

标准答案

一、名词解释：

1. 水环境化学：研究有害化学物质在水环境中的存在、化学特性、行为和效应及其控制的化学原理和方法的科学。
2. 环境效应：自然过程或人类的生产和生活活动会对环境造成污染和破坏，从而导致环境系统的结构和功能发生变化，谓之环境效应，并可分为自然环境效应和人为环境效应。如果按环境的变化性质划分，则可分为环境物理效应、环境生物效应和环境化学效应。
3. 温室效应：大气中的温室气体可吸收地面辐射出来的红外光，把能量截留于大气中，从而使大气温度升高，这种现象称温室气体。
4. 苛性碱度：用标准酸滴定水样至 pH 值约为 10.8 时，测出水样的碱度，称苛性碱度，此时，溶液中的 H_2CO_3 、 HCO_3^- 均以 CO_3^{2-} 形式存在，相应的表达式为：
苛性碱度 $= [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{H}^+]$
5. 标化分配系数： $K_{oc} = K_p / X_{oc}$
式中： K_{oc} 标化分配系数，即以有机碳为基础表示的分配系数；
 X_{oc} 沉积物中有机碳的质量分数；
 K_p 分配系数； $K_p = c_s / c_w$ (有机毒物在沉积物与水之间的分配)
6. 大气颗粒物的三模态：依据大气颗粒物按表面积和粒径分布的关系，可将大气颗粒物表示成三种模结构，即：爱根核模 ($D_p < 0.05 \mu\text{m}$)，积聚模 ($0.05 \mu\text{m} < D_p < 2 \mu\text{m}$)，粗粒子模 ($D_p > 2 \mu\text{m}$)

二、简答题（每题 5 分，共 30 分）

1. 环境化学的有哪些主要特点？

答：从学科研究任务说，环境化学的特点是要从微观的原子、分子水平上，来研究宏观的环境现象与变化的化学机制及其防治途径；其核心是研究化学污染物在环境中的化学转化和效应。与基础化学研究的方式和方法不同，环境化学研究的环境本身是一个多因素的开放体系，变量多、条件复杂，许多化学原理和方法则不易直接应用，且化学污染物在环境中的含量很低，一般只有 mg/kg 或 $\mu\text{g/kg}$ 级水平，甚至更低。环境样品一般组成较复杂，化学污染物在环境介质中还会发生存在形态的变化。

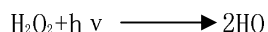
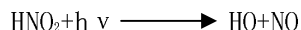
2. 什么是自由基？简述大气中 HO 自由基的主要来源。

答：自由基是指在其电子壳层的外层有一个不成对的电子，因而具有很高的活性，具有强氧化性。

对于清洁大气， O_3 的光解是 HO 自由基的主要来源；



对于污染大气， HNO_2 和 H_2O_2 的光解均可产生 HO



3. 大气中 NO_x 主要由那些危害？

答：a. 当它浸入人的呼吸系统时，对肺组织产生强烈的刺激及腐蚀作用，可引起支气管炎、肺炎、肺气肿，甚至死亡；

b. 由它产生的二次污染物（过氧乙酰硝酸酯）对植物的叶子有伤害；

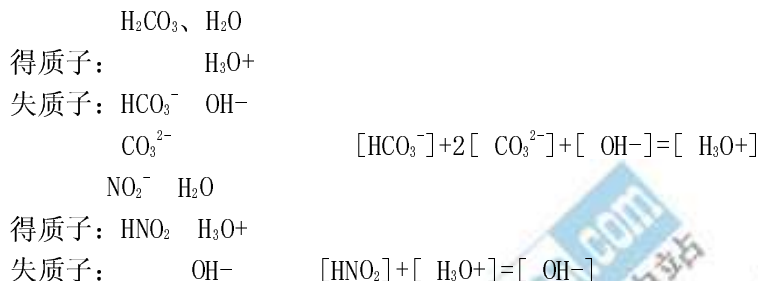
c. 可引发酸雨，严重破坏生态平衡。

5. 什么是硫酸烟雾？硫酸烟雾产生的主要原因是什么？

答：燃煤排放出来的 SO_2 、颗粒物以及 SO_2 氧化所形成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象。

冬季，气温较低、湿度较高和日光较弱的气象条件，是硫酸烟雾发生的必要气象条件，在该条件下，硫酸烟雾不易扩散，可长期存在危害环境

6. 写出 H_2CO_3 、 KNO_2 对应的质子平衡方程式？



7. 水环境中有机污染物在土壤中的吸着存在的两种主要机理是什么？

答：(1) 分配作用，即在水溶液中，土壤有机质对有机物的溶解作用，而且在溶质得整个溶解范围内，吸附等温线为线性的，与表面吸附位无关，只与有机化合物的溶解度相关。因而放出的吸附热较小；

(2) 吸附作用，即在非极性有机溶剂中，土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用或土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用，前者主要靠范德华力，后者则是通过如氢键、离子偶极键、配位键、及 π 键作用的结果，其吸附等温线是非线性的，并且存在竞争吸附，同时在吸附过程中往往放出大量的热。

三. 计算题 (共 30 分)

1. 已知干空气中二氧化碳的含量为 0.0314% (体积)，水 25°C 时的蒸气压为 $0.03167 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，二氧化碳的亨利常数为 $3.34 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{Pa}$ ， H_2CO_3 的第一级解离常数为 4.5×10^{-7}

- (1) 如果仅考虑大气中二氧化碳的影响，则降雨的 pH 值应为多少？
(2) 今有一水样，分析其主要离子含量 ($\mu \text{ mol/dm}^3$)，数据见下表：

离子	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
含量	34.5	31	18	31	6.5	3.5	15	3

计算该降水的 pH 值。(本题 15 分)

解：(1) $P(\text{CO}_2) = (1.01325 - 0.0317) \times 10^5 \times 0.0314\% = 30.82 \text{ Pa}$

$$[\text{CO}_2] = K_H \cdot P(\text{CO}_2) = 3.34 \times 10^{-7} \times 30.82 = 1.029 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}^+] = (1.029 \times 10^{-5} \times 4.5 \times 10^{-7})^{1/2} = 2.15 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.67 \quad (10 \text{ 分})$$

(2) 根据电中性原则：

$$2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 2 \times 34.5 + 31 + 18 - 2 \times 6.5 - 31 - 2 \times 3.5 - 15 - 3 = 49 \mu \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = 4.31 \quad (5 \text{ 分})$$

2. 已知： CdS 的溶度积常数为 7.9×10^{-27} ， H_2S 的两级解离常数依次为 8.9×10^{-8} 和 1.3×10^{-15} ，通入 H_2S 达到饱和，并调整 pH 值为 8.0，计算水中残余的镉离子浓度。(本题 10 分)

解： $\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

$$[\text{S}^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+]^2$$

$$\text{CdS} = \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = K_{\text{sp}} / [\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} [\text{H}^+]^2 / (K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2\text{S}]) = 7.9 \times 10^{-27} \times (10^{-8})^2 / (8.9 \times 10^{-8} \times 1.3 \times 10^{-15})$$

$\times 0.1) = 6.8 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

2. 从湖水中取出深层水, 其 pH 为 7.0, 含溶解氧的浓度为 0.32 mg/dm^3 , 计算该体系的 pE 和 E_h 。已知: $K_H(\text{O}_2) = 1.26 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 \cdot \text{Pa}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ 。(本题 10 分)

解: $\text{H}^+ + 1/4\text{O}_2 + e = 1/2 \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.229 \text{ V}$

$$\text{p}E^\circ = E^\circ / 0.05917 = 20.77$$

由 nernst equation 得:

$$\text{p}E = \text{p}E^\circ + 1/n \lg \{ [\text{H}^+] \{ \text{P}(\text{O}_2) / \text{P}^\circ \}^{1/4} \}$$

$$\text{其中 } \text{P}(\text{O}_2) = [\text{O}_2] / K_H = (0.32 \times 10^{-3} / 32) / 1.26 \times 10^{-8} = 794 \text{ Pa}$$

$$\text{p}E = 20.77 + \lg \{ (10^{-7}) \times 794 / (1.01 \times 10^5) \} = 13.2$$

$$E_h = 0.05917 \times 13.2 = 0.78 \text{ V}$$

3. Freon (CCl_2F_2) 正常沸点 $T_b = 243.4 \text{ K}$, 摩尔蒸发热 $\Delta H_v = 19970 \text{ J/mol}$, 求其在大气臭氧层 (假定温度为 233.0 K) 内的蒸汽压。(本题 10 分)

解: $\lg P_2 / P_1 = (-\Delta H_v / R) (1/T_2 - 1/T_1)$

依题: $P_2 = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $\Delta H_v = 19970 \text{ J/mol}$

$$T_2 = 243.4 \text{ K}, T_1 = 233.0 \text{ K}, R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

代入可得: $P_1 = 65.2 \text{ kPa}$

四. 论述题 (20 分, 共 40 分)

1. 从光化学烟雾的定义, 形成条件, 特点, 危害和治理几个方面, 谈一谈对光化学烟雾的认识。

答: 定义: 含有氮氧化物和碳氢化合物等一次污染物的大气, 在阳光照射下发生光化学反应而产生二次污染物, 这种由一次和二次污染物的混合物所形成的烟雾污染现象, 称为光化学烟雾;

形成条件: 起始物为氮氧化物、碳氢化合物和空气, 同时要求气温较高 (高于 24°C), 湿度低, 日光强, 臭氧浓度高。

特点: 烟雾呈蓝色, 具有强氧化性, 一般出现在夏秋白天。污染物浓度高峰一般出现在中午和午后, 污染区域广泛

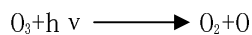
危害: 能使橡胶开裂, 刺激人的眼睛, 伤害植物的叶子, 并使大气能见度降低; 对呼吸道有强刺激作用, 严重时可导致人死亡。

治理: 治理光化学烟雾可采取的措施主要包括: (1) 控制反应活性高的有机物排放; 碳氢化合物是光化学烟雾形成过程中必不可少的重要组分, 控制它的排放量, 能有效控制光化学烟雾的形成和发展;

(2) 控制 O_3 的浓度;

2. 说明臭氧层破坏的原因和机理

臭氧损耗途径有二: 一为光解, O_3 吸收波长为 $210 \text{ nm} < \lambda < 290 \text{ nm}$ 的紫外光发生光解, 反应如下:



二为催化光解: 催化剂 Y

