

武汉大学

二〇〇九年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目及代码：冶金物理化学 808

适用专业：冶金物理化学、钢铁冶金、有色金属冶金

可使用的常用工具： 计算器，直尺，铅笔

答题内容写在答题纸上，写在试卷或草稿纸上一律无效，考完后试题随答题纸交回。

考试时间 **3** 小时，总分值 150 分。

准考证号码：_____
报考专业：_____
姓名：_____

题
写
要
不
内
线
封
密

一、(4×4+5×6=46 分) 简答题：

1. 某反应的吉布斯能 ΔG 越负，是否该反应速率越快？简述理由。

2. 已知： $A(l) + 2B(g) = AB_2(s) \quad \Delta G_1^\circ$ ； $[A] + 2B(g) = (AB_2) \quad \Delta G_2^\circ$ 。

问：什么条件下， $\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ$ 。

3. 高碱度熔渣中含有 CaO 与 SiO_2 ， CaO 与 SiO_2 分别在熔渣的分子理论与完全离子溶液模型中主要各以什么质点状态存在（假设不考虑组元之间形成的化合物）？

4. 反应 $A \rightarrow B$ 为 0 级反应，A 的初始浓度为 C_0 ，请推导反应过程中 A 的浓度 C_A 与反应时间 t 的关系式。

5. 利用固体电解质电池测定某钢液的氧含量，电池结构为：



请写出电极反应、电池反应。

6. 写出化学反应速率常数与反应温度的关系式，并定义式中各量。

7. 文献中对溶液中活度的相互作用系数 ϵ_B^K 的定义有下述两表达式，请证明它们等效。

$$\epsilon_B^K = \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} \Big|_{x_A \rightarrow 1} ; \quad \epsilon_B^K = \frac{\partial \ln f_B}{\partial x_B} \Big|_{x_A \rightarrow 1}$$

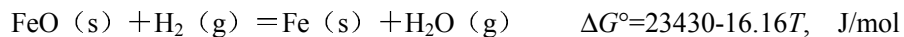
式中， γ_B 、 f_B 分别为溶质 B 以纯物质、质量 1% 溶液为标准态时的活度系数； x_A 、 x_B 分别为溶剂 A、溶质 B 的摩尔分数浓度。

8. 对于某分解反应： $A_2B(s) = 2A(s) + B(g)$ ，写出化合物 AB 的分解压 $p_{B(AB)}$ 与平衡常

数 K 的关系。若气氛中 B 的分压为 $p_{B(气)}$ ，则 AB 能进行分解的热力学条件是什么？

9. 氧势图中一些凝聚态氧化物的氧势线为何发生转折？ $2C_{(石)} + O_2 = 2CO$ 线为何倾斜向下？

二、(34分) 分析 H_2 气体还原 FeO 矿球, 其反应式为:



假设反应物致密, 而产物多孔, 还原反应前后体积基本不变。

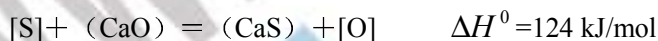
- 1) 该反应为直接还原反应, 还是间接还原反应?
- 2) 如何得到针对该反应的优势区示意图(气相组成与温度的关系)? 图中该反应的平衡曲线是倾斜向上还是倾斜向下?
- 3) 说明利用氧势图求上述还原反应开始温度的方法。
- 4) 若需分析该反应过程动力学, 一般用哪种动力学模型处理该过程较为合理? 请说明该动力学过程的主要组成环节。
- 5) 若该反应物矿球原始半径为 r_0 , 当铁矿石还原率为 R 时, 请写出相应的未还原矿球的半径 r 的计算式。
- 6) 如果利用上述模型得到的总速率积分式为:

$$\frac{C_0 - C_e}{\rho_O r_0} t = \frac{R}{3\beta} + \frac{r_0}{6D_e} [1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)] + \frac{K}{k_+(1+K)} [1 - (1-R)^{1/3}]$$

式中, C_0 、 C_e 分别为反应气体的初始浓度与平衡浓度, ρ_O 为矿球的氧摩尔密度, t 为矿球还原时间, β 为气体在气相边界层的扩散系数, D_e 为产物层内气体的有效扩散系数, k_+ 为正反应的速率常数, K 为可逆反应的平衡常数。请利用上式回答:

- ① 求矿球完全还原所需时间。
- ② 若界面化学反应为限制性环节, 速率式的形式如何?

三、(20分) 分析某高炉利用炉渣去硫, 已知渣铁间脱硫反应式为:

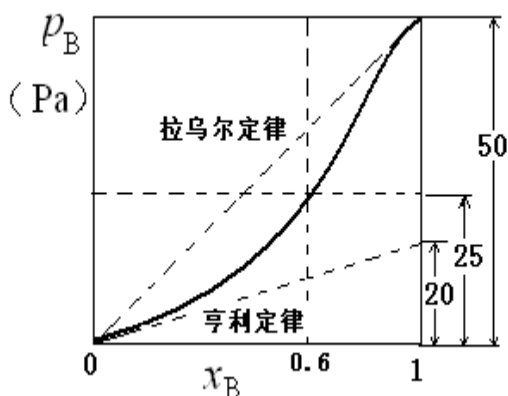


式中, $[S]$ 、 $[O]$ 以质量 1% 溶液为标准态, (CaO) 、 (CaS) 以纯物质为标准态。

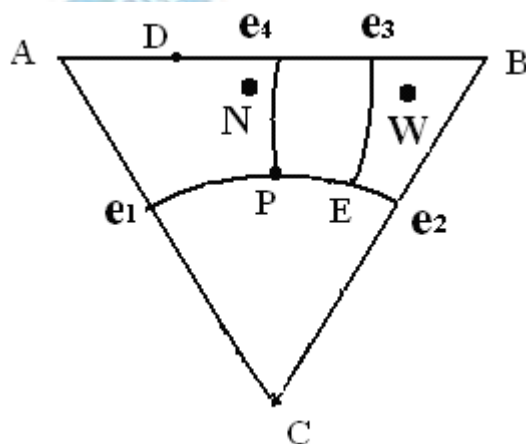
- 1) 将上述反应式改写成离子反应式。
- 2) 写出该反应平衡常数 K 的表达式。
- 3) 基于 K 的表达式, 写出硫在渣-铁间质量分配比 $L_S = w(s) / w[S]$ 的表达式。
- 4) 基于 L_S 的表达式, 简述促进炉渣脱硫的热力学条件。
- 5) 若需分析脱硫反应过程动力学, 一般用哪种动力学模型处理该过程较为合理? 请描述该过程的组成环节。
- 6) 若熔渣碱度一定时, 该反应速率在某一温度范围内受温度的影响不大, 而增加熔渣的搅拌强度可使反应速率显著增加, 则在该温度范围内哪一环节为控速环节?

四、(12分) A-B 二元系溶液中, 组分 B 的蒸气压 p_B 与摩尔分数浓度 x_B 的关系如下图所示。

分别以: (1) 纯物质; (2) 假想纯物质; (3) 质量 1% 溶液 为标准态, 计算 $x_B = 0.6$ 时组分 B 的活度和活度系数。已知 A、B 的摩尔质量相等。



(第四题图)

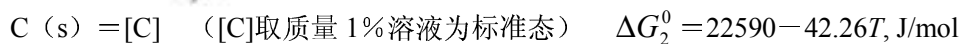
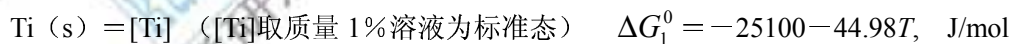


(第五题图)

五、(18分) 上图为具有一个二元不稳定化合物 D 的三元系相图, 看图回答问题:

- 1) 在答题册中重画出上述三元平面相图的草图, 请在草图上标出物质 A、D 的初晶区。
- 2) 在草图上标出浓度三角形中 Pe_4 , PE 线的温度下降方向, 分别写出液相在 Pe_4 、 Pe_1 两线上以及 P 点发生的相变反应式及其相变名称。
- 3) 图中物系点 N 的初晶物质、最终结晶产物各是什么? 液相消失于什么位置?
- 4) 画出图中物系点 W 的冷却曲线。

六、(20分) 在高炉内冶炼钛磁铁矿, 铁水温度为 1427°C , 求下述两种情况下达到平衡时铁水中 [Ti] 的活度 ([Ti] 取质量 1% 溶液为标准态): (1) 铁水中 [C] 饱和; (2) 铁水中 $w[\text{C}] = 3.0\%$;



活度的相互作用系数 $e_C^C = 0.14$, $e_C^{\text{Ti}} = 0$ 。(不考虑其它溶解元素对活度的影响)