

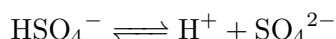
第 49 問 2019 年第 1 回 問 9: 酸的浓度与实际氢离子浓度

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, $[H^+] \simeq 0.20$ mol/L。0.10 mol/L 硫酸的第一级电离基本完全, 而



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 $[H^+] = 0.10 + x < 0.20$ 。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, $h = [H^+]$ 。电荷守恒与水的离子积给出

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

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 問 2019 年第 1 回 問 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

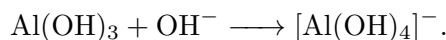
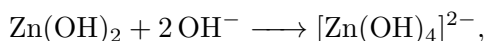
加盐酸时， Ag^+ 可形成 AgCl ， Pb^{2+} 可形成 PbCl_2 。在题目的通常定性分析条件下，只有含 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的 c 组不因加入盐酸而留下沉淀。

加过量氨水时，a 组中的银、铜均可形成可溶氨络离子：



这些写法省略了水配体。b 组的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、c 组的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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：



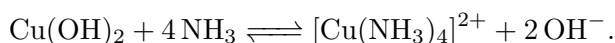
a 组仍有银的氧化物、铜的氢氧化物，b 组仍有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。因此依次为 c、a、c，选项 7。

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



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。

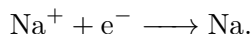
第 70 問 2020 年第 2 回 問 10: 熔融氯化钠的阴极产物

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



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

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

每生成 1 mol 钠需要 1 mol 电子，所以

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

阴极生成钠 4.6 g，选项 8。

答题栏 10: 选项 8。

解说

阴极是得电子的一侧 Na^+ 带正电，接受电子后成为中性金属； 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 $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ ，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 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。 Na^+ 取 $z = 1$ ， Cu^{2+} 取 2；本问若沿用铜电解的“除以 2”，会少算一半。

第 85 問 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

$$n_{\max}(\text{H}_2) = \frac{0.048}{24.0} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

反应 $\text{Mg} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ 中 Mg 与 H_2 为 1 : 1, 故最多反应镁

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

盐酸原有物质的量为 $2n(\text{H}_2) = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 体积 4.0 mL, 因此

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

组合为 0.048 g、1.0 mol/L, 选项 3。

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 $0.018/24 = 0.00075 \text{ mol}$, 生成氢体积 $0.00075 \times 24.0 = 0.018 \text{ L}$, 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 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 問 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 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 氢气生成同量水，消耗 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 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 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。取 $T = 33 + 273 = 306 \text{ K}$ ，按水蒸气单独使用理想气体关系：

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

最接近 0.50 L，选项 1。

答题栏 6: 选项 1。

解说

氧气并未用完 剩余氧气为 $(5.0 - 0.5) \times 10^{-3} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。若把总气体量 $5.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 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 $2.25 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，总压为 $2.75 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，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 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，故算出的体积直接是 L。若使用 $8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，结果为 $5.086 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ，换算后仍为 0.5086 L。

第 96 問 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 $A = 2 + 1 + 1 = 4$ 。

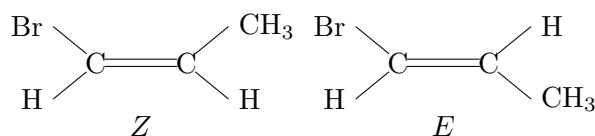
第一种加 Br_2 后形成 $CHBr_2-CHBr-CH_3$ ，中间碳连接 H 、 Br 、 $CHBr_2$ 和 CH_3 四种不同基团，是不对称碳。两种几何异构体均满足，贡献 2 个。

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。