

参考答案及评分标准

一、简答题：(4×4+5×6=46分)

1. ΔG 越负, 与该反应速率快慢无关。 ΔG 用于解决化学反应热力学的可能性、方向等问题。
2. [A]以纯 A (l)、(AB₂)以纯 AB₂ (s) 为标态。
3. 分子理论: CaO, SiO₂; 完全离子模型: Ca²⁺, O²⁻, SiO₄⁴⁻。
4. $-\frac{dc_A}{dt} = k$, 则 $c_A = -kt + c_0$
5. 电极反应: 正极: $1/3Cr_2O_3(s) + 2e = 2/3Cr(s) + O^{2-}$; 负极: $O^{2-} = [O] + 2e$
电池反应: $1/3Cr_2O_3(s) = 2/3Cr(s) + [O]$
6. $k = k_0 e^{-E_a/(RT)}$; k : 反应速率常数; E_a : 活化能, J/mol; k_0 : 指数前系数 (频率因子);
 R : 气体常数, 8.314J/(mol·K); T : 绝对温度, K。
7. 证明: $\gamma_B = \gamma_B^0 f_B$, 取对数后: $\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^0 + \ln f_B$, $\ln \gamma_B^0$ 为常数, 与 x_B 无关。因此, 上式对 x_B 求偏导后等效。
8. $K = p_{B(AB)}$; $p_{B(气)} < p_{B(AB)}$ 。
9. 凝聚态单质或氧化物发生相变; 反应后熵增大, 熵变为正, 而斜率为负。

二 (34分)、1) (3分) 直接还原; 2) (6分) $\Delta G^0 = -RT \ln K$, 而 $K = \frac{\varphi(H_2O)}{\varphi(H_2)}$, 且 $\varphi(H_2O) + \varphi(H_2) = 100$; 倾斜向下。3) (4分) 在氧势图中 FeO 氧势线与 H₂O (g) 氧势线的交点温度。4) (8分) 未反应核模型。H₂ 的外扩散; H₂ 内扩散; 界面反应; H₂O 的内扩散, H₂O 外扩散。5) (5分) $R = 1 - (r/r_0)^3$, 则 $r = r_0(1 - R)^{1/3}$ 。6) (8分) ①矿球完全还原: $R=1$, 代入上式, 即得完全还原时间:

$$\frac{C_0 - C_e}{\rho_0 r_0} t = \frac{1}{3\beta} + \frac{r_0}{6D_e} + \frac{K}{k_+(1+K)}, \text{ 即: } t = \frac{\rho_0 r_0}{C_0 - C_e} \left(\frac{1}{3\beta} + \frac{r_0}{6D_e} + \frac{K}{k_+(1+K)} \right)$$

②若界面化学反应为限制性环节, 其阻力最大, 而其它环节阻力可忽略。

$$\frac{C_0 - C_e}{\rho_0 r_0} t = \frac{K}{k_+(1+K)} [1 - (1 - R)^{1/3}]$$

三 (20分)、1) (2分) $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$ 。2) (2分) $K = \frac{a_{S^{2-}} a_O}{a_{O^{2-}} a_S} = \frac{\gamma_{S^{2-}} x_{S^{2-}} f_O w_O}{a_{O^{2-}} f_{[S]} M[S]}$ 。

3) (2分) $L_S = \frac{w(S)}{w[S]} = K \frac{a_{O^{2-}} f_{[S]}}{\gamma_{S^{2-}} w_O}$ (注: 平衡常数与分配比用分子式或活度表示均可)。

4) (3分) 高温、高碱度、低氧化性。5) (8分) 双膜理论。脱硫过程动力学组成环节: 反应物分别从渣、铁本体穿过相应边界层达到渣铁界面; 渣铁界面反应; 产物由渣铁界面穿过相应边界层分别进入渣、铁本体。6) (3分) (CaS) 或 (S²⁻) 的扩散。

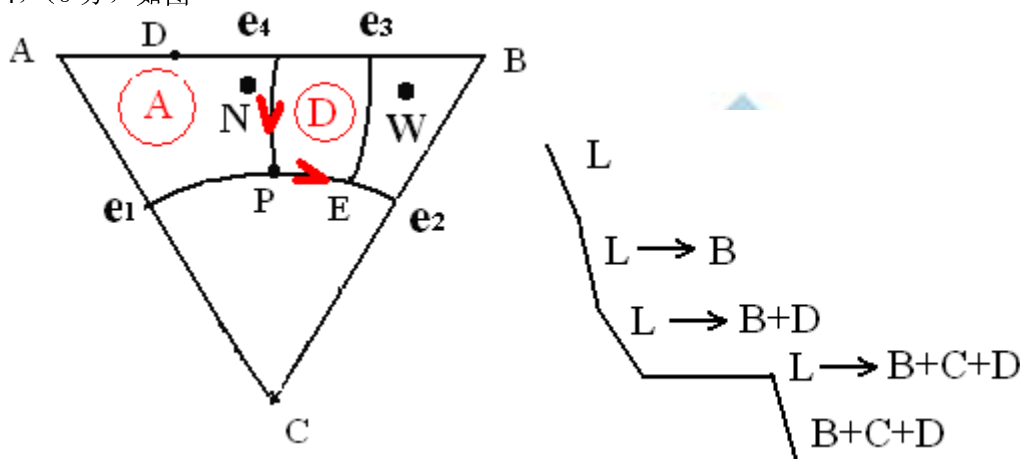
四、(12分) (1) $a_R = \frac{p}{p^*} = 25/50 = 0.5$ $y = \frac{a_R}{x} = 0.5/0.6 = 0.83$

(2) $a_H = \frac{p}{K_H} = 25/20 = 1.25$ $f' = \frac{a_H}{x} = 1.25/0.6 = 2.08$

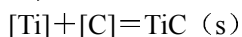
(3) 当 A、B 摩尔质量相等时, $w_B = 100x_B$, $K_\% = K_H / 100$

$$a_\% = \frac{p}{K_\%} = 25 \times 100 / 20 = 125 \quad f = \frac{a_\%}{w_B} = 125 / 60 = 2.08$$

五 (18 分)、1) (4 分) 如图。2) (8 分) 如图。Pe4: $L+A \rightarrow D$, 包晶反应; pe1: $L \rightarrow A+D$, 共晶反应; P: $L+A \rightarrow C+D$, 包晶反应。3) (3 分) 初晶: A; 结晶终点: E; 结晶产物: $C+D+B$ 。
 4) (3 分) 如图



六、(20 分) 铁液中存在下述平衡:



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln \frac{a_{TiC}}{a_{Ti} a_C} = \Delta_r G_m^0 - RT \ln a_{Ti} - RT \ln a_C$$

[Ti] 以质量 1% 溶液为标准态, 而 $TiC (s)$ 以纯固态为标准态。

$$\text{当反应达到平衡时, } \Delta_r G_m = 0, \text{ 即有 } \ln a_{Ti} = \frac{\Delta_r G_m^0 - RT \ln a_C}{RT}$$

(1) 铁水中 [C] 饱和, 此时 [C] 以纯 C (s) 为标准态, 则:

$$C(s) = [C] \quad \Delta G_3^0 = 0$$

$$\text{上述平衡反应的 } \Delta_r G_m^0 = \Delta_f G_m^0 - \Delta G_1^0 - \Delta G_3^0 = -159700 + 57.53T \quad \text{J/mol}$$

由于 [C] 饱和, $a_C = 1$

$$\ln a_{Ti} = \frac{\Delta_r G_m^0 - RT \ln a_C}{RT} = \frac{-159700 + 57.53 \times 1700}{8.314 \times 1700} = -4.38$$

$$\text{则 } a_{Ti} = 0.0125$$

(2) 铁水中 $w[C] = 3.0\%$, 此时 [C] 以质量 1% 溶液为标准态:

$$\text{上述平衡反应的 } \Delta_r G_m^0 = \Delta_f G_m^0 - \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -182290 + 99.79T \quad \text{J/mol}$$

$$a_C = f_C w_C, \lg f_C = e_C^C w_C + e_C^{Ti} w_{Ti} = 0.14 \times 3.0 = 0.42, f_C = 2.63, a_C = 2.63 \times 3.0 = 7.89$$

$$\ln a_{Ti} = \frac{\Delta_r G_m^0 - RT \ln a_C}{RT} = \frac{-182290 + 99.79 \times 1700 - 8.314 \times 1700 \times \ln 7.89}{8.314 \times 1700} = -2.96$$

$$\text{则 } a_{Ti} = 0.0518$$