

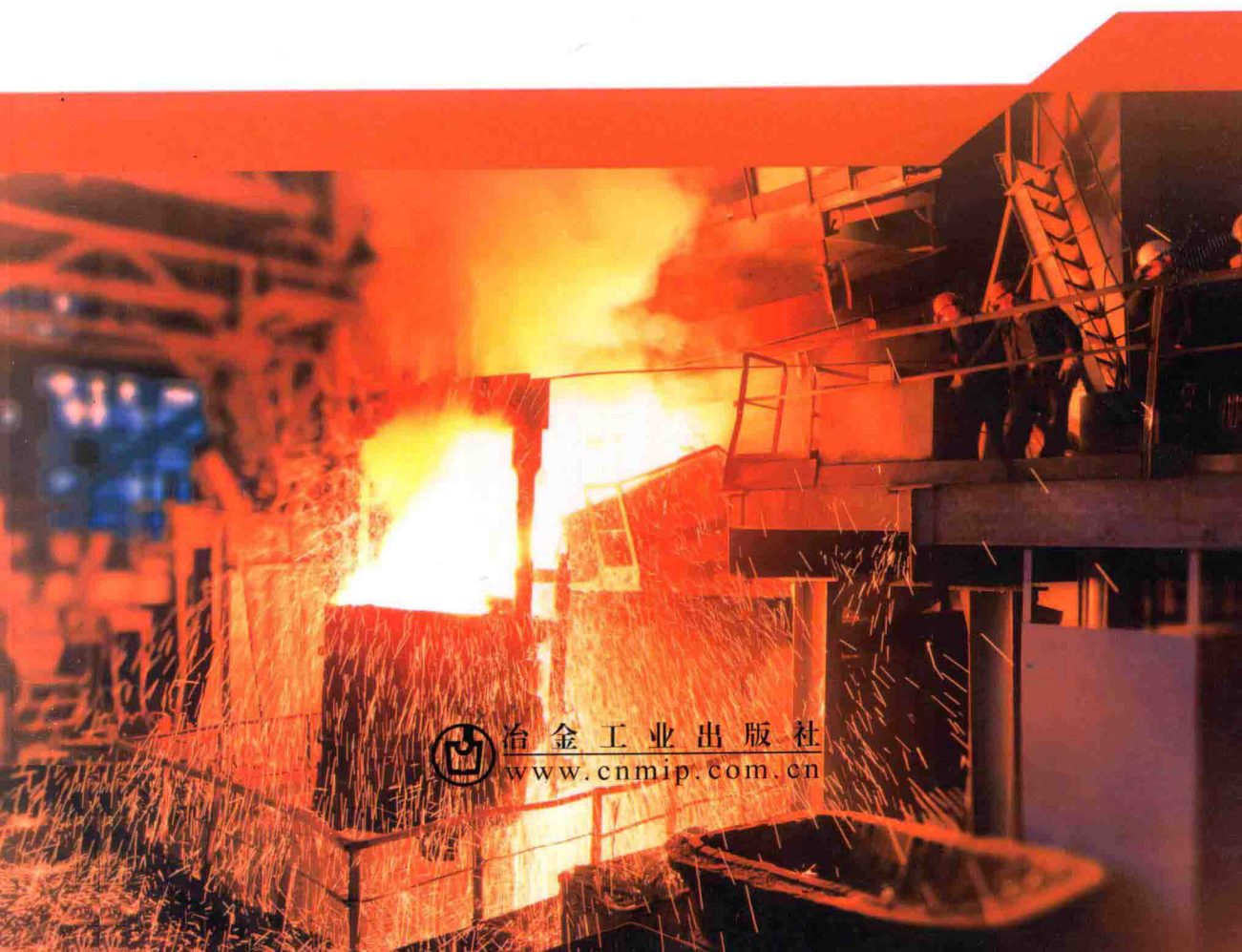


普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13-5” GUIHUA JIAOCAI

# 钢铁冶金原理 习题及复习思考题解答

黄希祐 编著



 冶金工业出版社  
www.cnmp.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

# 钢铁冶金原理 习题及复习思考题解答

黄希祐 编著

常州大学图书馆  
藏书章

北京

冶金工业出版社

2016

## 内 容 提 要

本书系《钢铁冶金原理》(第4版)的配套用书,内容与教材对应分为8章,涉及钢铁冶金的物理化学原理及主要反应的热力学、动力学计算。每章又分为三个部分:一是该章的核心学习内容,二是教材所附习题的解答,三是教材所附复习思考题的解答。本书是作者多年教学成果的结晶,有助于学生巩固书本知识,培养科学的思维方法,进一步提高分析问题和解决问题的能力。

本书可作为冶金工程专业的辅助教材或考研用书,亦可供冶金与金属材料工程领域的专业技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

钢铁冶金原理习题及复习思考题解答 / 黄希祜编著. —北京:  
冶金工业出版社, 2016. 6  
普通高等教育“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-5024-7147-7

I. ①钢… II. ①黄… III. ①钢铁冶金—高等学校—题解  
IV. ①TF4-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 070447 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 宋 良 王雪涛 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7147-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2016年6月第1版,2016年6月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 20.75印张; 501千字; 323页

45.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

## 前 言

本书系在冶金工业出版社2007年2月出版的《钢铁冶金原理习题解答》的基础上修订而成,是《钢铁冶金原理》(第4版)(2013年,冶金工业出版社)教材的配套用书,内容包括教材各章的核心内容和教材所附习题及复习思考题的解答。

钢铁冶金原理的内容可分为冶金物理化学及其在冶金过程中的运用两大部分。前者是本学科的理论基础,也是全书的重点,所耗学时多,且较难学习。为此,每章都加写了重要的核心内容,以及做习题时需用到的数学公式。而复习思考题部分,则是针对该章的核心内容,力求采用条理清晰、逻辑性强、重点突出、生动形象的叙述方式加以解释,以期对读者起到总结提高、加深理解的功效。对老师的教学也会有所帮助。

钢铁冶金原理是冶金流程工程学的基础科学部分,又是冶金工程专业的一门技术基础课。和做实验一样,做一定分量的习题是学好本课程不可缺少的一个重要实践性环节,通过演算和思考,不仅能考察对所学的基本理论、概念及公式的理解和运用程度,巩固书本知识,还能培养科学的思维方法,进一步提高分析问题和解决问题的能力。本书不少内容选自与冶金工程技术有关的问题,这不仅有利于帮助学生树立理论联系实际的学风,对冶金工程技术人员提高理论水平,应用基础理论改进工艺,提高产品质量,扩大品种,增加产量,以及探索新流程,亦有所裨益。

书中习题的内容主要涉及三个方面:

(1) 冶金热力学的计算中,等温方程式的应用是重点。由它确定反应可能进行的方向及最大限度(最大转化率),得出控制反应过程的基本参数(温度、组分的分压、浓度)。所需要的基本热力学数据为:化合物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ ,组分在铁液中的标准溶解吉布斯自由能 $\Delta G_B^\ominus$ ,组分的活度,包括铁液内元素的相互作用系数 $e_B^k$ 及多元渣系活度的有关数据的计算。

(2) 冶金过程动力学的计算在于确定各基元步骤及多相串联反应过程速率的微分式及积分式,通过实验数据的计算,能确定反应过程的限制环节,并进而计算它们的速率及反应物达到一定的转化率或平衡浓度所需的时间。动力学的计算参数是界面化学反应的速率常数 $k$ 、扩散系数 $D$ 、传质系数 $\beta$ 、流体的黏度 $\eta$ 或 $\nu$ 等。这些参数中有些是在实验数据的基础上经数学处理,可得出与温

度或温度及组成的函数式。此外，动力学的计算中亦涉及熔炼物料的溶解速度及时间，反应产物排出的速度等。

(3) 利用化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、组分的活度、组分的分压或体系的总压、温度等参数，可计算化合物的分解温度及分解压，绘制热力学参数状态图，计算金属氧化物还原反应的开始温度，钢液中元素氧化的选择性温度，金属液与熔渣间的分配系数及金属液内元素的平衡浓度，钢液真空处理的真空度及真空下杂质元素的脱除量，吹氩精炼的氩气耗量，脱氧剂、合成渣及夹杂物变性剂的加入量等。

建议读者在做习题之前，仔细弄清题意、所给条件及要求计算的结果；对题中涉及的基本概念及应用的计算公式要正确理解，然后考虑解题的思路，拟定解题步骤后，再进行计算。计算时，要特别注意单位的采用及换算，要衡量计算结果是否合理，再核对答案和检查计算方法是否恰当。最后，还应小结一下解题的收获。

书中的复习思考题，针对易混淆的概念，力求通过分析、比较予以澄清，获得正确的认识；对一些难以理解，讲述过程又冗长的理论，力求采用言简意赅、突出重点的方式加以概括与归纳，使读者能由此得出明晰的整体概念。

东北大学车荫昌教授对书中的复习思考题解答部分的修改及审定给予协助和支持，并提供部分题目和解答；北京科技大学曲英，重庆大学谢兵、白晨光、唐萍、董凌燕、陈登福、何生平、王雨、文光华、吕学伟、黄勤练，重庆科技学院朱光俊、黄勤易等老师，对本书的编写工作给予了多方面的支持与帮助。在此表示衷心的感谢！

编者从事冶金教育工作逾60年，亲历了我国冶金工业发展壮大的过程。尽管目前我国钢年产量超过7亿吨，稳居世界首位，但高端品种仍显偏少，特种材料质量依旧偏低。本书系本人封笔之作，冀望能对献身于我国冶金事业的科研、教育及技术工作者在“变钢铁大国为钢铁强国”的努力中有所襄助。

书中不当之处，诚请读者批评指正。

黄希祐

2016年2月  
于重庆大学东林村

# 目 录

<b>1 冶金热力学基础</b> .....	1
本章核心内容 .....	1
1.1 习题及解答 .....	10
1.2 复习思考题及解答 .....	44
<b>2 冶金动力学基础</b> .....	61
本章核心内容 .....	61
2.1 习题及解答 .....	66
2.2 复习思考题及解答 .....	81
<b>3 金属熔体</b> .....	95
本章核心内容 .....	95
3.1 习题及解答 .....	99
3.2 复习思考题及解答 .....	112
<b>4 冶金炉渣</b> .....	121
本章核心内容 .....	121
4.1 习题及解答 .....	130
4.2 复习思考题及解答 .....	151
<b>5 化合物的形成—分解及碳、氢的燃烧反应</b> .....	167
本章核心内容 .....	167
5.1 习题及解答 .....	173
5.2 复习思考题及解答 .....	189
<b>6 金属氧化物的还原熔炼反应</b> .....	201
本章核心内容 .....	201
6.1 习题及解答 .....	206
6.2 复习思考题及解答 .....	225
<b>7 氧化熔炼反应</b> .....	233
本章核心内容 .....	233



7.1 习题及解答 .....	244
7.2 复习思考题及解答 .....	269
<b>8 铁水及钢液的炉外处理反应 .....</b>	<b>282</b>
本章核心内容 .....	282
8.1 习题及解答 .....	288
8.2 复习思考题及解答 .....	303
<b>附录 .....</b>	<b>308</b>
附录 1 本书所用符号说明 .....	308
附录 2 常用物理化学常数 .....	309
附录 3 物理量的单位及两种单位制的转换关系 .....	310
附录 4 浓度单位的换算公式 .....	311
附录 5 活度标准态的转换关系式 .....	311
附录 6 铁液中元素溶解形成 $w[\text{B}] = 1\%$ 溶液的标准溶解吉布斯自由能 .....	312
附录 7 铁溶液内元素的相互作用系数 $e_{\text{B}}^{\text{K}}(1873\text{K})$ .....	313
附录 8 本书习题所用化合物的标准生成吉布斯自由能 .....	314
附录 9 钢铁是怎样炼成的 .....	317
<b>参考文献 .....</b>	<b>323</b>

## 本章核心内容

A. 吉布斯自由能:  $\Delta G$ 

化学热力学从宏观平衡规律及经验得出的第一及第二定律的基础上,通过演绎、推理的方法,得出用于化学反应平衡的重要的热力学函数,即热力学能 ( $U$ )、焓 ( $H$ )、熵 ( $S$ )、亥姆霍兹自由能 ( $A$ ) 和吉布斯自由能 ( $G$ )。由此导出几个适用于化学反应的方向和限度的判据。而它们的影响因素则是温度、压力及物质的量。对于热力学函数  $G$ , 则有

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_B dn_B$$

由上式可进一步导出不同条件或过程的  $G$  的偏微商式:

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_{p,n_B} = -S, \quad \left(\frac{dG}{dp}\right)_{T,n_B} = V, \quad \left(\frac{dG}{dn_B}\right)_{p,T} = \mu_B$$

对于恒温、恒压过程,由上第3式可导出下列热力学关系式:

$$\text{微分式} \quad dG = \mu_B dn_B, \quad dG_m = \sum G_B dn_B$$

$$\text{集合式} \quad G_m = \sum x_B G_B$$

$$G-D \text{ 方程} \quad x_1 dG_1 + x_2 dG_2 = 0, \quad \sum x_B dG_B = 0$$

摩尔量与偏摩尔量的互求式:

$$\Delta G_A = - \int_0^{x_B} \frac{x_B}{x_A} \Delta G_B, \quad \Delta G_A = \Delta G_m + (1 - x_B) \frac{\partial G_m}{\partial x_A}$$

(1) 气体物质的  $\Delta G(B)$ :  $\Delta G_B = RT \ln(p'_B/p^\ominus) = RT \ln p_B$ 。

(2) 化合物的标准生成的  $\Delta_f G(B, T)$ : 由其组成元素形成的化合物的标准吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus(B)$  可由其组成元素及其化合物的  $\Delta H^\ominus(B, 298K)$ ,  $S^\ominus(B, 298K)$  及  $C_{p,m(B)}$  计算出此化合物  $\Delta_f G_m(B, T)$  的温度多项式。由二元回归为二项式:  $\Delta_f G_m^\ominus(B) = A + BT$ , J/mol。

(3) 溶液中组分的  $\Delta G_B$ :  $\Delta G_B = RT \ln a_B$ , 根据溶液性质及组分活度标准态的不同,  $\Delta G_B$  有不同的值。

组分的溶解吉布斯自由能  $\Delta G_B^\ominus$ : 纯物质溶解时,其吉布斯自由能发生变化  $\Delta G_B = G_{(B)} - G_B^*$ 。溶解前是纯物质,溶解后则可采用不同的标准态,因而其  $\Delta G_B$  有不同的值:

① 纯物质标准态:  $\Delta G_B^\ominus = 0$ ; ② 质量 1% 标准态:  $\Delta G_B^\ominus = RT \ln \left( \gamma_B^\ominus \cdot \frac{M_A}{M_B \times 100} \right)$ ; ③ 假想纯物质标准态:  $\Delta G_B^\ominus = RT \ln \gamma_B^\ominus$ 。而以  $\Delta G_B^\ominus = A + BT$  式表出。 $\Delta G_B^\ominus$  可利用组分的溶解反应的  $\gamma_B^\ominus$



或溶解反应的平衡常数式计算出。

(4) 化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  :

1) 单组分参与的化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  : 对于单组分参加的化学反应:  $0 = \sum \nu_B B$ , 其  $\Delta_r G_m^\ominus$  有下列求法: ①利用化合物的  $\Delta_f G(B, T)$  由下式计算:  $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G(B, T)$ ; ②实验测定反应的平衡常数 ( $K^\ominus$ ) 法:  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = A/T + B$ ; ③由  $ZrO_2$  固体电解质构成的固体电解质电池反应的电动势等于化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 得出  $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ ; ④反应的线性组合法: 由反应物转变成生成物的反应所经历的一些中间反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 用线性组合法, 可得到所求反应的

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum m(B) \Delta_r G_m^\ominus$$

式中,  $m(B)$  为组合反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  应乘上的系数。

2) 多组分溶液化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  : 这是纯物质参加的化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与溶解组分的  $\Delta G_B^\ominus$  的线性组合法。在计算其化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  时, 其中以溶液存在的组分 (化合物) 多采用纯物质标准态, 所以其  $\Delta_r G_B^\ominus = 0$ , 而  $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B G_B^\ominus + \Delta_r G_B^\ominus$ 。

## B. 溶液组分的活度

溶液中组分的活度是相当于理想溶液中组分的浓度 ( $x_B$ ) 的热力学参数 ( $a_B$ )。它是非理想溶液中考虑了异类组分之间作用力不等价, 而对组分浓度 ( $x_B$ ) 进行修正的组分 ( $x_B$ ) 的量 ( $a_B = \gamma_B x_B$ ), 修正系数 ( $\gamma_B$ ) 则称为活度系数。对  $p'_B$  的修正值及稀溶液中的亨利定律常数 (溶质的蒸气压:  $p_B^*$ ,  $k_{H(x)}$ ), 称为活度的标准态。所以, 组分的活度也表示为  $a_B = \frac{p'_B}{p_B^*}$ 。

(1) 三种标准态的活度的热力学式:

标准态:  $p_B^*$ ,  $k_{H(x)}$ ,  $k_{H(\%)}$

$$\text{活度及活度系数: } a_{B(R)} = \frac{p'_B}{p_B^*}, \quad a_{B(x)} = \frac{p'_B}{k_{B(H)}}, \quad a_{B(\%)} = \frac{p'_B}{k_{B(\%)}}$$

$$\gamma_{B(R)} = \frac{a_{B(R)}}{x_B} = \frac{p'_B}{p_B^*}, \quad f_{B(H)} = \frac{a_{B(H)}}{x_B} = \frac{p'_B}{k_{B(x)}}$$

$$f_{B(\%)} = \frac{a_{B(\%)}}{w(B)\%} = \frac{p'_B}{k_{B(\%)}}$$

三种浓度范围内组分的活度及活度系数:

$$1(100\%) \quad \text{-----} \quad x_B(w(B)\%) \quad \text{-----} \quad 0$$

$$a_{B(R)} = x_B$$

$$a_{B(R)} = \gamma_B x_B$$

$$a_{B(R)} = \gamma_B^0 x_B$$

$$\gamma_B = 1$$

$$\gamma_B \neq 1$$

$$\gamma_B = \gamma_B^0$$

$$a_{B(H)} = f_{B(H)} x_B$$

$$a_{B(H)} = x_B$$

$$f_{B(H)} \neq 1$$

$$f_{B(H)} = 1$$

$$a_{B(\%)} = f_{B(\%)} w(B)\%$$

$$a_{B(\%)} = w(B)\%$$

$$f_{B(\%)} \neq 1$$

$$f_{B(\%)} = 1$$

(2) 活度标准态的转换式:

$$a_{B(R)} = \gamma_B^0 a_{B(H)}$$

$$a_{B(R)} = \frac{M_A}{100M_B} \gamma_B^0 a_{B(\%)}$$

$$a_{B(H)} = \frac{M_A}{100M_B} a_{B(\%)}$$

转换系数  $\gamma_B^0$ :

$$\gamma_B^0 = \frac{k_{B(R)}}{p_B^*} = \frac{a_{B(R)}}{a_{B(H)}} = \frac{\gamma_{B(R)}}{f_{B(\%)}}$$

当  $w(B)\% \rightarrow 0$  时,  $\gamma_B = \gamma_B^0$ .

$\gamma_B^0$  的求法:

$$1) a_{B(R)} = \gamma_B^0 x_B, \quad \gamma_B^0 = \lim_{x_B \rightarrow 0} \left| \frac{a_{B(R)}}{x_B} \right|$$

$$2) a_{B(R)} = \gamma_B x_B, \quad \gamma_B^0 = \lim_{x_B \rightarrow 1} |\gamma_B|$$

(3) 活度的测定及计算法:

$$1) \text{ 蒸气压法: } a_B = \frac{p'_B}{p'_{B(\text{标})}}, \quad p'_{B(\text{标})} = p_B^*, \quad k_{H(x)}, k_{B(\%)}$$

$$2) \text{ 分配定律法: } L_B = \frac{a_{B(I)}}{a_{B(II)}} = L'_B \times \frac{\gamma_B}{f_B}, \quad L_B \text{ 由外推到 } \gamma_B \text{ 或 } f_B \text{ 等于 } 1 \text{ 的溶液求得。}$$

3) 化学平衡法: 由化学反应式得出  $a_B = \prod a_j^{\nu_j} / K^\ominus$ , 由反应的可测组分的分压或活度及平衡常数求出其中组分的活度。也可由化学反应的平衡商曲线外推到  $w(B)\% = 0$ , 求得  $K^\ominus$ 。

4) 电动势测定法: 利用溶解有氧的钢液及  $(Cr_2O_3)$  电极与固体电解池  $(Cr_2O_3(s) + (CaO))$  组成的固体电解池的电极反应产生的电动势  $(-nFE^\ominus)$ , 可测定钢液中氧的活度:

$$\ln a_{[O]} = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} - \frac{2FE^\ominus}{RT}$$

此外, 亦可测定熔渣中组分(氧化物)的活度, 如固体电解质电池:  $Fe - Si \mid CaO, SiO_2,$

$$Al_2O_3 \mid C \text{ 或 } MgO, \text{ 其 } \lg a_{(SiO_2)} = -\frac{4FE^\ominus}{19.147T}^\ominus$$

5) 用  $G-D$  方程计算组分的活度或活度系数法: 这可从溶液中测定的一个组分的活度计算出二元系中另一组分的活度或活度系数。也可从三元系中一个组分的活度系数计算出另两个组分的活度系数。

对二元系, 有  $\alpha$  函数法:

$$\ln \gamma_A = \alpha x_A x_B + \int_{x_B=0}^{x_B=x_B} \alpha dx_B$$

$$\text{而 } \alpha = \frac{\lg \gamma_B}{(1-x_B)^2}^\ominus$$

对三元系, 由  $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + n_C d\mu_C = 0$  可导出

$$\left[ \int \lg \gamma_A = \lg \gamma'_A - \int_{x_B}^{x_B} \left( \frac{\partial x_B}{\partial x_A} \right)_{\gamma_B, n_C} d \ln \gamma_B \right]_{\frac{x_A}{x_C}}$$

$$\left[ \int \lg \gamma_C = \lg \gamma'_C - \int_{x_B}^{x_B} \left( \frac{\partial x_B}{\partial x_C} \right)_{\gamma_B, n_C} d \ln \gamma_B \right]_{\frac{x_A}{x_C}}$$

对于三元系, 由  $x_A G_A^{\text{ex}} + x_B G_B^{\text{ex}} + x_C G_C^{\text{ex}} = 0$  及  $G_B^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_B$ , 可求得  $G_A^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_A$ ,  $G_C^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_C$ 。为此, 需引入  $R$  函数:  $R = \frac{G_m^{\text{ex}}}{1 - x_B}$  代替  $G_m^{\text{ex}}$ , 以  $y$  函数:  $y = \frac{x_C}{1 - x_B}$ , 得出计算  $G_A^{\text{ex}} = f(R, y)$ ,  $G_C^{\text{ex}} = f(R, y)$  的函数式:

$$R = (1 - y) \left( \int_0^1 \alpha dx_B \right)_{x_C=0} + y \left( \int_0^1 \alpha dx_B \right) + \left( \int_{x_B=1}^{x_B} \alpha dx_B \right)$$

再利用  $R - y$  曲线求出  $G_A^{\text{ex}}$ ,  $G_C^{\text{ex}}$ 。

6) 用偏摩尔热力学函数计算熔渣组分的活度法: 利用熔渣组分之间或熔渣 - 金属液之间反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = RT \ln a_B = \Delta H_B - T \Delta S_B$  可计算出  $a_B$ , 而  $\Delta H_B$  和  $\Delta S_B$  可由熔渣的离子溶液模型求得 (第 4 章)。

7) 由相图计算液溶体中组分的活度法: 当二元相图中, 固、液两相平衡共存时,  $\mu_A(s) = \mu_A(l)$ , 由  $\mu_A(s) = RT \ln a_{A(l)}$  可求得液相的  $a_{A(l)}$ 。

### C. 溶液的热力学关系式

$\Delta G_B$ 、 $\Delta H_B$  及  $\Delta S_B$  是溶液的基本热力学函数。 $\Delta H_B$  取决于溶液中原子的交互作用能 (引力或斥力), 亦即混合焓。而  $\Delta S_B$  则取决于各原子间排列的有序度。因此, 按照焓变及熵变的性质, 溶液可分为下列 4 类:

(1) 理想溶液  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S = \Delta S_{(R)}$

$$p_B = p_B^* x_B, \quad \Delta H_B = -RT^2 \left[ \frac{\partial \ln x_B}{\partial T} \right]$$

$$\Delta S_B = -R \ln x_B$$

$$\Delta G_B = RT \ln x_B$$

(2) 极稀溶液  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta S \neq \Delta S_{(R)}$

$$\Delta G_B = RT \ln x_B \quad (\text{假想纯物质标准态})$$

$$\Delta G_B = RT \ln w(B)\% \quad (\text{质量 } 1\% \text{ 溶液标准态})$$

$$\Delta G_B = RT \ln \gamma_B^0 \quad (\text{纯物质标准态})$$

$$\Delta H_B: \Delta H_B = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_B^0}{\partial T} \right)$$

$$\Delta S_B: \Delta S_B = -R \left[ \ln \gamma_B^0 + T \left( \frac{\partial \ln \gamma_B^0}{\partial T} \right) \right] - R \ln x_B$$

(3) 实际溶液  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta S \neq \Delta S_{(R)}$

$$\Delta G_B \quad \Delta G_B = RT \ln a_B \quad (\text{纯物质标准态})$$

$$\Delta G_B = RT \ln (f_B w(B)\%) \quad (\text{质量 } 1\% \text{ 标准态})$$

$$G_B^{\text{ex}} \quad G_B^{\text{ex}} = G_B - G_{(B)} = RT \ln \gamma_B$$

$$H_B^{\text{ex}} \quad H_B^{\text{ex}} = \Delta H_B, \quad H_m^{\text{ex}} = -RT^2 \sum x_B \left( \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)$$

$$S_B^{\text{ex}} \quad S_B^{\text{ex}} = -R \ln \gamma_B - RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)$$

(4) 正规溶液  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta S = \Delta S_{(R)}$

$$\Delta G_B: \Delta G_B = \alpha x_A^2 + RT \ln x_B$$

而  $\alpha = \frac{zN_A}{2} (2u_{A-B} - u_{A-A} - u_{B-B})$  与温度及组成无关, 是常量。

$$\Delta H_B: \Delta H_B = \alpha x_A^2, \quad \Delta H_m = \alpha x_A x_B$$

$$\Delta S_B: \Delta S_B = \Delta S_{(R)}$$

$$RT \ln \gamma_B: RT \ln \gamma_B = \alpha x_A - \alpha x_A x_B \quad (\text{二元系})$$

$$RT \ln \gamma_B = \sum \alpha_{iB} x_i - \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \alpha_{ij} x_i x_j \quad (\text{多元系})$$

$\alpha$  的求法:

1)  $\alpha = RT \ln \gamma (1 - x_B)^2$ , 由测定的  $\gamma_B$  求出, 当  $x_B = 1$  时,  $\alpha = RT \ln \gamma_B^0$ ;

2) 由  $\alpha = \Delta H_B / (1 - x_B)^2$ , 利用测定  $\Delta H_B$  得出;

3) 由二元系相图得出。

$$G^{\text{ex}}: G^{\text{ex}} = \alpha x_A x_B$$

正规溶液的修正式: 为使正规溶液模型能更好地适用于实际溶液, 曾对它提出过多种修正式: 亚正规溶液 (修正  $\alpha$ )、准正规溶液 (修正  $S_m^{\text{ex}}$ ) 及采用准化学理论修正  $\Delta H_m \neq 0$  及  $\Delta S_m = \Delta S_{m(R)}$  之间存在的矛盾。

#### D. 化学反应的等温方程式

$$\text{化学反应:} \quad 0 = \sum \nu_B B$$

$$\text{化学反应的 } \Delta_r G_m \quad 0 = \sum \nu_B \Delta G(B)$$

代入各物质的  $\Delta G(B)$ , 得

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum \nu_B G^{\ominus}(B) + RT \ln J_m \\ &= \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln J_m \\ &= -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln J_m \quad \text{J/mol} \end{aligned}$$

式中,  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  为物质处于标准状态 ( $p_B' = p_B^{\ominus}$ ,  $a_B = 1$ , 298K) 时, 反应的  $\Delta_r G_m$  表示反应进行的限度,  $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$ , 与反应式中各物质所采用的标准态有关;  $RT \ln J_m = RT \sum \ln p_B^{\nu_B} a_B^{\nu_B}$ ;  $J_m$  为压力商或活度商。

由  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  及  $RT \ln J_m$  就可能确定反应的  $\Delta_r G_m$ , 判断反应的方向及限度。并且还可能确定在一定状态下不能进行的反应, 可通过改变  $J_m$ , 促使  $\Delta_r G_m^{\ominus} < 0$ , 使反应能正向进行。由上式可见, 改变  $J_m$ , 从而改变  $\Delta_r G_m$  的因素是: (1) 温度; (2) 压力, 降低成为气态物质的分压 (真空操作); (3) 活度: 提高反应物的活度或降低产物的活度; (4) 使用添加剂, 与产物发生  $\Delta_r G_m^{\ominus} < 0$  的反应。这些手段都在于降低产物的化学势。

另外, 利用  $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$ , 可计算反应的限度, 产物组分的平衡浓度及最大产率等。

#### E. 二元相图的热力学分析

物质的相是体系中化学成分及物理性质均匀的部分。而相图则是用图形表出的物质发

生状态变化及化学反应形成新物质时,在一定温度及组成下的平衡状态。它不仅表出了体系在一定组成及温度下的相存在区,而且还反映了相作为组分之间的相变反应。

利用相图可以了解材料制备过程中发生的反应形成的相的变化及体系的成分,结构与性质之间的关系。因此,相图与物质发生变化的热力学密切相关。

### a. 二元相图组成的几何元素

构成二元系相图的几何元素有点、线、面。

(1) 面:相存在区  $L, L+\alpha, S, L+S, \alpha+\beta$

(2) 线:

1) 曲线:相分界线(固相线  $(L+S)$ ,液相线  $(S+L)$ )。

2) 垂直线:两组分形成化合物的组成线。有两种化合物:稳定化合物,有固定熔点,熔化后,成分不改变,垂线顶端有析出该化合物的液相曲线,称为同分熔化化合物。另一种是组成线的顶端是水平线,表示该化合物的分解温度,这称为异分熔化化合物。

3) 水平线:有两种,晶型转变线: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ;相变反应线,有一分为二的共晶线: $S_1 = S_2 + S_3$ 及合二为一的包晶线: $S_1 + S_2 = S_3$ 。按照物质形态的不同,可出现六种相变反应水平线。

(3) 点:相邻相区共存。有3种:共晶点、包晶点及偏晶点。

### b. 二元相图的曲线方程及图形

熔体曲线的热力学方程  $(\Delta G_m - x_B)$  为

$$G_m = x_A G_A^\ominus + x_B G_B^\ominus + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + G^{\text{ex}}$$

对不同性质的溶液,可取其相应的  $G^{\text{ex}}$ ,绘制出其  $\Delta G_m - x_B$  曲线图。

(1) 理想溶液:

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

这是以  $x_B = 0.5$  为对称轴的下垂曲线,并随温度的下降,其下垂度降低。在一定的压力及温度下,呈单相平衡,而不能两相平衡共存。

(2) 正规溶液:

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \alpha x_A x_B$$

它的  $\Delta G_m - x_B$  曲线仍为下垂的对称曲线,但受  $\alpha$  及  $T$  的影响。 $\alpha = 0$  时,为理想溶液的下垂曲线,但随  $\alpha$  之增加,则曲线上移,到某值时,则出现有液相分层区的溶解度曲线。它是中央突出、两旁有最低点的凹下曲线,其组成代表互不相溶的两相的最大溶解度。由下

垂曲线转变为有液相分层区出现的曲线的  $\alpha$  称为临界值 ( $\alpha_{\text{cr}}$ )。它在  $x_B = 0.5$  处的  $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2}$

$= 0$ , 得出  $\alpha = 2$ 。

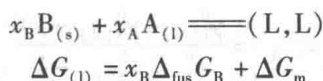
(3) 其他溶液:

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + G^{\text{ex}}$$

而  $G^{\text{ex}} = x_A x_B (\alpha_A x_A^2 + \alpha_B x_B^2 + \alpha_C x_A x_B)$ , 这些系数 ( $\alpha_A, \alpha_B$ ) 都与各相的交互作用能参数有关。

### c. 由热力学方程绘制二元系相图

由  $\Delta G_m - x_B$  曲线绘制二元相图(公切线法):液相线曲线是固相在液相中溶解,形成液态:



对于不同性质的溶液有下列的计算式:

理想溶液: 
$$\Delta G_{(l)} = x_A \Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(B)}} \right) + RT \sum x_B \ln x_B$$

正规溶液: 
$$\Delta G_{(l)} = x_B \Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(B)}} \right) + RT \left( \sum x_B \ln x_B \right) + \alpha x_A x_B$$

实际溶液: 
$$\Delta G_{(l)} = x_B \Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(B)}} \right) + RT \left( \sum x_B \ln a_B \right)$$

固相线曲线: 这是液相在固相中溶解形成固态 (理想溶液):

$$x_A A_{(l)} + x_B B_{(s)} \rightleftharpoons (S, S)$$

$$\Delta G_{(s)} = -x_A \Delta_{\text{fus}} H_A^{\ominus} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(A)}} \right) + RT \left( \sum x_A \ln x_A \right)$$

同样也可得出其他性质溶液的  $\Delta G_m$ , 此处从略。

利用一定温度的上述液相线及固相线方程作曲线, 再作它们的公切线, 两曲线上切点平衡共存, 其坐标值即是该温度二元系相图中液相线及固相线的组成点。

d. 由溶体的热力学函数 ( $\Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus}$ ) 绘制相图

根据  $\mu_{B(s)} = \mu_{B(l)}$  建立的热力学方程, 可计算出不同温度下相平衡的组成点, 绘制出液相线、固相线及端际固溶线。它主要是利用组分的熔化焓 ( $\Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus}$ ) 建立的计算方程:

$$\frac{x_{A(s)}}{x_{A(l)}} = \exp \left[ \Delta_{\text{fus}} H_A^{\ominus} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(A)}} \right) + G_{A(l)}^{\text{ex}} - G_{A(s)}^{\text{ex}} \right]$$

$$\frac{x_{B(s)}}{x_{B(l)}} = \exp \left[ \Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(B)}} \right) + G_{B(l)}^{\text{ex}} - G_{B(s)}^{\text{ex}} \right]$$

$$x_{A(l)} + x_{B(l)} = 1, \quad x_{A(s)} + x_{B(s)} = 1$$

联立求解得出  $x_{A(l)}$ ,  $x_{A(s)}$  及  $x_{B(s)}$ ,  $x_{B(l)}$ 。

利用上述方法可分别得出下述几种曲线:

理想溶液相图的液相线及固相线:

$$\ln \frac{x_{A(s)}}{x_{A(l)}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\ominus}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(A)}} \right)$$

$$\ln \frac{x_{B(s)}}{x_{B(l)}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(B)}} \right)$$

端际固溶体的液相线及固相线、相界线:

固溶线: 
$$x_{B(s)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} G_B^{\ominus}}{RT(1 - \varphi_B)}$$

液溶线: 
$$x_{B(l)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} G_A^{\ominus}}{RT(1 - \varphi_B)}$$

式中  $\varphi_B = \frac{x_{B(s)}}{x_{B(l)}} = \exp \left[ \frac{1}{RT} (\Delta_{\text{fus}} G_B^{\ominus} + \alpha_{(s)}) \right]$ 。

相界线: 
$$x_{B(l)} = \frac{\gamma_{A(II)}^0 - 1}{\gamma_{B(I)}^0 \gamma_{A(II)}^0 - 1}$$

$$x_{B(\text{II})} = \frac{\gamma_{B(\text{I})}^0 (\gamma_{A(\text{II})}^0 - 1)}{\gamma_{B(\text{I})}^0 \gamma_{A(\text{II})}^0 - 1}$$

简单共晶体的液相线 (用正规溶液处理)

$$\Delta_{\text{fus}} G_A^\ominus + RT \ln x_A + \alpha(1 - x_A)^2 = 0$$

e. 由相图计算熔体的热力学函数

利用平衡时各组分的化学势相等导出的热力学函数与平衡组成之间的关系式:  $f(x_B, T) = 0$ , 可由相图中的平衡温度及组成的浓度数据计算出式中的热力学函数。

(1) 纯组分的熔化焓及熔化熵

在相图中, 纯组分的熔点处,  $x_A \rightarrow 1$ ,  $a_A = x_{A(\text{s})}$ ,  $a_{A(\text{l})} = x_{A(\text{l})}$

由  $\ln \frac{x_{A(\text{l})}}{x_{A(\text{s})}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}(A)}} \right)$  可得

$$\Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus = RT_{\text{fus}(A)}^2 \frac{x_{A(\text{l})}}{\Delta T}$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_A^\ominus = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus}{T_{\text{fus}(A)}}$$

(2) 组分的溶解焓及溶解熵

对简单的共晶体相图:

溶解焓:  $\Delta H_{A(\text{l})} = \Delta H_A - \Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus$

溶解熵:  $\Delta S_{A(\text{l})} = \Delta S_A - \Delta_{\text{fus}} S_A^\ominus = S_A^{\text{ex}}$

由于  $\Delta S_{A(\text{l})} = S_A^{\text{ex}} - R \ln x_A$ , 故  $\Delta S_A = -R \ln x_A + S_A^{\text{ex}} + \Delta_{\text{fus}} S_A^\ominus$ ,  $\Delta H_A = T \Delta S_A = T (-R \ln x_A + S_A^{\text{ex}} + \Delta_{\text{fus}} S_A^\ominus)$ , 从而

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_A}{RT} + \frac{\Delta_{\text{fus}} S_A^\ominus + S_A^{\text{ex}}}{R}$$

以  $(x_B, 1/T)$  作图, 可得  $\ln x_A = -\frac{a}{T} + b$ 。由  $a$ 、 $b$  数值可得:

$$\Delta H_{A(\text{l})} = aR - \Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus$$

$$\Delta S_{A(\text{l})} = R(-\ln x_A + b) - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus}{T_{\text{fus}(A)}}$$

(3) 组分的活度 (溶剂的活度)

利用相图中固、液两相平衡时组分的化学势相等, 可用: 1) 固相组分的活度求液相组分的活度。例如, 对于固相线为垂直线时,  $\mu_{A(\text{s})}^\ominus = \mu_{A(\text{l})}^\ominus + RT \ln a_{A(\text{l})}$  可得

$$\ln a_{A(\text{l})} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}(A)}} \right)$$

2) 利用凝固点下降法, 由溶液中析出的固体溶剂的  $a_{A(\text{s})} = a_{A(\text{l})} = \frac{P_{A(\text{s})}}{P_{A(\text{l})}}$ , 可得

$$\ln a_{A(\text{l})} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}(A)}} \right)$$

(4) 正规溶液的混合能参量 ( $\alpha$ )

有两种计算方法:



1) 由二元系相图的液相线方程: 利用二元系共晶体相图的液相线方程:

$$\Delta_{\text{fus}} G_A^{\ominus} + RT \ln x_A + \alpha(1 - x_B)^2$$

可导出

$$\alpha_A = \frac{1}{(1 - x_A)^2} \left[ -RT_E \ln x_A - \Delta_{\text{fus}} H_A^{\ominus} \left( 1 - \frac{T_E}{T_{\text{fus}(A)}} \right) \right]$$

$$\alpha_B = \frac{1}{(1 - x_B)^2} \left[ -RT_E \ln x_B - \Delta_{\text{fus}} H_B^{\ominus} \left( 1 - \frac{T_E}{T_{\text{fus}(B)}} \right) \right]$$

式中,  $T_E$  为共晶体温度;  $x_A$ 、 $x_B$  为共晶体的组成;  $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B)$ 。

2) 由二元系共晶体组分的活度方程: 当温度为  $T_E$ , 纯固相 (A) 与液相线上浓度为  $x_A$  的溶液平衡时,  $\ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\ominus}}{T} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}(A)}} \right)$ 。对于  $A_a O_b - B_a O_b$  二元系, 当采用离子溶液

结构表示时, 可认为溶液是由正离子及氧离子所组成:  $A^+(B^+) + O^{2-}$ , 其组分的活度可表示为  $a_{A_a O_b} = a_A^a \cdot a_{O^{2-}}^b = (\gamma_A \cdot x_{A^+})^a$  (式中  $a_{O^{2-}} = 1$ )。于是  $\ln a_{A_a O_b} = a(\ln \gamma_A + \ln x_{A^+})$ 。又

按正规溶液:  $\ln \gamma_A = \frac{\alpha x_{A_a O_b}^2}{RT}$ , 故  $\ln a_{A_a O_b} = a(\alpha x_{A_a O_b}^2 / RT + \ln x_{A_a O_b})$ , 从而可得

$$\alpha_{A_a O_b - B_a O_b} = \Delta_{\text{fus}} H_{A_a O_b}^{\ominus} (T - T_{\text{fus}(A_a O_b)}) / (\alpha x_{B_a O_b}^2 T_{\text{fus}(A_a O_b)}) - R \ln x_{A_a O_b} / x_{B_a O_b}^2$$

式中,  $x_{A_a O_b}$ 、 $x_{B_a O_b}$  为组分  $A_a O_b$ 、 $B_a O_b$  的摩尔分数:  $x_{A_a O_b} = \nu_{A_a O_b} n_{A_a O_b} / \sum \nu_{A_a O_b} n_{A_a O_b}$ 。同样可得出  $\alpha_{B_a O_b}$ 。计算时, 取其平均值。

## F. 由二元相图计算及绘制三元系相图

三元相图或其热力学性质可由其组成的 3 个二元系的相图或其热力学性质得出。它仍是采用由三元系的偏摩尔吉布斯自由能达到最小值或等于零, 求得三元系相图绘制的的数据。对于三元系:

$$G_m = \sum x_B G_B^{\ominus} + RT \sum x_B \ln x_B + G_m^{\text{ex}}$$

其中,  $G_m^{\text{ex}}$  为二元系 (ij) 的超额吉布斯自由能之和, 可由正规溶液的  $G^{\text{ex}}$  表出。它等于  $G_m^{\text{ex}} = \sum \bar{w}_{ij} G_{ij}^{\text{ex}}$ , 而  $\bar{w}_{ij}$  为二元系 (ij) 的权重因子。它表示三元系相图的三个边的二元系对三元系热力学性质作用的程度。其值为

$$\bar{w}_{ij} = \frac{x_i x_j}{X_{i(j)} X_{j(i)}} \quad (ij = 12, 13, 23 \text{ 系})$$

而  $X_{i(j)}$ ,  $X_{j(i)}$  分别为组分  $i$  及  $j$  在  $ij$  二元系中的组成点。它们可由三元系的组成点 ( $x$ ) 表出: 如  $X_{ij} = \frac{1}{2}(1 - x_i - x_j)$  关系式。

这是直接用二元系的相应热力学参数, 如  $G_{ij}^{\text{ex}}$ , 乘上权重因子 ( $\bar{w}_{ij}$ ) 后, 求和以表出三元系热力学量 ( $G_m^{\text{ex}}$ ) 的模型, 称为几何模型。

当体系达到平衡的条件, 则是其偏摩尔吉布斯自由能为最小值 (零), 即

$$\left( \frac{dG_m}{dx_1} \right)_{x_2, x_3} = 0, \quad \left( \frac{dG_m}{dx_2} \right)_{x_1, x_3} = 0, \quad \left( \frac{dG_m}{dx_3} \right)_{x_2, x_1} = 0$$

联立解以上三方程, 可得出所求三元系相图的平衡组成, 从而绘出三元系相图。

几何模型主要是选择构成三元系的 3 个二元系边上合适的组成点, 用 3 个二元系的组成点表出三元系的组成, 各自配上一定的权重因子, 并且按照配上的权重因子是否相同, 分别称为对称法与非对称法。但是, 都是假设与所处理的体系无关, 从而影响了三元系相图的计算全盘计算机化。于是又出现了新一代的几何模型, 它使模型的选点与所处理的体系密切相关。

新一代模型是通过三角形中某点作平行于 3 个二元系边的平行线 (等含量线) 在 3 个边上构成的。组成点的组分则是计算三元系组成点的相关数值。

利用前面的  $G_m^{\text{ex}} = \sum \bar{w}_{ij} \cdot G_{ij}^{\text{ex}}$ , 可得出

$$x_{i(ij)} = X_i + \sum X_i \xi_{i(ij)}$$

它由与  $ij$  和  $jk$  二元系中  $G_{ij}^{\text{ex}}$  相关的偏差数  $\eta(ik, ij)$  有关的表示组分  $k$  与  $ij$  二元系中  $i$  组分相似程度的相关系数  $\xi_{ij}$  求得的, 而  $\eta$  则由两个二元系的  $G_{ij}^{\text{ex}}$  差值的平方积分式计算。它们的关系式为:

$$\xi_{ij} = \frac{\eta(ij, ik)}{\eta(ij, ik) + \eta(ji, ik)}$$

$$\eta(ij, ik) = \int_{x_i=0}^{x_i=1} (G_{ij}^{\text{ex}} - G_{ik}^{\text{ex}})$$

$$\eta(ji, ik) = \int_{x_j=0}^{x_j=1} (G_{ji}^{\text{ex}} - G_{ik}^{\text{ex}})$$

因此, 可得出此模型三元系 3 个二元系的选点:

$$x_1: (X_1 + X_3 \xi_{12}, 1 - X_1 - X_3 \xi_{12})$$

$$x_2: (X_2 + X_1 \xi_{23}, 1 - X_2 - X_1 \xi_{23})$$

$$x_3: (X_3 + X_2 \xi_{31}, 1 - X_3 - X_2 \xi_{31})$$

## 1.1 习题及解答

1-1 试计算 MgO 在 298 ~ 1388K 温度范围内的标准生成吉布斯自由能的温度式。MgO 的生成反应为  $\text{Mg}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}(\text{s})$ , 镁的熔点  $T_{\text{fus}} = 947\text{K}$ ; 熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus(\text{Mg}, \text{s}, 947\text{K}) = 8950 \text{ J/mol}$ ;  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{MgO}, \text{s}, 298\text{K}) = -601.2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f S_m^\ominus(\text{MgO}, \text{s}, 298\text{K}) = -107.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ;  $\Delta C_{p,m}(\text{MgO}, \text{s}) = 5.31 - 5.06 \times 10^{-3} T - 4.925 \times 10^5 T^{-2}$  (温度范围 298 ~ 947K);  $\Delta C_{p,m}(\text{MgO}, \text{s}) = 10.33 - 10.25 \times 10^{-3} T + 0.431 \times 10^5 T^{-2}$  (熔化过程比热容的变化, 即  $C_{p,m(1)} - C_{p,m(s)}$ ,  $\text{J/(mol} \cdot \text{K)}$ )。

解 由于 Mg(s) 在 947K 熔化, 相变前后 Mg 有不同的  $C_{p,m} = \varphi(T)$  关系式, 因此应利用教材式 (1-17) 进行计算:

$$\Delta_f G_m^\ominus(T) = [\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}) \pm \sum_{j=1}^n \Delta_{\text{trs}} H_m^\ominus - T(\Delta_f S_m^\ominus(298\text{K}) \pm \sum_{j=1}^n \Delta_{\text{trs}} S_m^\ominus)] - T(\sum_{i=1}^{-2} \Delta a_i M_i + \sum_{i=1}^{-2} \sum_{j=1}^n \Delta b_{ij} \Delta M_{ij})$$