

京大学 2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

式科目名称及代码 · 环境化学 808

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~~ 使用无字典存储和编程功能的计算器.

一、选择与填空 (30 分)

1. 对于碳酸水体系, 在何种情况下, 可以只考虑一级碳酸平衡. _____
A. pH<6.0; B. pH<8.3; C. pH>10.5 D. pH<2.0
2. Knudsen 方程的形式为:

$$Q = \alpha \beta P (M / 2\pi RT)^{1/2}$$

α 和 β 的物理意义分别是 _____ 和 _____.

3. 根据大气的密度层结和温度层结, 地球大气由地面向高空可分为以下若干层次:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A. 对流层、平流层、中层和热层; | B. 对流层、平流层、热层和中层; |
| C. 平流层、对流层、中层和热层; | D. 热层、平流层、对流层和中层. |

严格的光化学烟雾的标准是:

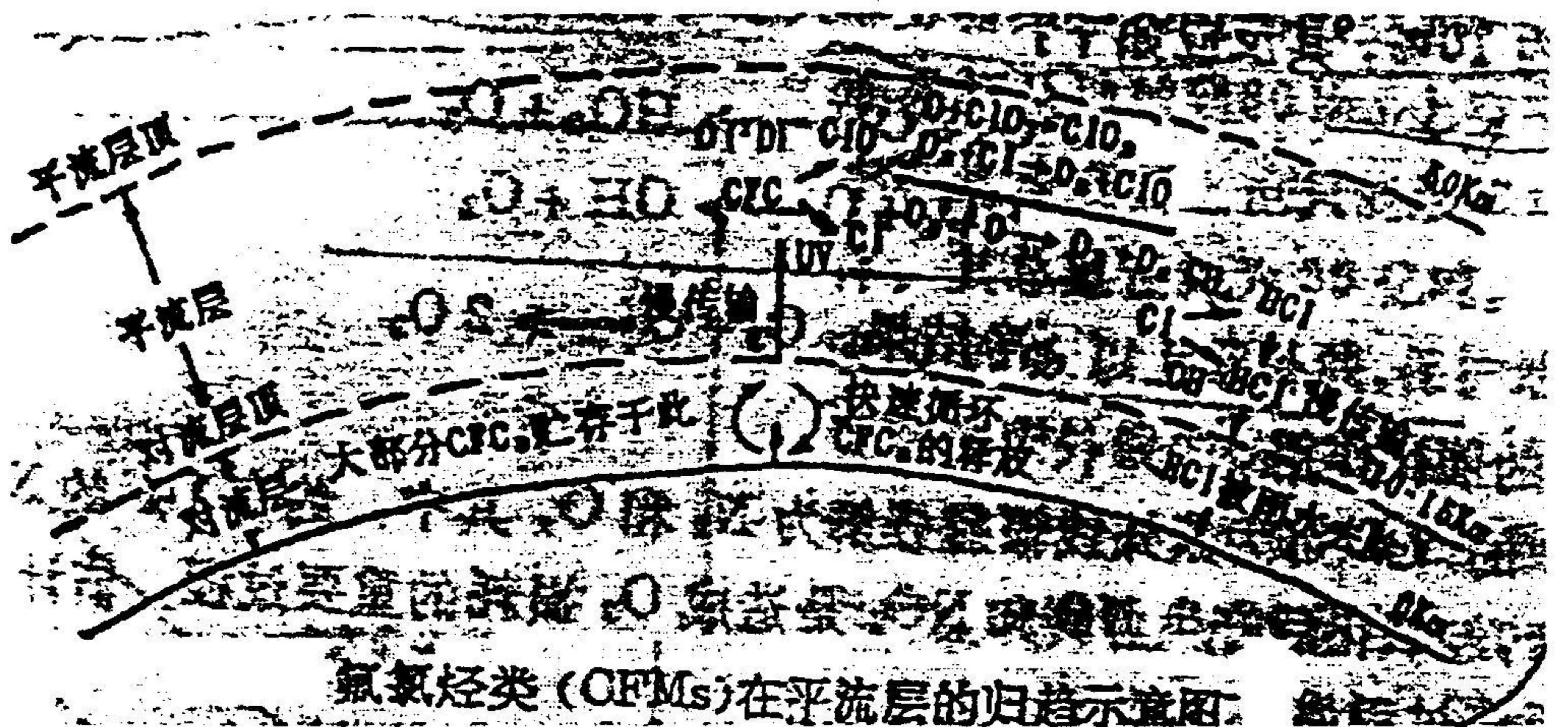
- | | |
|--------------------------|--------------------|
| A. 氧化剂过量 0.15ppm 1 小时以上; | B. 氧化剂过量 0.15ppm ; |
| C. O ₃ 过量; | D. 烟雾使能见度下降 90%. |

自然土壤剖面一般分四个基本层次, 即 _____、_____、_____和_____; 其中 _____ 和 _____ 为土壤层.

6. 致癌是 _____; 戴乾圜先生提出的多环芳烃致癌理论是 _____. 该理论的要点为 _____.
7. 1943 年, 美国洛杉矶城市上空经常出现一种不寻常的烟雾, 这种浅蓝色烟雾称为光化学烟雾. 请尝试写出光化学烟雾形成的起始反应 _____.
8. 天然水体中颗粒态金属的形态划分取决于 _____, 但也可按研究目的来划分. 颗粒态金属形态分离技术称为 _____, 一般从可交换态到残渣态, 提取试剂的 _____ 和 _____ 逐步增强.
9. 酸雨严格的化学名称应为 _____, 按其形式分为 _____ 和 _____.

二、判断题（请首先判断对错，并说明正确或错误的理由，共 35 分）

1. 1952年12月发生的伦敦烟雾事件与1943年发生的洛杉矶烟雾事件是著名的环境污染事件，其化学实质是污染源直接排放污染物的缓慢燃烧。（4分）
2. 在碱性土壤中，正磷酸根与碳酸钙反应，生成难溶的羟基磷灰石，因此用作肥料的磷很少因浸取作用而从土壤中流失。（4分）
3. 某些有机物有在水体表面微层富集的趋势，即微层中浓度远高于液面上方分压对应的平衡浓度。（4分）
4. 粘土矿物可细分为三类，即简单盐类、三氧化物和次生硅酸盐矿物；其中次生硅酸盐矿物均属薄片层状结晶构造，由硅氧片和水铝片相互重叠而成。（4分）
5. 若一个 25°C 的天然水体 pH 为 7.0，碱度为 $1.4\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则需要加入 $0.75\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 强酸才能把水体的 pH 降低到 6.0。（6分）
6. 碱度是水可以提供藻类生长程度的大致量度。（4分）
7. 氟氯烃类物质对南极上方臭氧洞形成的贡献可由下图加以解释。（4分）



8. SO_2 液相氧化的机制为 HSO_3^- 被 O_2 氧化生成 HSO_4^- 。（5分）

三、解析题（21分）

1. (15分) 某城市河道受到一化工厂排污影响，河水中主要存在两种有机物 A 和 B，其亨利定律常数分别为 $1.0 \times 10^{-3} \text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。请结合下图基于双膜理论推导出挥发速率常数表达式和挥发作用半衰期，并说明该城市河道中这两种有机物的挥发受何种因素控制。

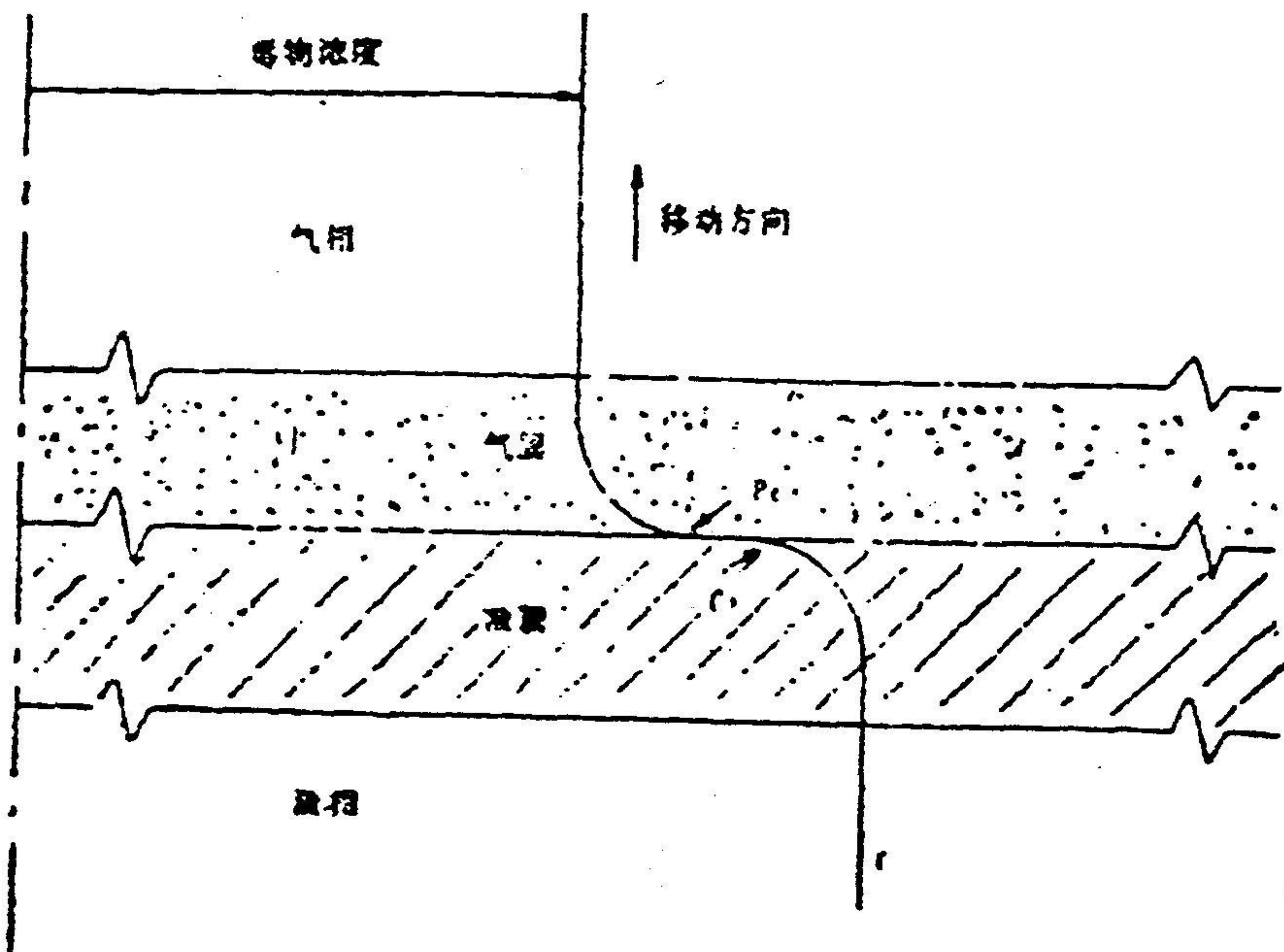
南京大学 2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

考试科目名称及代码 环境化学 808

适用专业: 环境科学

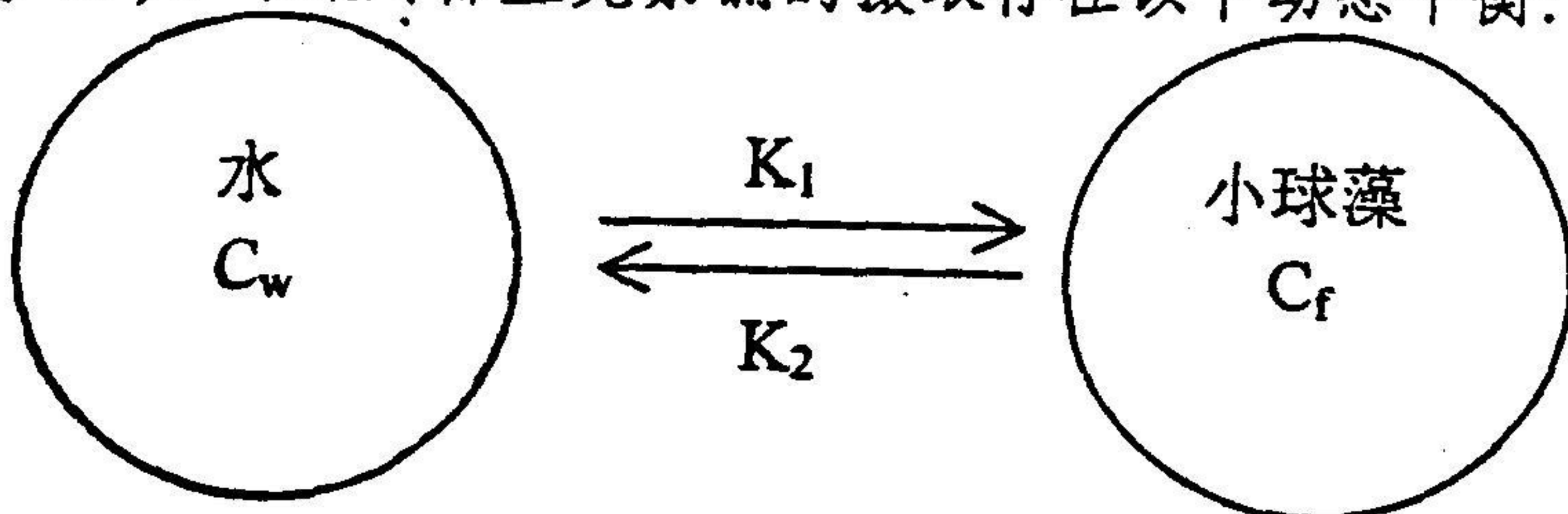
注意:

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. 本科目允许使用无字典存储和编程功能的计算器.



双膜理论示意图

1. (6分) 小球藻对稀土元素镧的摄取存在以下动态平衡:



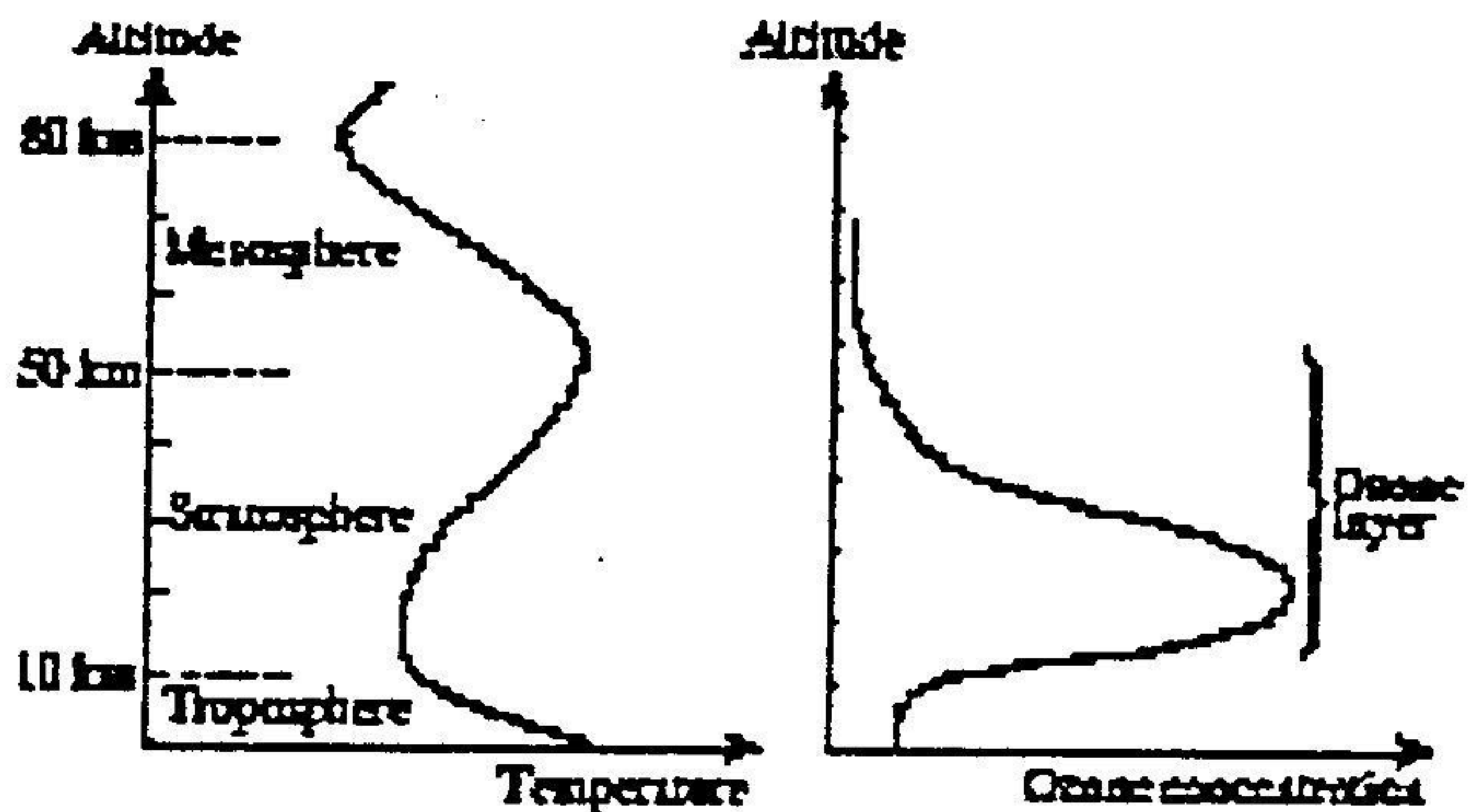
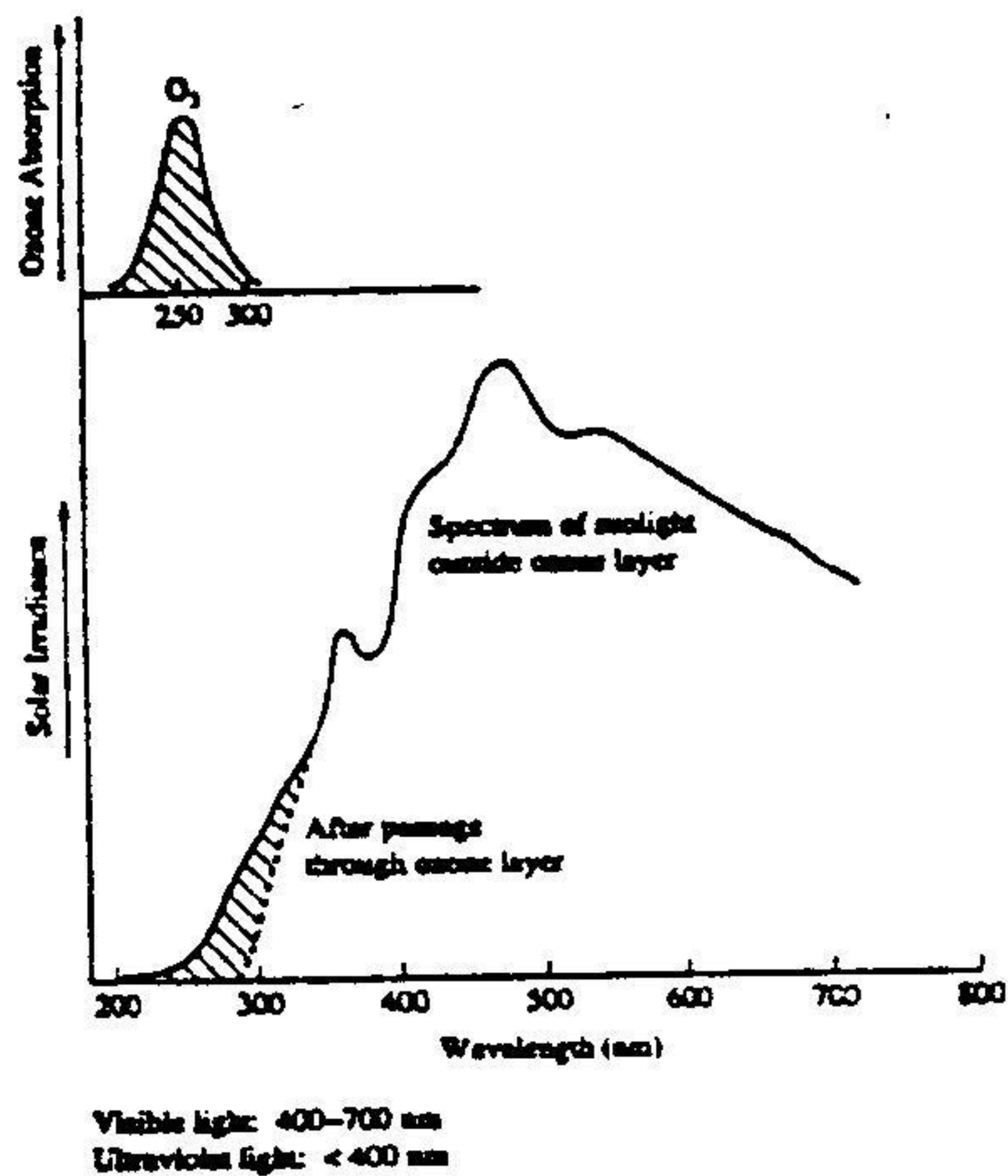
其中 C_w 和 C_f 分别为稀土元素在水溶液和藻细胞中的浓度, K_1 和 K_2 分别为藻细胞对稀土元素的摄取和释放速率. 假定在摄取试验中, 始终维持溶液中稀土元素的浓度为 0.50ppm, 获得如下试验结果:

时间(h)	1	2	5	10	24	30	48
藻内浓度 $\times 10^3 (\mu\text{g/g})$	1.37	1.52	1.63	2.10	2.55	2.89	2.90

试基于单一组合模型（两室模型）求出受试小球藻的 K_1 和 K_2 。

四、问答题（30分）

- 1.（8分）平流层臭氧大多集中在地面上空 20-30km 高空，试基于 Chapman 机制和 O_3 对太阳光的吸收解释为何在这一层次会出现臭氧浓度的极大值。



- 2.（6分）请简要说明离子型农药和非离子型农药吸附在土壤胶体的作用机制。
 3.（8分）试说明酸性降雨对土壤活性酸度和潜性酸度的影响。
 4.（8分）已知 $1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pE}^0 = 20.75$)
 试给出天然水氧化还原极限下的 $\text{pE} \sim \text{pH}$ 关系式(假设 P_{O_2} 为 1atm, P_{H_2} 为 1atm), 并标明不同类型天然水（雨水、河水、地下水、富有机质盐水）在 $\text{pE} \sim \text{pH}$ 图上的位置。

五、计算题（34分）

- 1.（6分）根据戴乾圜提出的致癌活性定量公式，判断下列 PAH 的致癌活性大小

北京大学 2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

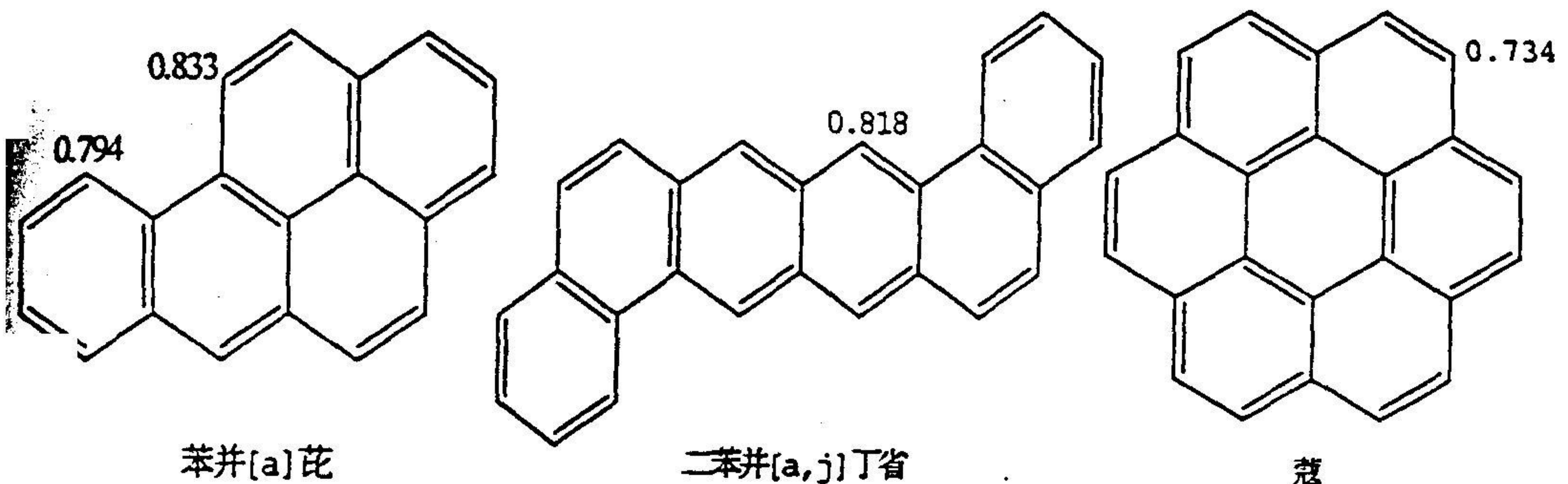
科目名称及代码 环境化学 808

用 专 业: 环境科学

注意:

1. 所有答案必须写在“北京大学 2004 年攻读硕士学位研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效。

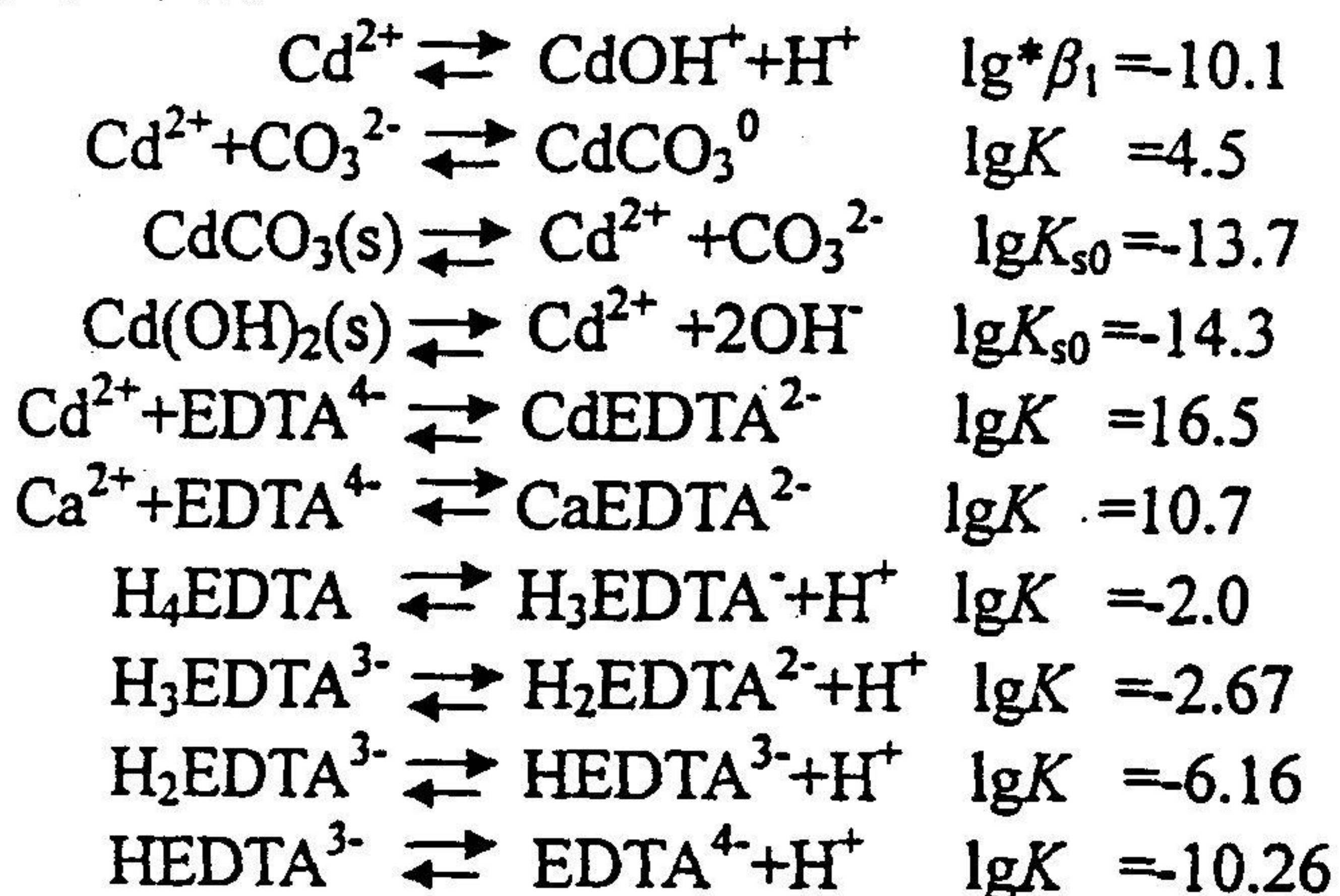
2. 本科目 允许 使用无字典存储和编程功能的计算器。



(12分) 一股含镉废水 $\text{pH}=7.8$, 总碱度为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 总溶解态二价镉浓度为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 总溶解态二价钙浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. 试问:

- (1) 废水中二价镉主要以何种形态存在?
- (2) 是否可能生成 $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ 或 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ 沉淀?
- (3) 若将 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 的 EDTA 投加到 1L 该股废水中, 二价镉各个形态浓度会发生什么变化?

已知如下反应常数:



3. (6分) 苯并[a]芘是疏水性较强的有毒有机物, 具有较高的正辛醇-水分配系数 $K_{ow}=1.0 \times 10^6$, 在水中溶解度小, 是典型的地表水滞留性污染物。苯并[a]芘主要积累在水体沉积物、生物体内和溶解的有机质中。已知某河流悬浮颗粒物浓度为 300 mg/L , 其中 70% 为有机碳含量 10% 的细颗粒 ($d < 50 \mu\text{m}$), 粗颗粒有机碳含量为 5%。为保证周边城市饮用水安全, 试估算苯并[a]芘在这一环境中的溶解态分数。
4. (10分) 大气液滴(含量为 $1.0 \times 10^{-4} / \text{m}^3$) 中有 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ 的 NH_4^+ 和 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^3$ 的 SO_2 。若 H_2O_2 可在此环境中将 SO_2 氧化, 试计算:
- (1) 氧化反应前后大气液相的 pH;
 - (2) 氧化反应前后大气液相的酸度;
 - (3) 在液滴以一定方式沉降到土壤后, NH_4^+ 会被迅速氧化为 NO_3^{2-} 。 1 m^3 大气中的液滴沉降到地面所导致的酸度改变。

备注:

碳酸一级电离平衡常数为 4.45×10^{-7} , 碳酸二级电离平衡常数为 4.69×10^{-11} 。 CaCO_3 的溶度积 $K_{sp} = 4.79 \times 10^{-9}$; 水的蒸气压为 0.0313 atm (25°C); CO_2 在水中的亨利定律常数 K_H 为 $3.38 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}^{-1}$ (25°C) 和 $5.37 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}^{-1}$ (10°C)。干空气中 CO_2 含量为 0.0314% (体积)。

碳酸平衡系数 (25°C)

pH	α_0	α_1	α_2	α
5.4	0.8995	0.1005	1.184×10^{-6}	9.946
5.6	0.8495	0.1505	2.810×10^{-6}	6.644
5.8	0.7808	0.2192	6.487×10^{-6}	4.561
6.0	0.6920	0.3080	1.444×10^{-5}	3.247
6.2	0.5864	0.4136	3.074×10^{-5}	2.418
6.4	0.4722	0.5278	6.218×10^{-5}	1.894
6.6	0.3608	0.6391	1.193×10^{-4}	1.564
6.8	0.2626	0.7372	2.182×10^{-4}	1.356
7.0	0.1834	0.8162	3.828×10^{-4}	1.224
7.2	0.1241	0.8752	6.506×10^{-4}	1.141
7.4	0.0820	0.9169	1.080×10^{-3}	1.088
7.6	0.0533	0.9443	1.764×10^{-3}	1.054