

## 2002材料化学试题

试题二（10分）采用固体电解质法测 $\text{MoO}_2$ 的标准生成自由能，可以用下面电池反应

$\text{Mo} + \text{MoO}_2 \mid (\text{ZrO})_{0.85}(\text{CaO})_{0.15} \mid \text{NiO} + \text{Ni}$  当温度为1173K时 测得 $E = 284.7\text{mV}$ ，已知： $\text{NiO}$ 的标准自由能为  $-234300 + 84.94T$  ( $\text{J/mol}$ )。a) 请设计测试装置的示意图，b) 计算1173K时 $\text{MoO}_2$ 的标准生成自由能 ( $F=96490$ )  $-379000\text{J/mol}$ ，c) 简述测试原理。 → 大题33

试题三（10分）在Ar气氛及1600℃下氧化铝的表面张力为 $0.9\text{J/m}^2$ ，液态铁的表面张力为 $1.72\text{J/m}^2$ ，两相润湿角为 $144.48^\circ$  1) 氧化铝是否可以自发分散到液态铁中，2) 利用向钢水中吹氩气可以脱氧化铝超细夹杂物的原理是什么，3) 如果在此条件下将1000个粒径为 $10\mu\text{m}$ 的氧化铝球分散入液态铁中至少要对体系做多少功。 → 附录二， 大题25

试题四（5分）请叙述在利用化学气相反应法制备材料时，气相分压对材料形态的影响。

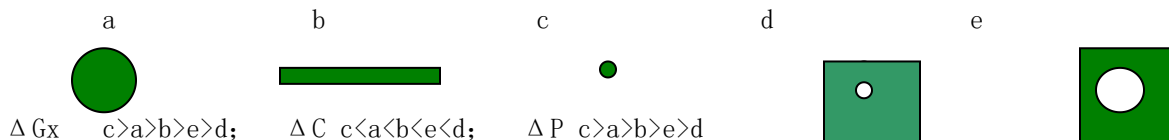
高过饱和度时的产物为粉体；低过饱和度时为薄膜、晶须、结晶（记得画图）

试题五（5分）请说明利用氧化钛陶瓷制备高温气体传感器（测气体氧分压）的原理和主要反应。 → 附录一

试题六（5分）分别说明扩散与传质的区别，扩散系数和传质系数的单位，扩散和传质的驱动力。

扩散是分子或原子的微观扩散行为，传质是包括宏观流动和微观扩散行为的物质迁移

八、（5分）请标出以下几种状态的固相表面的过剩自由能、表面蒸气压和表面下空位浓度的大小顺序。



试题八（5分）从热力学角度说明粉体可以烧结成块体的条件，或驱动力。 → 大题29

试题九（5分）简述采用湿化学法掺杂氧化铈的氧化锆陶瓷粉体的制备工艺。 → 附录三

沉淀法是在羧基氯化锆等水溶性锆盐与稳定剂盐的混合水溶液中加入氨水等碱性类物质，以获得氢氧化物共沉淀的方法。将共沉淀物

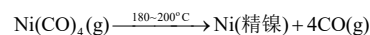
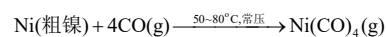
试题十（5分）试解释可以使溶胶稳定悬浮和聚沉的主要原理。 → 胶体的稳定性

当粒子相距较大时，主要为吸力，总势能为负值；当靠近到一定距离，双电层重叠，排斥力起主要作用，势能升高。要使粒子聚结必须克服这个势垒。一般说，扩散双电层越厚斥力越大胶体越稳定。增加电解质浓度、增加离子化合价、降低介电常数、升高温度都能影响其稳定性。

试题十一（5分）1) 什么叫化学迁移反应，2) 分别写出制备高纯铁和镍的主要反应与工艺流程。

在一定条件下使不纯金属与一种物质反应，生成气态或者挥发性的化合物，与不纯物质分离，此挥发

性金属化合物在另一条件下分解出纯金属与原来的反应物质，后者可以再循环使用。（ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ）



试题十二（5分）实验发现：将氧化锆加入到氧化钇中去，a) 随氧化锆的加入量增加

材料密度增加，b) 随氧化锆的加入量增加材料密度减小，根据实验现象请分别写一个合理的缺陷反应方程式。 → 大题11

试题十三（5分）请简述导出以下两个固相反应动力学方程式时的物理模型及所适用的反应条件。 → 大题10

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{x} \quad \text{和} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{KR}{x(R-x)}$$

1) 杨德尔方程 设化学反应速度  $\gg$  扩散速度，以平板模式接触反应和扩散，且为稳态扩散

2) 金斯特林格 假设产物与反应物的密度相等，颗粒粒径R不变，但实际产物与反应物的密度肯定不同，故R总要变化。

试题十四（5分）解释：在不锈钢冶炼时，钢水与炉渣间存在如下

反应平衡，当平衡常数一定时，如何才能使得钢水中的C浓度降

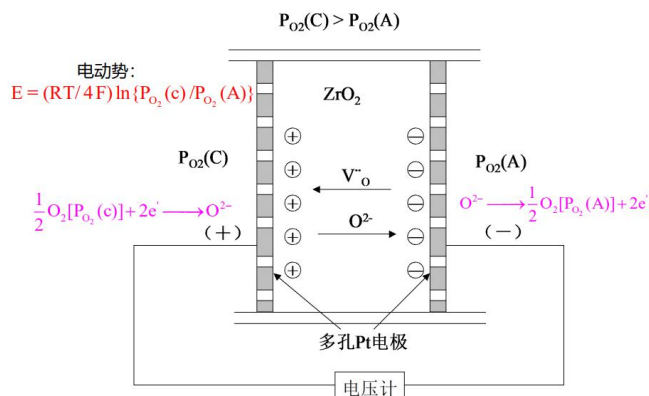
低，而Cr浓度升高。 $\frac{4}{3}[\text{Cr}] + 2\text{CO} = \frac{2}{3}(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 2[\text{C}]$ ，式中  $[\text{Cr}]$

和 $[\text{C}]$ 表示溶入钢水中的元素， $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 表示溶入炉渣中。

加 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 进入

附：1) 氧分压传感器原理

能斯特方程： $E = E^\ominus - RT/zF \ln J$ ，其中J是反应的活度积，z是反应转移的电子



数，对于浓差电池 $E^{\circ}=0$

2) 钢脱Al2O3的方法:

吹氩搅拌是钢包炉重要的精炼手段之一，钢包吹氩条件下，钢中固相夹杂物的去除主要依靠小气泡的浮选作用，即夹杂物与小气泡碰撞并粘附在气泡壁上，然后随气泡上浮而去除。夹杂物被气泡俘获的概率  $P$  等于夹杂物与气泡碰撞的概率  $PC$  和碰撞发生后夹杂物吸附于气泡上的概率  $PA$  的乘积。国外一项研究表明，当固体颗粒与溶液的接触角大于90度时，几乎所有到达气泡表面的颗粒都能粘附在气泡上，而且与接触角大小无关。当接触角小于90度时，粘附率随接触角减少而锐减。Al2O3与SiO2和钢液的接触角分别为144度和115度，表明它们不被钢液润湿。因此，很容易粘附在钢中的气泡上。因而钢中夹杂物的去除效率主要决定于它们与气泡的碰撞概率，且大颗粒夹杂与气泡碰撞的概率远大于小颗粒与气泡的碰撞概率。另外，夹杂物被气泡俘获的概率还决定于吹入钢液中的气泡数量和尺寸。吹入的气泡数量越多，尺寸越小，夹杂物去除的数量也就越多。

3) Y稳定陶瓷的化学沉淀法制备

#### 4) 胶体的稳定性

(1) **溶胶的动力稳定性** 胶粒因颗粒很小，布朗运动较强，能克服重力影响不下沉而保持均匀分散。这种性质称为溶胶的动力稳定性。分散度越大，颗粒越小，布朗运动越剧烈，扩散能力越强，分散介质的粘度越大，胶粒与分散介质的密度差越小，动力稳定性就越大。

(2) **胶粒带电的稳定作用** 胶粒必须带有一定的电荷才具有足够的静电排斥力，而胶粒的带电量与 $\zeta$ 电势的绝对值成正比。因此，胶粒具有一定的 $\zeta$ 电势是胶粒稳定的主要原因。

(3) **溶剂化的稳定作用** 物质和溶剂之间所起的化合作用称为溶剂化，溶剂若为水，则称水化。水化层具有定向排列结构，当胶粒接近时，水化层被挤压变形，使水化层具有弹性，这成了胶粒接近时的机械阻力，防止了溶胶的聚沉。

8.4.2 溶胶的聚沉 溶胶中的分散相颗粒相互聚结而变大，以至最后发生沉降的现象称为聚沉。一般 $\zeta$ 电势的绝对值大于0.03伏时，溶胶是稳定的。造成溶胶聚沉的因素很多，如浓度、温度、光的作用、搅拌、外加电解质、胶体相互作用和高分子化合物的作用等，其中尤以外加电解质和胶体相互作用最为重要。

(1) **电解质的作用** 由实验得知，不断向胶体溶液中加入电解质，胶粒的 $\zeta$ 电势的绝对值不断下降；当 $\zeta$ 电势的绝对值小至某一数值时，溶胶开始聚沉。 $\zeta$ 电势的绝对值越小，聚沉速度越快； $\zeta$ 电势的绝对值等于0，即等电态时，聚沉速度达到最大。在电解质的作用下，溶胶开始聚沉的电动电势称临界电势。多数溶胶的临界电势在 $\pm(25\sim30)$  mV之间。

所有电解质达到某一浓度时，都能使溶胶聚沉。引起溶胶明显聚沉所需电解质的最小浓度，称为该电解质的聚沉值。而聚沉值的倒数定义为聚沉能力。电解质的聚沉能力一般有如下规律：

1) 电解质中能使溶胶聚沉的离子是与胶粒电荷相反的异电离子，随着异电离子价数的增高，聚沉能力迅速增加。这就是舒尔采-哈迪价数规则。但是价数规则不适用的例子也很多，如 $H^+$ 虽为一价，却有很高的聚沉能力；又如有机化合物离子不论价数如何，其聚沉能力都很强，如上表。

2) 相同价数离子的聚沉能力不同  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ ； $Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  (感胶离子序)。

**胶体的相互作用：**将带相反电荷的溶胶互相混合，也会发生聚沉。明矾 $[KAl(SO_4)_3 \cdot 12H_2O]$ 在水中形成 $Al(OH)_3$ 正溶胶与水中微粒一起沉淀就是一例。然而与电解质的聚沉作用不同之处在于两种溶胶用量应恰能使其所带的总电量相同时，才会完全聚沉，否则可能不完全聚沉，甚至不聚沉。

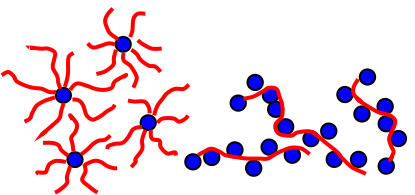
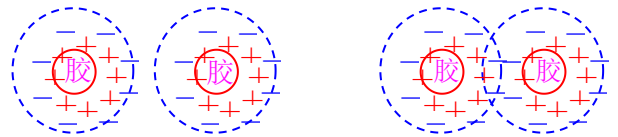
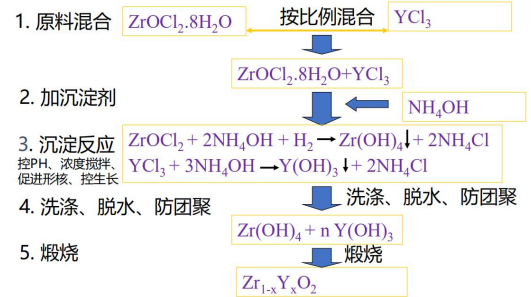
(1) **高分子化合物对溶胶的作用**

在溶胶中加入少量的高分子化合物，有时会降低溶胶的稳定性，甚至发生聚沉，这种现象称为敏化作用。产生这种现象的原因可能是由于高分子化合物数量少，无法将胶体颗粒完全覆盖，胶粒附着在分子化合物上，附着多了，质量变大而引起聚沉，如图。

但加入较多的高分子化合物后，高分子化合物被吸附在胶粒的表面，包围着胶粒，使胶粒对分散介质的亲和力增加，从而增加了溶胶的稳定性。这种现象称为高分子化合物对溶胶的保护作用。

(2) **溶胶浓度的影响**溶胶浓度增大时，则因布朗运动的作用，使胶团互相碰撞的次数增加，聚集成大颗粒机会增多，溶胶的稳定性降低，因而将加速溶胶的聚沉。

#### 钇稳定氧化锆陶瓷的化学沉淀法制备



保护作用

敏化作用

三(10分) 用0.2molYF<sub>3</sub>加入到CaF<sub>2</sub>中形成固溶体, 试验测出该固溶体的晶胞参数a<sub>0</sub>为0.55nm, 密度ρ=3.64g/cm<sup>3</sup>, 请写出该固溶体的缺陷反应。Y=88.90, Ca=40.08, F=19.00, CaF<sub>2</sub>为萤石结构。→[大题36](#)

四 (5分) 写出下列物质掺杂过程中的缺陷反应 →[大题2](#)

1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂于MgO中 2) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂于ZrO<sub>2</sub>中 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂于TiO<sub>2</sub>中 4) UO<sub>2</sub>掺杂于Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中 5) 问在MgO晶体中掺杂10<sup>-9</sup>氧化铝杂质的情况下, 当温度为多高时本征缺陷浓度大于由杂质引起的缺陷浓度。已知: MgO中的肖特基缺陷的生成能为 9.612×10<sup>-19</sup>J, k=1.38×10<sup>-23</sup>。

五 (5分) 请说明利用二氧化钛制备测量燃气炉中燃烧状况传感器的原理。

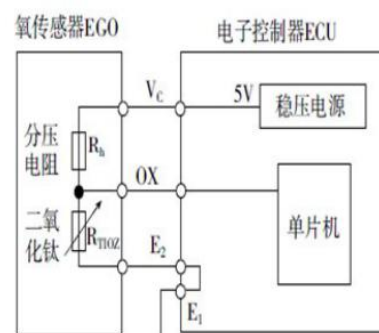
二氧化钛属于N型半导体材料, 其电阻值随氧离子浓度(外界氧气浓度)的变化而变化, 而废气中的氧气含量直接决定了燃烧过程的充分与否; 此时的二氧化钛传感器在电路中相当于一个可变电阻, 采用下面的接线方法, 氧传感器上的分压即可反应燃烧的充分与否(燃烧充分, 则原氧气过量, TiO<sub>2</sub>电阻低, 信号电压小; 反之则大)

六 (5分) 写出滴度的定义和三种表达式, 说明传质与扩散的区别是什么? →[大题35](#)

扩散是分子或原子的微观扩散行为, 传质是包括宏观流动和微观扩散行为的物质迁移。

扩散过程的推动力为体系中存在的化学位梯度, 传质过程的推动力为浓度差。

七 (10分) 已知一个双层膜的厚度为L, 双层膜中的扩散系数分别为D<sub>1</sub>和D<sub>2</sub>, 如果在膜的一个表面(x=0)处的扩散组元的浓度为C<sub>0</sub>, 双层膜界面处的扩散组元浓度为C<sub>c</sub>, 膜的另一个表面(x=L)处的扩散组元浓度为C<sub>L</sub>, C<sub>0</sub>>C<sub>c</sub>>C<sub>L</sub>, 请证: 扩散通量表达式为:  $J = \frac{D_1(C_0 - C_c) + D_2(C_c - C_L)}{L}$  →[大题37](#)

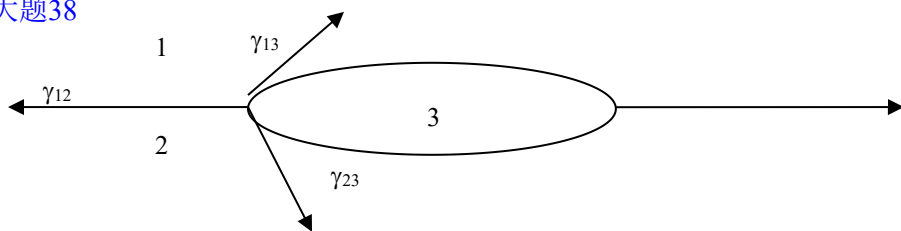


八 (10分) 已知, 某一固相反应速度可由下式表述:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kR}{x(R-x)}$$

式中x、R、k分别为反应产物层厚度、固相颗粒原始半径、反应速度常数。假设反应率为α=(反应物原始总量-t时刻反应物总量)/反应物原始总量。试求: 分别经过多少时间后, 反应率达到0.5和1。→[大题16](#)

九 (10分) 下图所示分别为1、2、3相物质, γ<sub>12</sub>、γ<sub>23</sub>和γ<sub>13</sub>分别为1和2, 2和3以及1和3相物质的界面自由能。请问什么条件下: 1) 3相在1和2相之间界面铺展成薄膜, 2) 3相在1相中稳定分散, 3) 3相在2相中稳定分散。→[大题38](#)



十 (5分) 举例说明什么是局域能级? 局域能级对光吸收的影响。→[大题3](#)

十二、(15分) 解释: A)为什么氯化法制备金属钛时要添加碳? B)什么叫湿化学法? C)为什么采用氯化钠做氯化剂时必须采用SO<sub>3</sub>气氛?

A) 作还原剂,  $\text{TiO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{TiCl}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$   $\Delta G^\theta = 22050 - 6.9T(\text{kcal/mol})$ , 可见常温下 $\Delta G^\theta$ 为正且值很大, 说明常温下此反应很难

发生。  $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$ , 此反应的摩尔标准吉布斯自由能变 $\Delta G^\theta = -5750 - 26.95T(\text{kcal/mol})$ , 总为负值, 说明在任何温度下都可反应。(但在室温下反应很慢)

B) 有液相参加的、通过化学反应来制备材料的方法统称为湿化学法, 如化学液相沉积(CBD)、电化学沉积(电镀)、溶胶凝胶等; 氯化钠里氯是负一价, 氯气的氯是零价, 化合价升高, 是还原剂, 必须加氧化剂才能产生氯气

C) NaCl是一种稳定的化合物, 不能从别的化合物中夺走氧原子, 给出Cl<sub>2</sub>; SO<sub>3</sub>存在时由于形成Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的自由能为很大的负值(即降低了反应自由能), 可以夺走其他氧化物中的氧, 用做氯化剂; 此外, NaCl便宜且安全, 故是一种理想的固态氯源。

一. 1) 亲水胶体和疏水胶体哪儿更稳定? 为什么?

亲水胶体主要靠其强的溶剂化作用与胶粒的水化层。由于胶粒周围的水化层阻碍了粒子的相互聚结, 水化层越厚, 稳定性越大。因此, 凡能破坏胶粒水化层的因素, 均能引起亲水胶体的不稳定。若在亲水胶体中加入大量电解质, 由于电解质离子本身具强烈的水化性质, 加入后, 脱掉了胶粒的水化层, 也必引起凝集与沉淀。此作用称为盐析。

疏水胶粒只有在构成吸附层的吸附离子和部分异性离子存在时才能带电而具一定程度稳定性。若将疏液胶体(一般指溶胶)中少量电解质用透析法除去, 胶粒失去电荷, 胶体就产生凝集而沉淀。

2) 下列情况对胶体扩散速率的影响: a) 增加颗粒尺寸 b) 升高温度 c) 增加体系的粘度

3) 纳米颗粒为什么易团聚?

表面能, 比表面积大带来的过多的表面能, 粒子在表面张力的作用下倾向于能量低的较小比表面状态, 团聚的发生也是自发的。

4) 纳米粉体为什么易氧化?

金属的表面积增大了, 反应速率更大了, 还原性更强了

答: 1) PPT 2) PPT 上的公式 3) 略 4) 略

二. (给出了生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  的反应, 又写了  $G$  的表达式)  $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Mg} + 1/2\text{O}_2 = \text{MgO}$

1273K 时自由能变分别 -303825.97 kcal/mol 和 -112295.79 kcal/mol, 前者比后者更负, 但镁可以置换氧化铝, 解释这是为什么?

答:  $1\text{mol O}_2$  (计算得  $3\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 3\text{MgO}$  的自由能变为:  $303825.97 - 3 \times 112295.79 \text{ kcal/mol} = -33061.4 \text{ kcal/mol} < 0$ )

三. 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂于  $\text{MgO}$  中 (分别写出置换型缺陷反应式和固溶式)。

2)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂于  $\text{ZrO}_2$  中 (分别写出置换型和阳离子间隙型缺陷反应式和固溶式)。

3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂于  $\text{TiO}_2$  中 (写出置换型缺陷反应式和固溶式)。

4)  $\text{UO}_2$  掺杂于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中 (写出置换型缺陷反应式和固溶式)。

5) 如果增加环境的氧气分压,  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  和  $\text{TiO}_{2-x}$  的密度将发生怎样变化, 为什么。

答:  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  下降,  $\text{TiO}_{2-x}$  上升

四. 表面张力与温度的关系? 为什么临界温度时表面张力为零? → 大题 44

五. 将一钢球放入压力为  $P_{\text{N}_2}$ , 温度为  $T$  的氮气炉中进行渗氮处理, 当将钢球放入炉内初期, 钢球内氮浓度为径向距离及时间的函数, 试建立氮浓度与径向距离及时间的关系式。

$$pV = nRT, \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}, \rho_s = \frac{n \cdot M}{V}$$

答: 压力与浓度的关系表示为:

又知, 渗氮属于一端不受扩散影响的扩散体, 浓度与时间和径向距离的关系为:

$$\rho(x, t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad \rho_0 = 0 \quad \text{上式可化为:} \quad \rho(x, t) = \rho_s \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

六. 在  $\text{Ar}$  气氛及  $1600^\circ\text{C}$  下氧化铝的表面张力为  $0.9 \text{ J/m}^2$ , 液态铁的表面张力为  $1.72 \text{ J/m}^2$ , 两相界面张力为  $2.3 \text{ J/m}^2$ 。试问在此条件下氧化铝是否被铁润湿。

答:  $144.48^\circ$

七. 求  $1600^\circ\text{C}$  时  $\text{Fe}$  蒸汽在  $\text{Ar}$  中,  $1 \text{ atm}$ 。数据 PPT 中的。多孔材料曲折度为 4, 孔隙率为 0.5。求有效扩散系数。当介孔直径为 80 埃时呢?

答: 扩散中有原答案; 考虑介孔直径时在普物推导过, 本课程中在传质那章有, 6.5 中有。

十一. 请叙述在化学气相反应法制备材料时, 气相分压对材料形态的影响。

答: 低饱和蒸汽压时生成薄膜, 略高时可生成晶须, 高分压时可以生成块体材料。

把课件上那个过饱和度的关系式写上, 分析一下气相的成分。



六、(10 分)有以下二相间反应:  $A(\text{in}\alpha\text{phase})+B^2+(\text{in}\beta\text{phase})=B(\text{in}\alpha\text{phase})+A^2+(\text{in}\beta\text{phase})$

如果假定  $C^\alpha, C^\beta$  分别表示  $\alpha$  和  $\beta$  相中有关组元的浓度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $C^\alpha_i, C^\beta_i$  分别表示界面  $\alpha$  的  $\beta$  相侧有关组元的浓度,  $k^\alpha, k^\beta$  分别表示  $\alpha$  和  $\beta$  相中有关组元传质系数。A ( $\text{cm}^2$ ) 为反应界面。物质移动速度为  $n$  ( $\text{mol}/\text{sec}$ )。m 为界面反应平衡常数。试证明:

1) 当总反应过程为  $A(\text{in}\alpha\text{phase})$  与  $A^2+(\text{in}\beta\text{phase})$  同时扩散控速时: 总反应速度为

$$n/A = [C^\alpha A - C^\beta A / (m \cdot C^\beta B)] / [1/k^\alpha A + 1/(m \cdot k^\beta A \cdot C^\beta B)]$$

2) 当总反应过程为  $A(\text{in}\alpha\text{phase})$  扩散控速时: 总反应速度为

$$n/A = k^\alpha A [C^\alpha A - C^\beta A / (m \cdot C^\beta B)]$$

3) 当总反应过程为  $A^2+(\text{in}\beta\text{phase})$  扩散控速时: 总反应速度为

$$n/A = k^\beta A [m \cdot C^\alpha A \cdot C^\beta B - C^\beta A]$$

式中:  $m = C^\beta A_i / (C^\alpha A_i \cdot C^\beta B_i)$  下标 i 表示界面。 → 大题 28

八、(5 分)什么是粉体烧结成块体驱动力, 晶粒长大的驱动力。

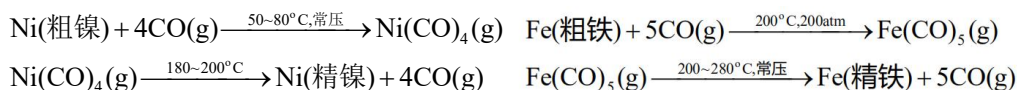
粉体长大: 烧结过程的推动力为体系界面自由能与粉体的表面自由能的差值, 晶粒长大的推动力为曲率半径差。

九、(5 分)简述氧化锆陶瓷的导电特性及其应用。

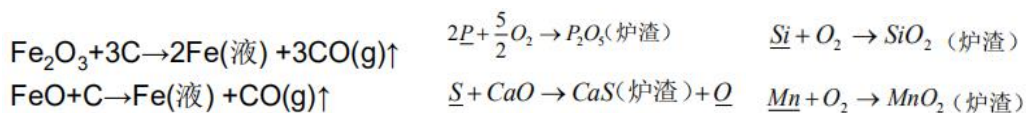
氧化锆是一种半导体, 它的低温及常温导电性差; 而在高温或有适当杂质掺杂的情况下, 其电导率随着所接触气体分子的种类不同而变化 (其它如氧化锌、氧化锡、氧化铁、五氧化二钒、氧化镍和氧化钴等)。它主要用于对不同气体进行检漏、防灾报警及测量等方面。

十、(5 分)分别写出制备高纯铁和镍的主要反应与工艺流程。

在一定条件下使不纯金属与一种物质反应, 生成气态或者挥发性的化合物, 与不纯物质分离, 此挥发性金属化合物在另一条件下分解出纯金属与原来的反应物质, 后者可以再循环使用。羰基法: CO 能与某些金属形成羰基化合物, 如:  $\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ni}(\text{CO})_4$

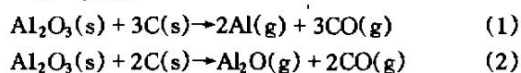


十一、(10 分)写出钢铁冶炼工程的主要氧化还原反应以及脱硫、脱磷、脱硅、脱氢反应, 并说明这几种元素的去向。

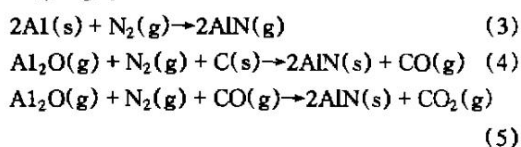


十二、(5 分)写出利用 **炭热还原法制备氮化铝** 的过程的各个主要可能反应。

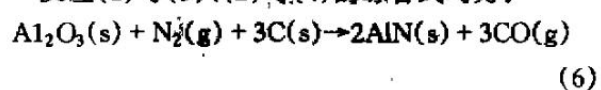
第一步为:



第二步:



反应(1)与(3)、(2)与(4)的综合式均为:



反应(2)与(5)的综合式为:

