

南京大学 2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 环境化学 808

适 用 专 业: 环境科学

注意:

1. 所有答案必须写在研究生入学考试答题纸上, 写在试卷和其他纸上无效;
2. 本科目 ☒ 允许 / ☐ 不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

一、名词解释 (每题 3 分, 总共 15 分)

1. 汞的甲基化
2. 专属吸附
3. 气溶胶的三模态模型
4. 固磷作用
5. 湾区理论

二、判断题 (判断对错并说明理由, 不给出明确对错判断的视为无效答案) (每题 2 分, 总共 16 分)

1. 若一总碱度为 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的雨水落下时吸收 CO_2 , 在 1 atm , 25°C 下, 平衡时 $\text{pH}=6.50$, 那么 CO_2 大气中的体积百分数为 0.036% 。
2. 农药在水中和陆地环境的微生物降解对环境质量非常重要, 其实质是生物酶催化反应, 基本类型有氧化、还原和水解。
3. 土壤有机质、层状硅酸盐粘土矿物的边面及表面断键、1:1 型粘土矿物的 Al-OH 基面、晶质和非晶质铁、铝、锰的水合氧化物和氢氧化物、非晶质和铝硅酸盐等表面所带的电荷都是可变电荷。可变电荷的数量和符号取决于表面的性质、介质 pH 和电解质浓度等等。
4. 某实验室采样分析获得一天然水系常见组分的含量如下, 并据此推断该体系属于[C]CaIV 型水。

离 子	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
含 量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.34	28.5	39.3	11.6	168	12.3	6.91	0

5. 活性污泥污水处理过程中, 加强曝气有助于有机物和 N、P 营养物质转化去除。
6. 有机污染物挥发的动力是在液相存在浓度差。

7. 被土壤吸附的阳离子, 按 Boltzmann 分布定律分布在胶体表面双电层中, 基本上不影响胶体的表面化学性质。测得某种土壤的 CEC 为 50 cmol/kg 土, 交换性盐离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 的含量分别为 10、5、10、5 cmol/kg 土, 那么该土壤盐基饱和度 (%) 是 55%。
8. 反应 $5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ 导致体系总碱度减少。

三、解析题 (总共 22 分)

1. 一个 $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 固相组分为 Fe(s) 、 $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ 、 $\text{FeCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$, 溶解态组分为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 FeOH^{2+} 和 Fe(OH)_4^- , 体系中碳酸盐总量为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可溶铁总量为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知存在表 1 中的平衡, 请结合必要推导与图形, 分析体系各含铁形态受哪些环境因素控制, 并指明内在化学规律。(12 分)
2. 试尝试分析化合物跨越生物膜进行主动输送时环境介质水中化合物浓度随时间变化的规律并推导相应的表达式。(10 分)

表 1 $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系相关平衡

组分·形态	H^+	e	HCO_3^-	Fe^{2+}	$\lg K$
H^+	1				
OH^-	-1				-14.0
Fe^{2+}				1	
Fe^{3+}		-1		1	13.0
Fe^0		2		1	-14.9
$\text{FeCO}_3(\text{s})$	-1		1	1	0.2
$\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$	-2			1	13.3
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$	-3	-1		1	-16.5
FeOH^{2+}	-1	-1		1	-15.2
Fe(OH)_4^-	-4	-1		1	34.6
H_2CO_3^*	1		1		6.3
HCO_3^-			1		
CO_3^{2-}	-1		1		-10.3

南京大学 2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 环境化学 808

适用专业: 环境科学

注意:

1. 所有答案必须写在研究生入学考试答题纸上, 写在试卷和其他纸上无效;
2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

四、分析讨论题 (总共 57 分)

1. 土壤次生硅酸盐矿物的一个典型特征是具有很高的表面积 (包括内表面和外表面) 和带负电, 表 2 给出了土壤中常见粘土矿物的比表面积 (m^2/g)。请说明并解释不同粘土矿物比表面积、所带电荷类型、性质乃至数量的差异及其对于土壤污染物迁移的影响。(9 分)

表 2. 土壤中常见粘土矿物的比表面积 (m^2/g)

胶体成分	内表面积	外表面积	总表面积
蒙脱石	700-750	15-150	700-850-
伊利石	0-5	90-150	90-150
高岭石	0	5-40	5-40

2. 已知水中腐殖质可以吸收波长小于 700nm 光子 ($E=170\text{kJ Einstein}^{-1}$), 基态氧 ($^3\text{O}_2$) 向 $^1\text{O}_2$ 转化需要能量范围是 $3\sim 92\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。大量实验证实一些有机污染物的光解在有腐殖质存在时显著加快, 请尝试结合氧分子外层电子轨道排布规律对此进行合理的解释, 分析其中可能的环境化学机制。(8 分)
3. Chapman 于 1930 年提出了一个平流层臭氧在纯氧体系中生成与清除的光化学机制, 现代理论认为平流层中存在着一些微量成分, 催化消耗臭氧, 含氯、氮、氢的各种化学物种 (NO_x 、 ClO_x 、 HO_x) 通过光化学反应控制平流层中臭氧的分布。请根据平流层 NO_x 、 ClO_x 、 HO_x 主要存在形式说明低平流层 ($<30\text{km}$) 和高平流层 ($30\sim 50\text{km}$) 臭氧生成与清除化学机制的差异并说明理由。(12 分)

NO_x : 25km 以上 NO 与 NO_2 , 25km 以下主要是 HNO_3

HO_x : 40km 以上主要是 OH 和 H , 40km 以下是 H_2O_2

ClO_x : HCl 是主要存在形式, 30km 以上 ClONO_2 含量显著增加

- 4.阳离子交换是土壤吸附金属的主要方式之一。试分析土壤胶体上的金属离子在什么情况下可被其它离子交换到土壤溶液中, 并将 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 交换能力从大到小排序。(8 分)
- 5.请结合形态和生物有效性的关系, 分析外来化学品在进入生物体后转运、代谢的主要途径、可能反应及其与毒性之间的关系。(12 分)
- 6.酸沉降的形成是非常复杂的过程, 对于造成降水酸化的 SO_4^{2-} 来说, 存在多条途径进入降水。请举出至少五条途径, 其中若涉及化学反应请给出相应转化方程。(8 分)

五、计算题 (总共 40 分)

- 1.已知一水体沉积物以 $CaCO_3$ 为主, 该水体上游 200m 处有一化工厂排放废水中含有乙二胺四乙酸 (EDTA), 其到该水体已混合均匀且含量为 $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 请问在夏季 (水温 25°C) 藻华突然爆发的时候, 水体单位生物量的生成会导致其碱度、pH、溶解性 Ca^{2+} 以及 EDTA 各形态的浓度如何改变。若 EDTA 浓度为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 又如何? 体系中 Na^+ 的存在会有何影响 (10 分)
- 2.pH=8 的污染水体在沉积物-水界面处出现黑色 FeS 覆盖在 $FeCO_3$ 上, 请尝试分析其中化学机制并计算体系的 pE 和 E 范围。(10 分)
已知 $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons H_2S(aq) + 4H_2O \quad \lg K = 41.0$
- 3.酸化土壤通常采用施加石灰或石灰粉来调节, 以 Ca^{2+} 离子代替土壤胶体上吸附的交换性氢 (H^+) 和铝 (Al^{3+})。假设某红壤的 pH 为 5.0, 耕层土壤为 $2.25 \times 10^6 \text{ kg/hm}^2$, 土壤含水量为 20%, CEC 为 10 cmol/kg 土, 盐基饱和度为 60%, 试计算达到 pH=7 时, 中和活性酸和潜性酸的石灰需要量 (理论值)。(8 分)
- 4.邻苯二甲酸酯是可疑的内分泌干扰物, 其中邻苯二甲酸二 (α -乙基己基) 酯在水环境中普遍存在。邻苯二甲酸二 (α -乙基己基) 酯水溶解度为 $4.0 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亨利平衡常数为 $4.4 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 酸碱催化水解速率常数分别为 $0.04 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $4.0 \times 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,

南京大学 2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 环境化学 808

适用专业: 环境科学

注意:

1. 所有答案必须写在研究生入学考试答题纸上, 写在试卷和其他纸上无效;
2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

中性水解可忽略。直接光解速率常数为 $2.0 \times 10^{-4} \text{h}^{-1}$, 氧化速率常数为 $18 \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 生物降解速率常数为 $4.2 \times 10^{-12} \text{mL} \cdot \text{cell}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。若一河流水面上方 10cm 处的风速为 $2 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 复氧速率对河流为 0.0168h^{-1} , 悬浮沉积物含量 $100 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有机碳含量 1%, 水中细菌 $1.0 \times 10^3 \text{cells} \cdot \text{mL}^{-1}$, 水体自由基浓度 $1.0 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。请分析判断邻苯二甲酸二(α-乙基己基)酯在该水环境迁移、转化和归趋的化学特征。(12 分)

备注:

通常空气中 CO_2 为 0.0314%(体积百分数), 水在 25°C 时蒸气压为 0.0313atm , CO_2 的亨利定律常数为 $3.38 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} (25^\circ\text{C})$, 碳酸的酸离解常数为 $K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$, $K_2 = 4.69 \times 10^{-11}$ 。 CaCO_3 的 pK_{SP} 为 8.32, FeCO_3 的 pK_{SP} 为 10.7, FeS 的 pK_{SP} 为 17.50, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 K_{SP} 为 5.5×10^{-6} 。 Ca-EDTA 配合稳定常数的对数 $\lg K_f$ 为 10.7, Na-EDTA 配合稳定常数的对数 $\lg K_f$ 为 1.7。 EDTA 的酸性离解常数 K_{a1} 为 0.1, K_{a2} 为 3.0×10^{-2} , K_{a3} 为 1.0×10^{-2} , K_{a4} 为 2.1×10^{-3} , K_{a5} 为 6.9×10^{-7} , K_{a6} 为 5.5×10^{-11} , H_2S 的酸性离解常数 pK_{a1} 为 7.0, pK_{a2} 为 13.9。