧分压为 2.25×10^4 Pa，总压为 2.75×10^4 Pa，确实大于水的饱和蒸气压。

有液体时，蒸气量随体积增加　在定温下，只要仍有液滴，蒸发便可补充水蒸气，使其分压保持饱和值。最后一滴消失后，再膨胀就不再有液态水补充，蒸气物质的量固定，分压将降到饱和值以下。

气体常数的体积单位　这里 $R = 8.31 \times 10^3$ Pa·L/(mol·K)，故算出的体积直接是 L。若使用 8.31 Pa·m^3/(mol·K)，结果为 5.086×10^{-4} m^3，换算后仍为 0.5086 L。

第 96 题　2021 年第 1 回 问 16：含溴烯烃的异构与不对称碳

先列连接方式，再检查双键两端能否产生几何异构；最后才看加溴后的四面体碳。计数对象始终是原来的异构体，不是把产物的每个对映体再加进去。

对应官方问题册：理科第 34 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

解答

含一个 C=C 的 C_3H_5Br 有三种连接方式：$CHBr{=}CHCH_3$、$CH_2{=}CBrCH_3$ 和 $CH_2{=}CHCH_2Br$。第一种双键两端各接两种不同基团，有 E、Z 两种，后两种没有，故 $A = 2 + 1 + 1 = 4$。

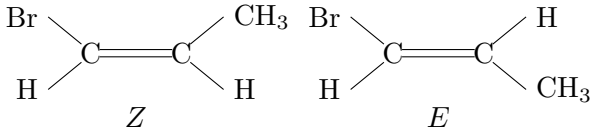
第一种加 Br_2 后形成 $CHBr_2{-}CHBr{-}CH_3$，中间碳连接 H、Br、$CHBr_2$ 和 CH_3 四种不同基团，是不对称碳。两种几何异构体均满足，贡献 2 个。

第二种产物为 $CH_2Br{-}CBr_2{-}CH_3$，中间碳有两个 Br；第三种为 $CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2Br$，中间碳有两个相同的 CH_2Br。均无不对称碳。因此 $B = 2$，组合为 4、2，选项 4。

答　答题栏 16：选项 4。

解说

同一连接方式的两种几何异构　下面画出 1-溴丙烯的两种排列，双键不可像单键一样自由转动。



末端 CH_2 使几何异构消失　后两种烯烃都含 $CH_2{=}$ 端，其两取代基均为 H，不满足双键每端接两种不同基团的要求。因此不能给每一种连接方式都机械地乘 2。

不对称碳要比较完整的四个基团　第三种产物中心虽连接 H、Br 以及两个含溴碳链，但左右都为 CH_2Br，完全相同，故不是不对称碳。第一种的两侧分别为 $CHBr_2$ 和 CH_3，才是不同基团。原题问能产生这类产物的起始异构体数，不要求计算产物的对映体总数。