

2012 年考研专业课自测试题一：环境科学与工程

万学海文考研专业课教研室

环境化学

一、填空题(每空 0.6 分, 共 30 分)

- 1 大气颗粒物中粒径_____的称为细粒子, 其主要的化学组分为_____; 粒径_____的称为粗粒子, 其主要的化学组分为_____。
- 2 土壤碱化度为_____, 其产生过程为_____作用。
- 3 向某一含碳酸的水体加入重碳酸盐, 总酸度_____, 无机酸度_____, CO₂ 酸度_____, 总碱度_____, 酚酞碱度_____和苛性碱度_____。
- 4 受氢体包括_____、_____、_____。
- 5 硝化细菌为_____型细菌, 严格要求_____氧; 反硝化的重要条件是_____氧。
- 6 有机磷农药的降解途径一般有_____、_____、_____。
- 7 水环境中污染物的光解过程可分为_____、_____、_____三类。
- 8 光子能量公式为_____, 通常波长大于_____nm 的光就不能引起光化学离解, 此时对应的化学键能是_____KJ/mol。($h=6.626 \times 10^{-34}$ J·s/光子, $c=2.9979 \times 10^{10}$ cm/s)
- 9 我国酸雨的关键性离子组分为_____。
- 10 毒作用的生物化学机制包括_____、_____、_____、_____。
- 11 有毒有机物的生物转化反应的主要类型有_____、_____、_____、_____。
- 12 光化学烟雾从产生到结束, 其中主要污染物依次出现的顺序为_____, 二次污染物有_____。
- 13 含碳化合物的厌氧分解过程中, 在_____细菌的作用下, 生成_____中间产物, 然后在_____细菌的作用下, 生成_____。
- 14 盐基饱和度为 100% 的土壤, 其潜性酸度为_____。
- 15 丙酮酸在有氧条件下, 通过_____辅酶, 转化为_____, 然后与_____反应生成_____, 进入_____循环过程。
- 16 导致臭氧层耗损的典型物质有_____。
- 17 大气中的自由基有_____。

二、名词解释(每题 2 分, 共 18 分)

您所下载的资料来源于 kaoyan.com 考研资料下载中心
获取更多考研资料, 请访问 <http://download.kaoyan.com>

专属吸附

标化分配系数

氧化途径

湿沉降

土壤胶体的双电层

生物浓缩系数(BCF)

电中性原理

质体流动

光量子产率

三、公式推导(每题 6 分, 共 6 分)

推导水天然水体的电子活度 pE 与氧化还原电位的关系。

四、简答题(每题 5 分, 共 15 分)

- 1 大气中丙烯与 $HO\cdot$ 、 O_3 的反应特征过程。
- 2 简述汞的微生物转化过程中辅酶的作用。
- 3 简述物质通过生物膜的方式。

五、计算题(每题 8 分, 共 16 分)

1 计算含镉废水通入 H_2S 达到饱和并分别调整 pH 值为 4.0、9.0 时水中剩余镉离子的浓度比值。(已知 CdS 的溶度积为 7.9×10^{-27} , 饱和水溶液中 H_2S 浓度保持在 0.1 mol/L , H_2S 离解常数 $K_1=8.9 \times 10^{-8}$, $K_2=1.3 \times 10^{-15}$)

2 若有水 A, pH 为 7.5, 其碱度为 5.38 mmol/L , 水 B 的 pH 为 9.0, 碱度为 0.70 mmol/L , 若这两种水以 2:3 的体积比混合, 问混合后 pH 的表达式方程(有关 H^+ 的方程)。(pH 为 7.5 时: $\alpha_0=0.06626$ 、 $\alpha_1=0.9324$ 、 $\alpha_2=0.001383$ 、 $\alpha_3=1.069$; pH 为 9.0 时: $\alpha_0=0.002142$ 、 $\alpha_1=0.9532$ 、 $\alpha_2=0.04470$ 、 $\alpha_3=0.9592$)

六、综合题(第 1 题 8 分, 第 2 题 7 分, 共 15 分)

- 1 讨论水体颗粒的分配、吸附、絮凝作用的特征与区别。

2 讨论 pc-pH 图、pc-pE 图、pE-pH 图的含义、画法以及区别。

环境化学参考答案

一 填空题(每空 0.6 分, 共 30 分)

- 1 大气颗粒物中粒径 小于 $2\mu\text{m}$ 的称为细粒子, 其主要的化学组分为硫酸盐、硝酸盐、铵盐、痕量金属和炭黑等; 粒径 大于 $2\mu\text{m}$ 的称为粗粒子, 其主要的化学组分为土壤及污染源排放出来的尘粒, 大多是一次颗粒物。硅、铁、铝、钠、钙、镁、钛等 30 多种元素组成。
- 2 土壤碱化度为 Na^+ 离子饱和度, 其产生过程为交换性阳离子的水解作用作用。
- 3 向某一含碳酸的水体加入重碳酸盐, 总酸度 增加、无机酸度 减少、 CO_2 酸度 不变、总碱度 增加、酚酞碱度 不变 和苛性碱度 减少。
- 4 受氢体包括 分子氧、有机物转化的中间产物、某些无机含氧化合物: 硝酸根、硫酸根和二氧化碳。
- 5 硝化细菌为化能自养型细菌, 严格要求高水平的氧; 反硝化的重要条件是氧分压较低, 为兼氧。
- 6 有机磷农药的降解途径一般有 吸附催化水解、生物降解、光降解。
- 7 水环境中污染物的光解过程可分为 直接光解、敏化光解、氧化反应 三类。
- 8 光子能量公式为 $E=hc/\lambda$, 通常波长大于 700nm 的光就不能引起光化学离解, 此时对应的化学键能是 167.4kJ/mol 。($h=6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ /光量子, $c=2.9979\times 10^{10}\text{cm/s}$)
- 9 我国酸雨的关键性离子组分为 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NH_4^+ 。
- 10 毒作用的生物化学机制包括 酶活性的抑制、致突变作用、致癌作用、致畸作用。
- 11 有毒有机物的生物转化反应的主要类型有 氧化、还原、水解、结合。
- 12 光化学烟雾从产生到结束, 其中主要污染物依次出现的顺序为 NO , NO_2 , 烃, 醛, O_3 , 自由基, RC(O)O_2 , 二次污染物有 O_3 , 醛, PAN, 过氧化氢等。
- 13 含碳化合物的厌氧分解过程中, 在 产酸 细菌的作用下, 生成 有机酸、醇等 中间产物, 然后在 产氢菌、产乙酸菌及产甲烷细菌 的作用下, 生成 乙酸、甲酸、氢气和二氧化碳及甲烷。
- 14 盐基饱和度为 100% 的土壤, 其潜性酸度为 0。
- 15 丙酮酸在有氧条件下, 通过 辅酶 A 辅酶, 转化为 乙酰辅酶 A, 然后与 草酰乙

酸 反应生成 柠檬酸，进入 三羧酸 循环过程。

16 导致臭氧层耗损的典型物质有 NO_x , HO_x , ClO_x , CFCs 。

17 大气中的自由基有 HO , HO_2 , R , RO , RO_2 。

二 名词解释(每题 2 分, 共 18 分)

专属吸附: 专属吸附现象是用来解释吸附过程中表面电荷改变符号, 甚至使离子化合物吸附在同号电荷表面的现象, 它是指在吸附过程中, 除了化学键的作用, 尚有加强的憎水键和范德华力或氢键在起作用。

标化分配系数: 有机毒物在沉积物与水之间的分配比率用分配系数表示, 分配系数 (K_p) 表示为:

$K_p = c_s / c_w$, 式中: c_s 、 c_w 分别为有机毒物在沉积物中和水中的平衡浓度。分配系数与沉积物中有机碳的质量分数的比值称为标化分配系数。

β 氧化途径: 饱和脂肪酸与辅酶 A 结合, 形成脂酰辅酶 A, 羧基的 β 位上的碳原子经历脱氢-加羟-羧基化等氧化过程, 然后与辅酶 A 结合, 形成乙酰辅酶 A 和少两个碳原子的脂酰辅酶 A 的过程, 如下例:

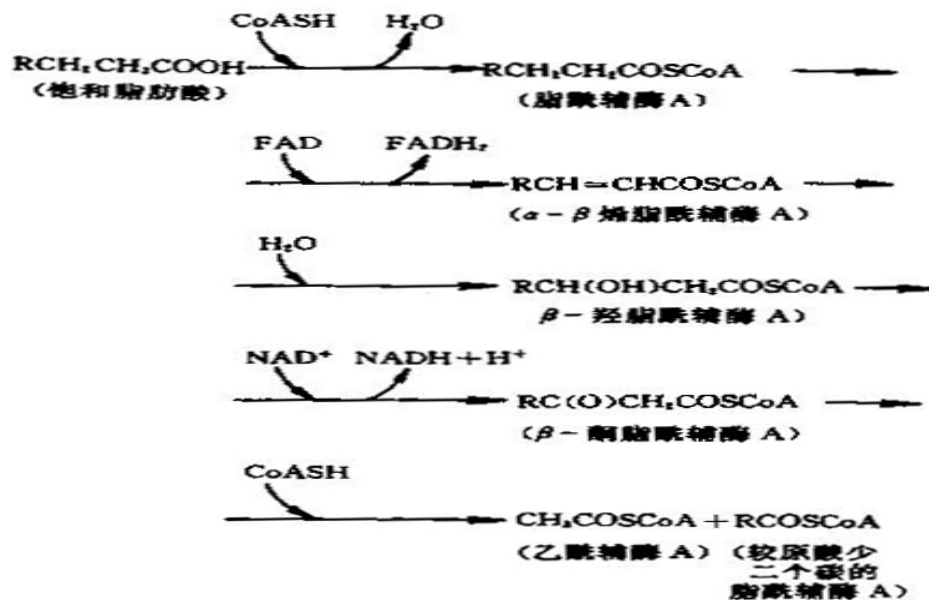


图 5-8 饱和脂肪酸 β -氧化途径简要图示

湿沉降: 大气中的酸性物质通过降水, 如雨、雪、冰雹等的作用下迁移到地面的过程, 也称酸性降水。最常见的就是酸雨。

土壤胶体的双电层: 一般来说是指土壤胶体颗粒的固有负电荷与其扩散分布在其周围的

反离子之间构成的电荷层。该电荷层分为紧密层(stern 层)和扩散层两部分;扩散层中的反离子与胶体颗粒之间的电性引力较小,因此大部分不随胶体颗粒的运动而运动。

生物浓缩系数(BCF):某种元素或难降解物质在机体中的浓度与机体周围环境中浓度的比值。

电中性原理:在所有溶液或其他体系中,阳离子所带正电荷与阴离子所带负电荷总量相等,代数和为 0,体系对外呈电中性。

质体流动:由水或土壤颗粒或两者共同作用引起的物质流动现象。

光量子产率:化学物种吸收光量子后,进行光化学反应的光子占吸收总光子数之比,称为光量子产率 Φ ; Φ =生成或破坏给定物种的摩尔数/体系吸收光子的摩尔数。

三 公式推导(每题 6 分,共 6 分)

推导水天然水体的电子活度 pE 与氧化还原电位的关系。(要有具体推导过程可得满分)

解:如果有一个氧化还原半反应: $Ox + ne = Red$

根据能斯特方程式,则上述反应可以写成:

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \lg \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right)$$

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \lg \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right) \quad \text{当反应达到平衡时, } E^0 = \frac{2.303RT}{nF} \lg \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right)$$

从理论上考虑下式成立:

$$K = \frac{[Red]}{[Ox][e]^n}$$

$$\text{即 } [e] = \left(\frac{[Red]}{[Ox]K} \right)^{1/n}$$

根据 pE 的定义: $pE = -\lg[e] = -\frac{1}{n} \{ \lg K - \lg([Red]/[Ox]) \}$

将 $E = \frac{2.303RT}{nF} \lg \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right)$ 变形后代入上式,即:

$$pE = \frac{EF}{2.303RT}$$

$$pE^0 = \frac{E^0F}{2.303RT}$$

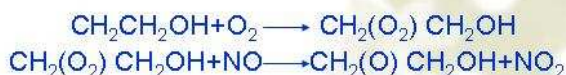
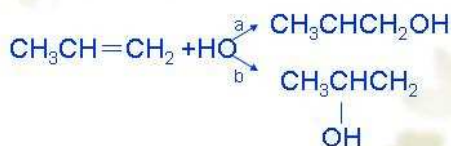
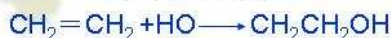
四 简答题(每题 5 分,共 15 分)

1 大气中丙烯与 $HO\bullet$ 、 O_3 的反应特征过程。(将加成、抽氢、二元自由基等特征表示出即可得满分)

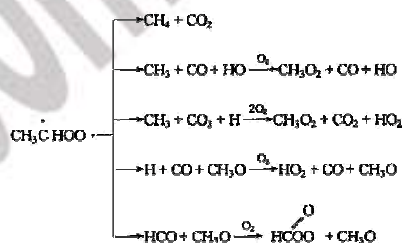
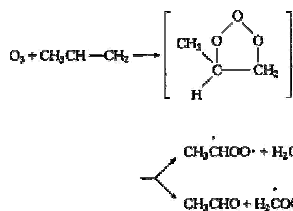
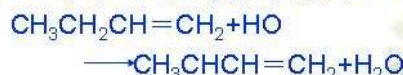
(2) 烯烃的反应

重点、难点

- 烯烃与HO重要发生加成反应：



烯烃还可与HO发生氢原子摘除反应，如：



2 简述汞的微生物转化过程中辅酶的作用。(图和文字描述有一种即可得满分)

微生物参与汞形态转化的主要途径是汞的甲基化作用。

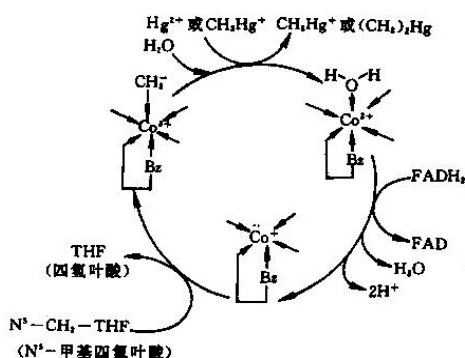


图 5-19 汞的生物甲基化途径

辅酶为甲基钴氨素，此辅酶把负甲基离子传递给汞离子形成甲基汞，本身变为水合钴氨素，后者由于其中的钴被辅酶 FADH₂ 还原，并失去水而转变为五个氮配位的一价钴氨素，最后，辅酶甲基四叶氢酸将正甲基离子转于五配位钴氨素，并从其一价钴上取得二个电子，以负甲基离子与之络合，完成甲基钴氨素的再生，使汞的甲基化能够顺利进行。

3 简述物质通过生物膜的方式。

膜孔滤过：直径小于膜孔的水溶性物质，可借助膜两侧静水压及渗透压静膜孔滤过。

被动扩散：脂溶性物质顺着浓度梯度扩散通过有类脂层屏障的生物膜，扩散速率服从菲克第一定律。

被动易化扩散：有些物质可在高浓度侧与膜上特异性蛋白质载体结合，通过生物膜，至低浓度侧解离出原物质，这一转运称为被动易化扩散。

主动运输：在需消耗一定的代谢能量下，一些物质可在低浓度侧与膜上高浓度特异性蛋白质载体结合，通过生物膜，至高浓度侧解离出原物质叫主动运输

胞吞和胞饮：少数物质与膜上某种蛋白质有特殊亲和力，当其与膜接触后，可改变这部分膜的表面张力，引起膜的外包或内陷而被包围进入膜内，固体物质的这一转运称为胞吞，而液体物质的这一转运称为胞饮。

五 计算题(每题 8 分, 共 16 分) (公式写对得 4 分数, 推导正确得 6 分)

1 计算含镉废水通入 H_2S 达到饱和并分别调整 pH 值为 4.0、9.0 时水中剩余镉离子的浓度比值。(已知 CdS 的溶度积为 7.9×10^{-27} , 饱和水溶液中 H_2S 浓度保持在 0.1 mol/L , H_2S 离解常数 $K_1=8.9 \times 10^{-8}$, $K_2=1.3 \times 10^{-15}$)

解: $H_2S = H^+ + HS^-$ (一级), $K_1=8.9 \times 10^{-8}$

$HS^- = H^+ + S^{2-}$ (二级), $K_2=1.3 \times 10^{-15}$

合并上面反应:

$H_2S = 2H^+ + S^{2-}$

所以,

$K_{1,2} = [H^+]^2 [S^{2-}] / [H_2S] = K_1 \cdot K_2 = 1.16 \times 10^{-23}$

$[S^{2-}] = K_{1,2} \cdot [H_2S] / [H^+]^2$

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

$K_{SP} = [Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}]$

$[Cd^{2+}] = K_{SP} / [S^{2-}] = K_{SP} / (K_{1,2} \cdot [H_2S] / [H^+]^2)$

pH 值为 4.0 时,

$[Cd^{2+}]_1 = K_{SP} / [S^{2-}] = K_{SP} / (K_{1,2} \cdot [H_2S] / 10^{-8})$

pH 值为 9.0 时,

$[Cd^{2+}]_2 = K_{SP} / [S^{2-}] = K_{SP} / (K_{1,2} \cdot [H_2S] / 10^{-18})$

$[Cd^{2+}]_1 / [Cd^{2+}]_2 = K_{SP} / (K_{1,2} \cdot [H_2S] / 10^{-8}) / K_{SP} / (K_{1,2} \cdot [H_2S] / 10^{-18}) = 10$

2 若有水 A, pH 为 7.5, 其碱度为 $5.38\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 水 B 的 pH 为 9.0, 碱度为 $0.70\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 若这两种水以 2:3 的体积比混合, 问混合后 pH 的表达式方程(有关 H^+ 的方程)。(pH 为 7.5 时: $\alpha_0 = 0.06626$ 、 $\alpha_1 = 0.9324$ 、 $\alpha_2 = 0.001383$ 、 $\alpha = 1.069$; pH 为 9.0 时: $\alpha_0 = 0.002142$ 、 $\alpha_1 = 0.9532$ 、 $\alpha_2 = 0.04470$ 、 $\alpha = 0.9592$)

解:

$$[\text{总碱度}] = C_T(\alpha_1 + \alpha_2) + K_w/[\text{H}^+] - [\text{H}^+]$$

$$C_T = [1/(\alpha_1 + 2\alpha_2)]\{[\text{总碱度}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}$$

$$\text{令 } \alpha = 1/(\alpha_1 + 2\alpha_2)$$

当 pH 值在 5-9 范围内, $[\text{总碱度}] \geq 1.0\text{mmol/L}$ 时, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 项可以忽略不计, C_T 值与总碱度之间存在简化关系:

$$C_T = \alpha [\text{总碱度}]$$

依据题意, 这两种水以 2:3 的体积比混合时, 总碱度和碳酸盐总量不变

$$[\text{总碱度}]_{\text{混合}} = (2[\text{总碱度}]_{\text{pH}=7.5} + 3[\text{总碱度}]_{\text{pH}=9.0})/5$$

$$C_{T\text{混合}} = (2C_{T\text{pH}=7.5} + 3C_{T\text{pH}=9.0})/5$$

计算出 $[\text{总碱度}]_{\text{混合}}$ 和 $C_{T\text{混合}}$

$$[\text{总碱度}]_{\text{混合}} = C_{T\text{混合}}(\alpha_{1\text{混合}} + \alpha_{2\text{混合}}) + K_w/[\text{H}^+]_{\text{混合}} - [\text{H}^+]_{\text{混合}}$$

将 $\alpha_{1\text{混合}}$ 和 $\alpha_{2\text{混合}}$ 用 H^+ 的方程表示, 即最终的表达式也就可以表示出来。

六 综合题(第 1 题 8 分, 第 2 题 7 分, 共 15 分) (概念清楚得 1/2 分数, 讨论一般得 3/4 分数, 讨论清楚得满分)

1 讨论水体颗粒的分配、吸附、絮凝作用的特征与区别。

分配作用: 水溶液中, 土壤有机质对有机化合物的溶解作用, 而且在溶质的整个溶解范围内, 吸附等温线都是线性的, 与表面吸附位无关, 只与有机化合物的溶解度相关, 因而放出的吸附热量小。

吸附作用: 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活于土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用, 其吸附等温线是非线性的, 并且存在着竞争吸附, 同时, 在吸附过程中往往要放出大量的热来补偿反应中熵的损失。

絮凝作用: 胶体颗粒的聚集叫凝聚或絮凝作用。主要涉及双电层的库仑作用力、多分子范德华力、水化膜阻力及空间位阻等作用。一般自然界颗粒聚集主要为异体絮凝作用, 作用方式和机制很复杂。

区别：相互作用对象不同，涉及环境化学机理不同，产生效果不同，即它们涉及的污染物的环境化学行为也有不同之处。（同学需要具体分析一下）

在目前的环境化学研究中，絮体也可以作为一种颗粒物而发生吸附或分配作用。

2 讨论 pc-pH 图、pc-pE 图、pE-pH 图的含义、画法以及区别。

pc-pH 图：描述水环境物质浓度随 pH 的变化，可以看出在不同 pH 值下水环境中物质的浓度情况；一般是针对某一在不同 pH 下可以互相转化的系列物质，列出每一种成分与 pH 值的关系式，然后按照这些方程式画图。在涉及沉淀反应时可以确定沉淀区域及其边界。

pc-pE 图：描述水环境物质浓度随 pE 的变化，可以看出在不同 pE 值下水环境中物质的浓度情况；一般是针对某一在不同 pE 下可以互相转化（发生氧化还原反应）的系列物质，列出每一种成分与 pE 值的关系式，然后按照这些方程式画图。

pE-pH 图：描述水环境中溶液的 pE 值随 pH 的变化，可以看出在不同 pH 值下溶液的 pE（即氧化还原状态）情况；一般是针对某一在不同 pE 下可以互相转化（发生氧化还原反应）的系列物质，保持总浓度一定，列出每一种成分的 pE 与 pH 值的关系式，然后按照这些方程式画图，就会出现不同氧化还原区域及其边界。

区别：参数关系不同，针对反应不同，含义不同，使用范围和限制条件不同。（同学需要具体分析一下）