

参考答案:

一、简答题: (6×8=48 分)

1. 改变:  $a_B$ ,  $\Delta G_B^0$ ,  $K$ ,  $\Delta G^0$ ; 不变:  $\mu_B$ ,  $\Delta G$ 。

2. 不是。  $\beta=D/\delta$ ;  $\beta$ : m/s;  $D$ : m<sup>2</sup>/s;  $\delta$ : m

3. 氧化物形成反应:  $\frac{2x}{y}M(s)+O_2=\frac{2}{y}M_xO_y(s)$ , 设其平衡氧分压为  $p_{O_2}$ , 则定义

$RT \ln p_{O_2}$  为氧化物的氧势。在一定温度下, 氧化物的氧势越小, 氧化物的稳定性越大。

4. 熔渣是由各种分子质点组成的理想溶液, 其基本要点:

- (1) 构成熔渣的基本质点是各种不带电的分子。包括: 简单氧化物分子, 复杂氧化物分子, 硫化物、氟化物分子等。
- (2) 简单氧化物与其相应的复合氧化物分子之间存在热力学平衡。
- (3) 由于熔渣为理想溶液, 自由氧化物的浓度等于其活度。
- (4) 只有简单(自由)氧化物分子可参与化学反应, 而复合氧化物分子则没有这种能力。

5.  $[C]+[O]=CO$  平衡常数  $K=\frac{p_{CO}}{w[C]w[O]}$ 。一定温度下  $K$  为常数, 真空处理  $p_{CO}$  减小,

使碳氧平衡右移,  $w[C]$ 、 $w[O]$  降低, 从而增强碳脱氧能力。

6. 铁水中含有 C、Si 等元素, 还原性强, 渣中 (FeO) 含量很低; 且铁水中 C、Si、P 能提高硫的活度系数  $f_S$ , 增强硫的活动能力, 有利脱硫反应。转炉内 C、Si、P 含量低, 渣中 (FeO) 含量高, 氧化性强, 不利硫的脱除。

7.  $[C]+(Fe^{2+})+(O^{2-})=CO+[Fe]$ ;  $2[P]+5(Fe^{2+})+8(O^{2-})=2(PO_4^{3-})+5[Fe]$

8. 正极:  $MoO_2(s)+4e=Mo(s)+2O^{2-}$ ; 负极:  $2O^{2-}=2[O]+4e$ ;

电池反应:  $MoO_2(s)=Mo(s)+2[O]$

二、(30 分) 1.  $K=\frac{a_{Fe}a_{MnO}}{a_{Mn}a_{FeO}}=\frac{\gamma_{MnO}x_{MnO}}{f_{Mn}w[Mn]\gamma_{FeO}x_{FeO}}$  (标准态)

2.  $L'_{Mn}=\frac{x_{MnO}}{w[Mn]}=\frac{f_{Mn}}{\gamma_{MnO}}a_{FeO}K$

3. 低温、强氧化性、低碱度、(增大  $f_{Mn}$ )

4. 双膜理论: 铁液中 [Mn] 在边界层内向铁渣界面扩散; 渣本体中 (FeO) 在渣液侧边界层内向渣铁界面扩散; 界面化学反应; 界面反应产物 (MnO) 向渣本体扩散; 界面反应产物 Fe 向铁液本体中扩散。

5. (6 分) 若铁液中锰的扩散为限制环节, 则其阻力  $1/k_{Mn}$  很大, 或  $k_{Mn}$  很小, 即

$\frac{k_{Mn}}{k_{MnO}} \ll L_{Mn}$ , 简化上式, 可有

$$-\frac{dw[Mn]}{dt} = k_{Mn} \left\{ w[Mn] - \frac{w(MnO)}{L_{Mn}} \right\}$$

又有  $L_{Mn}$  很大, 则  $w[Mn] \gg \frac{w(MnO)}{L_{Mn}}$ , 进一步简化

$$-\frac{dw[Mn]}{dt} = k_{Mn} w[Mn]$$

积分上式:  $\ln \frac{w[Mn]}{w[Mn]^0} = -k_{Mn} t$  即为所求。

式中,  $w[Mn]^0$  为钢液中 Mn 的初始质量分数。

三、(24 分) 1. ①  $3Fe_2O_3(s) + CO = 2Fe_3O_4(s) + CO_2$ ;

②  $Fe_3O_4(s) + CO = 3FeO(s) + CO_2$ ;

③  $FeO(s) + CO = Fe(s) + CO_2$ ;

④  $1/4 Fe_3O_4(s) + CO = 3/4 Fe(s) + CO_2$

自由度  $f = 0$

2. 间接还原反应:  $r = r_0(1 - R)^{1/3}$

3. 这与各线所代表的反应是吸热反应还是放热反应有关。吸热反应倾斜向下, 而放热反应倾斜向上。

4.  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  (即反应①) 最易进行, 其所需还原剂 CO 浓度最低;  $FeO \rightarrow Fe$  (即反应③) 最难进行, 其所需还原剂 CO 浓度最高。

5. (1)  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ ; (2)  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ;  
(3)  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ; (4) 无变化

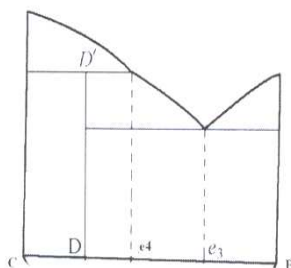
四、(18 分) 1. D 为不稳定化合物。

$Pe_4$ 、 $PE$ 、 $e_3e_4$  线温度下降方向分别为:  $P \leftarrow e_4$ ;  $P \rightarrow E$ ;  $e_3 \leftarrow e_4$ 。

2.  $PE$ : 共晶反应,  $L \rightarrow A + D$ ;  $P$  点: 4 相转熔 (包晶) 反应,  $L + C \rightarrow A + D$ ;

$E$  点: 共晶反应,  $L \rightarrow A + B + D$

3.



4. 初晶物质为 C, 最终结晶产物  $C + A + D$ , 液相消失于 P 点。

五、(12 分) 为比较元素的脱氧能力, 需将上述反应中 [O] 折算成 1mol。如下:

$$(1) \frac{1}{2}[\text{Si}] + [\text{O}] = \frac{1}{2}\text{SiO}_2(\text{s}) \quad \Delta G_1^0 = -290935 + 110.875T = -83266\text{J/mol}$$

$$(2) [\text{Mn}] + [\text{O}] = \text{MnO}(\text{s}) \quad \Delta G_2^0 = -295100 + 129.83T = -51928\text{J/mol}$$

$$(3) [\text{Ca}] + [\text{O}] = \text{CaO}(\text{s}) \quad \Delta G_3^0 = -747250 + 141.84T = -481584\text{J/mol}$$

$$(4) \frac{2}{3}[\text{Al}] + [\text{O}] = \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad \Delta G_4^0 = -408943 + 130.12T = -165228\text{J/mol}$$

$$\text{由于: } \Delta G_3^0 < \Delta G_4^0 < \Delta G_1^0 < \Delta G_2^0$$

则各元素脱氧能力强弱顺序:  $[\text{Ca}] > [\text{Al}] > [\text{Si}] > [\text{Mn}]$

六、(18 分)  $(\text{SiO}_2)$  以纯固态  $\text{SiO}_2$  为标准态,  $[\text{C}]$  以纯固态  $\text{C}$  为标准态,  $[\text{Si}]$  以质量 1% 溶液为标准态, 则

$$\text{SiO}_2(\text{s}) = (\text{SiO}_2) \quad \Delta G_3^0 = 0$$

$$\text{C}(\text{s}) = [\text{C}] \quad \Delta G_4^0 = 0$$

而

$$(\text{SiO}_2) + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\text{CO}$$

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0 - \Delta G_4^0 = 586050 - 386.79T \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Si}} p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{C}}^2}$$

式中,  $a_{\text{SiO}_2} = 0.01$ ,  $p_{\text{CO}} = 1$ , 碳饱和时  $a_{\text{C}} = 1$ 。

下面求  $a_{\text{Si}}$ :

$$\lg f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} w[\text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{C}} w[\text{C}]$$

$$= 0.11 \times 0.4 + 0.18 \times 4.5 = 0.854$$

$$f_{\text{Si}} = 7.145$$

$$a_{\text{Si}} = f_{\text{Si}} w[\text{Si}] = 7.145 \times 0.4 = 2.858$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Si}} p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{C}}^2} \\ &= 586050 - 386.79T + 8.314T \ln (2.858/0.01) \\ &= 586050 - 339.77T \end{aligned}$$

令  $\Delta G \leq 0$ , 可求  $\text{SiO}_2$  被碳还原的开始还原温度

$$586050 - 339.77T \leq 0$$

$$T \geq 1725 \text{ K}$$