Ravnovesna koncentracija v zlitinah

Tara Nanut

6.3.2012

1 Naloga

Imamo zlitino, ki vsebuje dve vrsti atomov: A in B. Vseh atomov je N, od tega je M atomov vrste A in N-M atomov vrste B. Koncentracijo atomov A označimo s $c = \frac{M}{N}$. Na predavanjih smo izračunali ravnovesno koncentracijo ob dveh predpostavkah:
1. Število atomov B je zelo majhno
2. Vsi atomi imajo enako energijo/atom
Sedaj bomo izračunali ravnovesno koncentracijo bolj v splošnem.

2 Prosta energija

Predpostavimo, da je energija atoma odvisna od njegovih sosedov: imejmo člen ϵ_{AA} med dvema atomoma A, člen ϵ_{BB} med dvema atomoma B in člen ϵ_{AB} med atomoma A in B. Vsak atom ima Z sosedov. Energijo atoma vrste A in B lahko zapišemo:

$$\epsilon_A = \frac{Z}{2}\left(c\epsilon_{AA} + (1-c)\epsilon_{AB}\right) \tag{1}$$

$$\epsilon_B = \frac{Z}{2}\left(c\epsilon_{AB} + (1-c)\epsilon_{BB}\right)$$

Prosta energija takega sistema je

$$F = E_{celotna} - TS \tag{2}$$

Vemo, da je v ravnovesju prosta energija minimalna; iz tega pogoja bomo dobili ravnovesno koncentracijo. Posebaj izračunajmo oba dela proste energije; celotno energijo in entropijski člen.

3 Celotna energija

Celotna energija je

$$E_{celotna} = M\epsilon_A + (N-M)\epsilon_B = N(c\epsilon_A + (1-c)\epsilon_B) \tag{3}$$

Namesto koncentracije c bomo uvedli odstopanje od polovične koncentracije $\tilde{c}$, tako da velja $c = \frac{1}{2} + \tilde{c}$. Sedaj nam $\tilde{c} = 0$ predstavlja zlitino s točno polovico atomi A in polovico atomi B, $\tilde{c} = \frac{1}{2}$ pomeni, da imamo samo atome A in $\tilde{c} = -\frac{1}{2}$ pomeni, da imamo samo atome B. Takšna notacija je simetrična in grafično bolj pregledna.
Sedaj vstavimo v zgornjo enačbo energije atomov A in B ter nadomestimo c s $\tilde{c}$, pa dobimo

$$E_{celotna} = \frac{NZ}{2}\left[(\frac{1}{4} + \tilde{c} + \tilde{c}^2)\epsilon_{AA} + 2(\frac{1}{4} - \tilde{c}^2)\epsilon_{AB} + (\frac{1}{4} - \tilde{c} + \tilde{c}^2)\epsilon_{BB}\right] \tag{4}$$

Sedaj poberemo skupaj vse člene brez $\tilde{c}$, člene linearne v $\tilde{c}$ in člene s $\tilde{c}^2$:

$$E_{celotna} = \frac{NZ}{2}\left[\frac{\epsilon_{AA} + 2\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB}}{4} + (\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})\tilde{c} + (\epsilon_{AA} - 2\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB})\tilde{c}^2\right] \tag{5}$$

Prvi člen je neodvisen od koncentracije in nas ne bo zanimal. Koeficient v linearnem členu označimo z $\epsilon = \frac{Z}{2}(\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})$, koeficient pred $\tilde{c}^2$ pa se v literaturi tipično označuje s 4V. Lahko pokažemo, da je 4V (oz. večkratnik 4V) ravno energija, ki je potrebna, da v mreži zamenjamo atoma A in B.
V mreži ima atom A N_A sosedov vrste A in N_B sosedov vrste B. Atom B ima N'_A sosedov A in N'_B sosedov B. Ko zamenjamo atoma A in B, je ravno obratno (B ima N_A sosedov itd.). Število sosedov je konstantno, zato velja $N_A + N_B = N'_A + N'_B$. Pred menjavo je energija tega sistema

$$E_i = N_A\epsilon_{AA} + (N_B + N'_A)\epsilon_{AB} + N'_B\epsilon_{BB} \tag{6}$$

Po menjavi pa

$$E_f = N'_A\epsilon_A A + (N_A + N'_B)\epsilon_{AB} + N_B\epsilon_{BB} \tag{7}$$

Razlika energije je ob upoštevanju enačbe o konstantnem številu sosedov:

$$\Delta E = (N'_A - N_A)\epsilon_{AA} + (N_A + N'_B - N_B - N'_A)\epsilon_{AB} + (N_B - N'_B)\epsilon_{BB} = (N'_A - N_A)(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}) \tag{8}$$

Drugi člen je ravno 4V; vidimo, da je razlika energije ob menjavi A in B atoma enaka večkratniku 4V.

4 Entropijski člen

Entropija je

$$S = k_B \ln \frac{N!}{M!(N-M)!} \tag{9}$$

Desno stran enačbe razvijemo po Stirlingovi formuli $N! \doteq N^N e^{-N}$ in ugotovimo, da se vsi eksponentni členi pokrajšajo. Enačbo se malo preoblikujemo, da dobimo

$$S = k_B \ln \frac{1}{c^M (1-c)^{N(1-c)}} = -N\left[c \ln c - (1-c)\ln(1-c)\right] \tag{10}$$

Še c nadomestimo s $\tilde{c}$:

$$\frac{S}{N} = -\left[(\frac{1}{2} + \tilde{c})\ln(\frac{1}{2} + \tilde{c}) + (\frac{1}{2} - \tilde{c})\ln(\frac{1}{2} - \tilde{c})\right] \tag{11}$$

5 Ravnovesna koncentracija

Sedaj lahko zapišemo enačbo proste energije kot

$$\frac{F}{N} = \epsilon\tilde{c} + \lambda\tilde{c}^2 + k_B T\left[(\frac{1}{2} + \tilde{c})\ln(\frac{1}{2} + \tilde{c}) + (\frac{1}{2} - \tilde{c})\ln(\frac{1}{2} - \tilde{c})\right] \tag{12}$$

kjer smo definirali $\lambda = \frac{Z}{2}4V$, konstantni člen pa smo izpustili, ker k ravnovesni koncentraciji ne prispeva. Ravnovesno koncentracijo dobimo iz pogoja $\frac{\partial F}{\partial \tilde{c}} = 0$.
V priloženi Mathematica datoteki si lahko pogledamo, kako ti trije parametri (ϵ, λ in T) vplivajo na ravnovesno koncentracijo (kje imajo minimum). Vsak zase teži k določeni ravnovesni koncentraciji, s kombiniranjem pa vidimo, da dobimo minimum pri poljubnem $\tilde{c}$.

6 Dodatek: prispevek entropijskega člena

Pokažimo se, da entropijski člen sam zase res teži k ravnovesni polovični koncentraciji. Za ta račun lahko vzamemo $\lambda = 0$.

$$\frac{F}{N} = \epsilon c + k_B T\left[c \ln c + (1-c)\ln(1-c)\right] \tag{13}$$

$$\frac{\partial \frac{F}{N}}{\partial c} = \epsilon + k_B T\left[\ln c + 1 - \frac{1}{1-c} - \ln(1-c) + \frac{c}{1-c}\right] = 0$$

$$\epsilon + k_B T\left[\ln c - \ln(1-c)\right] = 0$$

$$-\epsilon = k_B T \frac{c}{1-c}$$

Ravnovesna koncentracija je

$$c = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1} \tag{14}$$

Vidimo, da za primer $\epsilon \to 0$ dobimo $c = \frac{1}{2}$ (oz $\tilde{c} = 0$).