

## 第1题 2018年第1回 I: 二次函数与计数

本大题由二次函数与着色计数两问组成。第一问把根的位置转化为参数不等式，第二问按实际使用的颜色数分类。两问分别训练“条件取交集”与“分类不重不漏”；前者的端点是否包含、后者的对象是否可区分，是解题时应优先确认的地方。

### 问1 二次函数的顶点与两根的位置

对应官方问题册：数学第16页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

#### 解答

本题先处理“有两个不同实根”，再处理“两根都落在指定区间”。第二个条件比第一个强，不能只看判别式。

**(1) 配方得到顶点** 把二次项系数  $1/4$  提出后配方：

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{4}\{x^2 - 4(2a-1)x\} + a \\ &= \frac{1}{4}\{x - (4a-2)\}^2 - (2a-1)^2 + a \\ &= \frac{1}{4}\{x - (4a-2)\}^2 - 4a^2 + 5a - 1. \end{aligned}$$

因此顶点为  $(4a-2, -4a^2+5a-1)$ 。这里容易漏掉最后加回的  $a$ ，把纵坐标中的  $5a$  误写成  $4a$ 。

**(2) 两个不同实根** 开口向上，顶点必须严格低于  $x$  轴：

$$-4a^2 + 5a - 1 < 0 \iff (4a-1)(a-1) > 0.$$

所以  $a < 1/4$  或  $a > 1$ 。等号对应重根，不符合“两点相交”。

**(3) 两根都在  $[0, 6]$  中** 对于开口向上的抛物线，所需条件是：判别式为正，轴在区间内，且两端函数值非负。

$$0 \leq 4a-2 \leq 6, \quad f(0) = a \geq 0, \quad f(6) = 15-11a \geq 0.$$

轴的条件给出  $1/2 \leq a \leq 2$ ，与 (2) 相交后只能取  $a > 1$  的一支。最后由  $f(6) \geq 0$  得到  $a \leq 15/11$ 。

**答** 两根都在  $[0, 6]$  中的参数范围为  $1 < a \leq \frac{15}{11}$ 。

填空核对：AB=42；CDE=451；FG=14；H=1；I=1；JKLM=1511。

#### 解说

**解题路线** 本问考查的是把图像位置翻译成同时成立的不等式。配方得到轴与顶点后，不必再写出带根号的两个根。先列出“开口向上、顶点低于横轴、轴在区间内、端点不低于横轴”，再把每一条转成参数条件，最后取交集。

**判别式的另一种写法** 二次式的系数为  $A = 1/4$ 、 $B = -(2a-1)$ 、 $C = a$ ，故  $D = B^2 - 4AC = 4a^2 - 5a + 1$ 。而顶点纵坐标恰为  $-D$ ，所以  $D > 0$  与顶点在横轴下方完全等价。若用两种方法得到相反的不等式，首先检查配方后的常数项。

**边界与填空** 先保留  $1 < a \leq 15/11$  的完整含义，再填写分子、分母对应的格子。“两个不同实根”要求严格不等号，区间允许根落在端点却要求非严格不等号，两处的等号不能一起删去。

## 问2 可区分对象的着色计数

对应官方问题册：数学第18页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

### 解答

四张卡片大小不同，所以它们彼此可区分。颜色名称也可区分；交换两种颜色通常会得到另一种涂法。

**(1) 不限制使用颜色数** 每一张卡片都有4种选择，互不限制。根据乘法原理，总数为

$$4 \times 4 \times 4 \times 4 = 4^4 = 256.$$

**(2) 四种颜色全部使用** 四张卡片使用四种颜色，必然每种恰用一次。因此是四种颜色的排列，共  $4! = 24$  种。

**(3) 指定颜色出现两次** 先从四张卡片中选出涂红的两张，有  $\binom{4}{2} = 6$  种。剩下两张分别涂黑、涂蓝，有  $2! = 2$  种。故总数为  $6 \times 2 = 12$ 。不能再乘“选择重复颜色”的4，因为本小问重复的颜色已经指定为红色。

**(4) 恰好使用三种颜色** 四张卡片使用三种颜色时，出现次数只能是  $(2, 1, 1)$ 。

$$\underbrace{\binom{4}{3}}_{\text{选颜色}} \underbrace{3}_{\text{选重复色}} \underbrace{\binom{4}{2}}_{\text{选两张卡}} \underbrace{2!}_{\text{安排其余两色}} = 144.$$

每一种最终涂法都有唯一的重复颜色，所以这个计数没有重复。

**(5) 恰好使用两种颜色** 先选出颜色对，有  $\binom{4}{2} = 6$  种。固定两种颜色后， $2^4$  种涂法包含了两种单色涂法，必须减去：

$$\binom{4}{2}(2^4 - 2) = 6 \times 14 = 84.$$

**答** 各小问依次为 256, 24, 12, 144, 84。

填空核对：NOP=256；QR=24；ST=12；UVW=144；XY=84。

### 解说

**计数对象** 本问考查乘法原理与分类计数。应把最终结果想成按卡片大小排好的四个颜色标签。卡片不是无区别的四个位置，颜色也有名称；因此颜色相同的次数分配相同，不代表是同一种涂法。

**两种颜色的另一种分法** 固定颜色后，可以按出现次数  $(3, 1)$  与  $(2, 2)$  分类。前者有  $2\binom{4}{1} = 8$  种，后者有  $\binom{4}{2} = 6$  种，共 14 种，再乘颜色对的选择数 6。这与  $6(2^4 - 2) = 84$  一致，也说明不能把两种颜色全用上的条件漏掉。

**防止重复计数** 恰用三色时，重复的颜色只有一个，先选它再选位置不会重复。若改成“先选两张同色卡，再任意涂其余卡”，却不限制其余两张的颜色，就会混入只用一色、两色的涂法。每个计数因子都应对应一个明确、不可倒置的选择。

**整体检算** 按实际使用颜色数分成四类：只用一种有 4 种，用两种有 84 种，用三种有 144 种，用四种有 24 种。总和  $4 + 84 + 144 + 24 = 256$ ，恰好回到 (1)。

## 第 19 题 2021 年第 1 回 III: 指数代换与全局最小值

本题用正、负指数的对称性进行代换, 把原函数转成半直线上的三次多项式。求最小值时既要比较驻点, 也要保留区间端点; 还原指数变量时, 两条正根分支都要计算。

对应官方问题册: 数学第 24 页 (印刷页码)。请与原题对照阅读。

### 解答

**先把对称指数化为  $t$**  令  $t = 2^x + 2^{-x}$ 。由于  $2^x > 0$  且  $2^x 2^{-x} = 1$ , 算术平均与几何平均不等式给出  $t \geq 2$ , 等号在  $x = 0$  取得。

$$4^x + 4^{-x} = t^2 - 2, \quad 8^x + 8^{-x} = t^3 - 3t.$$

原题括号中的  $4^{1+x} + 4^{1-x}$  为  $4(t^2 - 2)$ , 而  $2^{4+x} + 2^{4-x} = 16t$ 。注意这些项位于同一括号内。整理得到

$$g(t) = t^3 - 3t - 3\{4(t^2 - 2) - 16t\} - 24 = t^3 - 12t^2 + 45t.$$

### 导数与端点比较

$$g'(t) = 3(t - 3)(t - 5).$$

在  $t \geq 2$  上, 函数先增、后减、再增。需要比较端点  $t = 2$  与极小值点  $t = 5$ , 而不是只取后者:

$$g(2) = 50, \quad g(3) = 54, \quad g(5) = 50.$$

更直接的检查是

$$g(t) - 50 = (t - 2)(t - 5)^2 \geq 0 \quad (t \geq 2).$$

因此最小值为 50, 恰在  $t = 2$  或  $t = 5$  取得。

**还原所有  $x$**   $t = 2$  对应  $x = 0$ 。对  $t = 5$ , 令  $u = 2^x > 0$ , 则  $u + 1/u = 5$ , 所以

$$u^2 - 5u + 1 = 0, \quad u = \frac{5 \pm \sqrt{21}}{2}.$$

两根都为正, 均需保留。故

$$\text{答 } \min f = 50, \quad x = 0, \quad \log_2(5 + \sqrt{21}) - 1, \quad \log_2(5 - \sqrt{21}) - 1.$$

填空核对: A=2; B=3; CDEF=1245; GHI=335; J=2; KL=50; M=3; NO=54; P=5; QR=50; ST=50; U=0; VWX=521; Y=1。

### 解说

**代换范围的充分性** 本问考查指数对称式与受约束的最值。对任意  $t \geq 2$ , 方程  $u^2 - tu + 1 = 0$  都有正根, 令  $x = \log_2 u$  即能还原。因此  $t$  的值域确为  $[2, \infty)$ , 代换后求得的最小值不会超出原问题的范围。

**为什么需要端点与局部最小点**  $t = 3$  是局部最大点,  $t = 5$  是局部最小点, 但端点 2 也要比较。分解式  $g(t) - 50 = (t - 2)(t - 5)^2$  同时给出非负性及等号条件, 确认最小值在  $t = 2, 5$  两处取得。

**指数方程的两根都要保留**  $t = 5$  对应的两根均为正且互为倒数。小于 1 的根对应负的  $x$ , 不能舍去; 再加上  $t = 2$  对应的  $x = 0$ , 共有三个最小值点。

## 第 13 题 2019 年第 1 回 III: 波动与光学

这一回的波动题分别考查图像平移、驻波计数和连续两次折射。需要把题中给出的“波腹数”“与哪个法线的夹角”落实到具体量，不能只凭熟悉的公式选择答案。

### A · 问 1 经过整数周期后只比较余下相位

对应官方问题册：理科第 11 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

初始波形的波长为  $\lambda = 0.20 \text{ m}$ 。由  $f = 0.50 \text{ Hz}$  可得  $T = 2.0 \text{ s}$ 、波速  $v = f\lambda = 0.10 \text{ m/s}$ 。

波向左传播，经过  $3.5 \text{ s}$  向左平移  $0.35 \text{ m}$ 。去掉一个波长，等效于向左平移  $0.15 \text{ m}$ ，也等效于向右平移  $0.05 \text{ m}$ 。初始原点处向上穿过零点，因此最终原点处成为波谷，符合选项 1。

**答** 答题栏 10：选项 1。

**解说**

**用函数核对平移方向** 设振幅为  $A$ ，初始形状可写为  $y = A \sin(2\pi x/\lambda)$ 。左行波为

$$y(x, t) = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + 2\pi ft\right).$$

代入  $t = 3.5 \text{ s}$ ，时间相位为  $3.5\pi$ ，得到

$$y(x, 3.5) = -A \cos \frac{2\pi x}{\lambda}.$$

因此  $x = 0$  处为波谷， $x = 0.10 \text{ m}$  处为波峰，两点足以排除其余图像。

**波形移动不代表介质水平移动** 这里平移的是空间波形。介质质点仍围绕各自平衡位置上下振动，不能把  $0.35 \text{ m}$  当作某个质点的位移。对于周期图像，先减去整数个波长能减少读图负担。

### B · 问 2 开管内的波腹数与谐波序号

对应官方问题册：理科第 12 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

开管两端均为位移波腹。相邻两个波腹之间的距离为  $\lambda/2$ ，总共  $n$  个波腹之间有  $n - 1$  段间隔，所以

$$\ell = (n - 1) \frac{\lambda}{2}.$$

于是

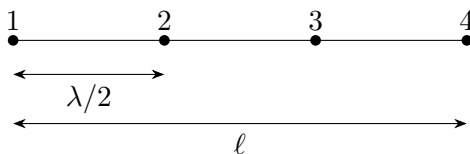
$$f = \frac{V}{\lambda} = \frac{(n - 1)V}{2\ell}.$$

**答** 答题栏 11：选项 4。

**解说**

**先数间隔，再套共振公式** 本题的  $n$  包含两个开口端的波腹，不是第  $n$  次谐波的序号。基频时只有两端两个波腹，即  $n = 2$ ，公式给出  $f = V/(2\ell)$ 。若写成  $nV/(2\ell)$ ，就把谐波序号多算了 1。

下面仅表示波腹位置的计数，圆点不表示管内介质的实际位移：



**位移波腹与压强波节** 开口处空气容易振动，是位移波腹；该处压强变化近似为零，是压强波节。若将这两种驻波图混用，会把边界条件反过来。题中还明确忽略开口端修正，因此直接采用几何管长  $\ell$ 。

**C · 问 3 先求玻璃 1，再用临界角求玻璃 2**

对应官方问题册：理科第 13 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

设光在玻璃 1 中与水平方向的夹角为  $\alpha$ 。由 5 : 12 : 13 直角三角形，

$$\sin \alpha = \frac{5}{13}, \quad \cos \alpha = \frac{12}{13}.$$

左侧界面的法线是水平方向。第一次折射满足

$$1 \cdot \sin 30^\circ = n_1 \sin \alpha, \quad n_1 = \frac{13}{10}.$$

上侧界面的法线是竖直方向，临界角  $\theta_c = 90^\circ - \alpha$ 。临界折射时折射角为  $90^\circ$ ，因此

$$n_1 \sin \theta_c = n_2, \quad n_2 = \frac{13}{10} \cdot \frac{12}{13} = 1.2.$$

**答** 答题栏 12：选项 2。

**解说**

**两个界面的法线互相垂直** 同一段玻璃内光线，在左侧界面使用  $\alpha$ ，在上侧界面使用  $90^\circ - \alpha$ 。如果两次都用  $\sin \alpha$ ，就会把 5/13 与 12/13 混淆。应先画出每个界面的法线，再判断入射角。

**用全反射的变化方向检查** 外部入射角减小时，第一次折射后的  $\alpha$  也减小；上侧界面的入射角  $90^\circ - \alpha$  反而增大，因此超过临界角而发生全反射。同时  $n_1 = 1.3 > n_2 = 1.2$ ，符合从高折射率介质射向低折射率介质的条件。

## 第 19 题 2020 年第 2 回 IV: 电磁学

本大题将静电平衡、等距点电势、电容器节点、电阻网络、带电粒子轨道和变化磁场放在一起。最后两问不能只算半径或电流，还要把几何边界与瞬时力的方向补全。

### A · 问 1 带电小球的水平排斥与重力平衡

对应官方问题册：理科第 14 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

两球的距离为  $r = 2\ell \sin \theta$ 。对任意一个小球，竖直方向  $T \cos \theta = mg$ ，水平方向  $T \sin \theta = F_e$ ，所以  $F_e = mg \tan \theta$ 。代入库仑定律，

$$\frac{kqQ}{(2\ell \sin \theta)^2} = mg \tan \theta.$$

解得

$$Q = \frac{4mg\ell^2 \sin^3 \theta}{kq \cos \theta}.$$

**答** 答题栏 13：选项 6。

**解说**

**电荷不同，受到的相互作用力仍相等** 两球电量分别为  $q$  和  $Q$ ，但相互排斥力大小相同，这是作用与反作用。又因质量与绳长相同，题中相同的偏角并不矛盾；不能认为较大电荷必定受到较大排斥力。

**三次正弦来自两个不同环节** 距离平方提供  $4\ell^2 \sin^2 \theta$ ，受力分解再提供  $\tan \theta = \sin \theta / \cos \theta$ 。将几何距离与力分解分开写，可以避免漏掉一个  $\sin \theta$ 。

### B · 问 2 立方体中心的电势是标量和

对应官方问题册：理科第 15 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

立方体中心到每个顶点的距离均为体对角线的一半，

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

顶点共有三个  $+Q$  与五个  $-Q$ ，电荷代数和为  $-2Q$ 。以无穷远电势为零，中心电势为

$$V_c = \sum_i \frac{kq_i}{r} = \frac{-2kQ}{\sqrt{3}a/2} = -\frac{4\sqrt{3}kQ}{3a}.$$

**答** 答题栏 14：选项 2。

**解说**

**电势相加不需要分解方向** 电势是标量，同距离时直接相加带符号的电荷。电场才需要矢量求和。中心位置对称，并不自动保证电势为零；本题正负电荷数量不同，净和为负。

**半条体对角线，不是半条面对角线** 从中心到顶点在三个方向上的坐标差均为  $a/2$ ，所以距离为  $\sqrt{3(a/2)^2} = \sqrt{3}a/2$ 。若误用  $a/\sqrt{2}$ ，得到的是正方形面中心到顶点的距离。

**C · 问 3 电容器充电后的负节点电势**

对应官方问题册：理科第 16 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

设最上方节点电势为  $U$ ，P 为零电势，Q 点电势为  $U_Q$ 。充电完成后无电流，电阻上的电压降为零；电源正极在上，故

$$U - U_Q = V.$$

左右两个电容器并联，合电容为  $2C$ ；中间电容器为  $C$ 。与 P 相连的三块极板及导线起初净电荷为零，且电荷不能穿过电介质，因此

$$-2CU - CU_Q = 0, \quad U_Q = -2U.$$

联立得  $U = V/3$ 、 $U_Q = -2V/3$ 。

**答** 答题栏 15：选项 2。

**解说**

**参考电势不是电源负极** 零电势选在 P，不在电源负极 Q。Q 处可以为负电势，这与电源本身具有正的电动势  $V$  并不矛盾。应先保留带符号的  $U, U_Q$ ，不要把每个电容器的电压大小都强行写成正节点电势。

**用串联分压再检查一次** 从电源两端看， $2C$  与  $C$  通过 P 串联。串联电荷大小相同，小电容  $C$  承担两倍电压，因此左右并联部分电压为  $V/3$ ，中间电容器电压大小为  $2V/3$ 。中间电容器 P 侧为正，Q 侧为负，故  $U_Q = -2V/3$ 。

**D · 问 4 电源串联电阻与并联负载**

对应官方问题册：理科第 17 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

中间的  $R$  与下方的  $2R$  连接在同一对节点之间，先合并为

$$R_p = \frac{R \cdot 2R}{R + 2R} = \frac{2R}{3}.$$

该负载与电源所在支路的  $2R$  串联，总电阻为  $8R/3$ 。总电流  $I_s = 3V/(8R)$ ，并联负载电压为

$$U_p = I_s R_p = \frac{V}{4}.$$

因此中间电阻的电流为  $I = U_p/R = V/(4R)$ 。

**答** 答题栏 16：选项 4。

**解说**

**上方支路不是单独的并联电阻** 上方  $2R$  与电源串联, 整个支路对负载供电。不能把三个电阻直接作三支路并联而忽略电源的位置。先找出电源以外、真正共用两个节点的  $R$  与  $2R$ , 结构就清楚了。

**用电流分配检查** 下方支路电流为  $U_p/(2R) = V/(8R)$ , 与中间的  $V/(4R)$  相加, 恰好等于总电流  $3V/(8R)$ 。中间电流是总电流的  $2/3$ , 不是整个回路的总电流。

**E · 问 5 由第一次出界位置限制第二条轨道**

对应官方问题册: 理科第 18 页 (印刷页码)。请与原题对照阅读。

**解答**

在  $O$  取原点, 向右为  $x$  正方向, 向上为  $y$  正方向。第一粒子带正电, 入射速度向上、磁场向纸外, 故向右弯曲。设其半径为  $r$ , 圆心为  $(r, 0)$ , 轨道满足

$$(x - r)^2 + y^2 = r^2.$$

BC 对应  $x = \ell$ 。题给出界点不在端点 B、C, 所以该处  $0 < y < \ell$ , 从而

$$0 < 2r\ell - \ell^2 < \ell^2, \quad \frac{\ell}{2} < r < \ell.$$

第二粒子电荷反号, 向左弯曲; 质量加倍且速率相同, 所以半径  $\rho = 2r$  满足  $\ell < \rho < 2\ell$ 。其轨道圆心为  $(-\rho, 0)$ , 到达上边界  $y = \ell$  时,

$$x = -\rho + \sqrt{\rho^2 - \ell^2}.$$

因为  $\rho > \ell$ , 有  $-\ell < x < 0$ , 故从上边界的 PD 线段出界, 对应选项 4。

**答** 答题栏 17: 选项 4。

**解说**

**先判断是否在到达上边界前碰到左边界** 沿第二条圆弧,  $x$  从 0 向负方向连续减小; 当  $y = \ell$  时仍有  $x > -\ell$ , 所以尚未到达 DA。检验  $x > -\ell$  可写为

$$\sqrt{\rho^2 - \ell^2} > \rho - \ell,$$

两边均非负, 平方后等价于  $\rho > \ell$ , 正好是已知范围。不能只凭“半径更大、转向相反”就猜测从左边界出去。

**端点排除给出严格不等式** 第一粒子若恰好从 B 或 C 离开, 分别对应  $r = \ell/2$  或  $r = \ell$ 。原题排除了这两种情形, 因此第二粒子也不需要单独处理临界端点。磁场不做功, 两次入射速率在各自圆弧中都保持不变。

**F · 问 6 磁力取决于磁场与变化率的乘积**

对应官方问题册：理科第 19 页（印刷页码）。请与原题对照阅读。

**解答**

设回路面积为  $S$ 、总电阻为  $R$ 、AB 长度为  $\ell$ ，将 AB 中由 A 向 B 的向上电流取为正。该方向对应逆时针电流及正  $z$  方向的磁通法线。由法拉第定律，

$$I = -\frac{S}{R} \frac{dB_z}{dt}.$$

因  $\mathbf{e}_y \times \mathbf{e}_z = \mathbf{e}_x$ ，AB 受到的水平力为

$$F_x = I\ell B_z = -\frac{S\ell}{R} B_z \frac{dB_z}{dt}.$$

每个线性区间内  $dB_z/dt$  为非零常数，故  $F_x$  随时间线性下降。初始  $B_z > 0$  且正在增大，力先为负；磁场达到极值时变化率反号，力发生跳变；磁场过零时力也过零。符合选项 1。

**答** 答题栏 18：选项 1。

**解说**

**只有电流呈分段常值，力不是** 三角波磁场的斜率是分段常数，所以忽略自感时感应电流为分段常数。但磁力还要乘当时的  $B_z$ ，因此不是矩形波。只判断楞次定律所得的电流图，会漏掉这一乘积。

**不论磁场上升还是下降，力的斜率都为负** 在线性段写  $B_z = at + b$ ，便有  $F_x = -(S\ell/R)a(at + b)$ ，其斜率是  $-(S\ell/R)a^2 < 0$ 。这比逐段记忆电流方向更稳妥。理想折点处斜率不定义，图中的跳变表示折点前后的极限；不是声称同一时刻有两个力值。

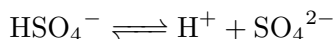
## 第 49 题 2019 年第 1 回 问 9: 酸的浓度与实际氢离子浓度

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,  $[\text{H}^+] \simeq 0.20 \text{ mol/L}$ 。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  $x \text{ mol/L}$  的氢离子, 则  $0 < x < 0.10$ , 故  $[\text{H}^+] = 0.10 + x < 0.20$ 。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  $25^\circ\text{C}$ 、 $K_w = 10^{-14}$ , 令盐酸浓度  $c = 10^{-8} \text{ mol/L}$ ,  $h = [\text{H}^+]$ 。电荷守恒与水的离子积给出

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

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** 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  $h \simeq 1.051 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 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

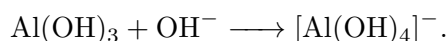
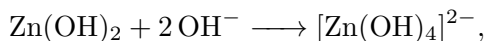
加盐酸时， $\text{Ag}^+$  可形成  $\text{AgCl}$ ， $\text{Pb}^{2+}$  可形成  $\text{PbCl}_2$ 。在题目的通常定性分析条件下，只有含  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的 c 组不因加入盐酸而留下沉淀。

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  $\text{NaOH}$  时，c 组两种氢氧化物均能溶解：



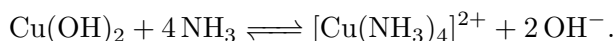
a 组仍有银的氧化物、铜的氢氧化物，b 组仍有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。因此依次为 c、a、c，选项 7。

答 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  $\text{OH}^-$ ，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。

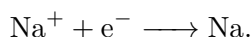
## 第 70 题 2020 年第 2 回 问 10: 熔融氯化钠的阴极产物

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



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 答题栏 10：选项 8。

### 解说

**阴极是得电子的一侧**  $\text{Na}^+$  带正电，接受电子后成为中性金属； $\text{Cl}^-$  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  $\text{Cl}_2$ 。

**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。 $\text{Na}^+$  取  $z = 1$ ， $\text{Cu}^{2+}$  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

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

反应  $\text{Mg} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$  中 Mg 与  $\text{H}_2$  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** 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  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{H}_2$  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  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  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 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 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  $A = 2 + 1 + 1 = 4$ 。

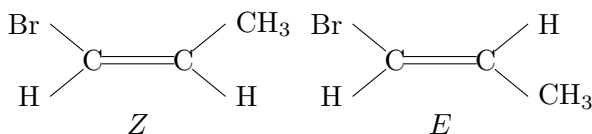
第一种加  $Br_2$  后形成  $CHBr_2-CHBr-CH_3$ ，中间碳连接  $H$ 、 $Br$ 、 $CHBr_2$  和  $CH_3$  四种不同基团，是不对称碳。两种几何异构体均满足，贡献 2 个。

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。