

А. Н. МЕНЬ, Ю. Н. КУРУШИН, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, В. П. КИСЕЛЕВ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

**РАСЧЕТ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ЭНТРОПИИ
В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ**

Вычисление конфигурационной энтропии растворов не вызывает большого труда, если учитывать лишь распределение атомов по различным местам в кристаллической решетке ⁽¹⁾. Попытка учета ближнего порядка требует использования приближенных выражений ^(1, 2). В настоящей работе предлагается метод расчета конфигурационной энтропии раствора в кластерной модели и обсуждается связь полученных выражений с обычно используемыми ⁽¹⁾.

Рассмотрим бинарный упорядочивающийся сплав A_cB_{1-c} , для которого распределение атомов по подрешеткам задается матрицей ⁽³⁾

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{c} A \\ B \end{array} \\ \begin{array}{c} A \\ B \end{array} & \begin{pmatrix} c-\lambda-1/2 & 1-c-\lambda \\ 1/2-\lambda & \lambda \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{l} \text{— I подрешетка} \\ \text{— II подрешетка,} \end{array} \quad (1)$$

где λ — параметр типа дальнего порядка. Конфигурационная энтропия раствора (1) имеет вид (N — число Авогадро)

$$\begin{aligned} S &= -k \ln W = -k \ln \frac{[(N/2)!]^2}{[N(c+\lambda-1/2)]! [N(1-c-\lambda)]! [N\lambda]! [N(1/2-\lambda)]!} \approx \\ &\approx -kN \{ \ln 2 + (c+\lambda-1/2) \ln (c+\lambda-1/2) + (1-c-\lambda) \ln (1-c-\lambda) + \\ &\quad + \lambda \ln \lambda + (1/2-\lambda) \ln (1/2-\lambda) \}. \end{aligned} \quad (2)$$

Согласно кластерной теории ⁽³⁻⁵⁾ в сплаве (1) можно выделить четыре кластерных компонента

$$\begin{aligned} 1) & A_{1/2}^I A_{1/2}^{II} \rightarrow \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}, & 2) & B_{1/2}^I B_{1/2}^{II} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}, & 3) & A_{1/2}^I B_{1/2}^{II} \rightarrow \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}, \\ & & 4) & B_{1/2}^I A_{1/2}^{II} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3)$$

В табл. 1 приведены коэффициенты разложения матрицы раствора (1) по матрицам кластерных компонентов (КК).

Выпишем выражения для конфигурационной энтропии в случае разложений, учитывая, что величины, стоящие в таблице, определяют концентрацию соответствующих кластеров

$$S_1 = -kN \{ (1-2\lambda) \ln (1-2\lambda) + 2(1-c-\lambda) \ln [2(1-c-\lambda)] + 2(c+2\lambda-1) \ln [2(c+2\lambda-1)] \}, \quad (4)$$

$$S_2 = -kN \{ 2(c+\lambda-1/2) \ln [2(c+\lambda-1/2)] + 2\lambda \ln 2\lambda + 2(1-c-2\lambda) \ln [2(1-c-2\lambda)] \}, \quad (5)$$

$$S_3 = -kN \{ (2c-1) \ln (2c-1) + 2\lambda \ln 2\lambda + 2(1-c-\lambda) \ln [2(1-c-\lambda)] \}, \quad (6)$$

$$S_4 = -kN \{ (1-2c) \ln (1-2c) + 2(c+\lambda-1/2) \ln [2(c+\lambda-1/2)] + 2(1/2-\lambda) \ln [2(1/2-\lambda)] \}. \quad (7)$$

Найдем среднеарифметическое всех энтропийных выражений (4) — (7), считая, что под знаком логарифмов стоит абсолютное значение соответ-

Таблица 1

№№ п.п.	$\frac{A}{\left(\frac{1}{2} \quad 0\right)}$ $\frac{B}{\left(\frac{1}{2} \quad 0\right)}$	$\frac{A}{\left(0 \quad \frac{1}{2}\right)}$ $\frac{B}{\left(0 \quad \frac{1}{2}\right)}$	$\frac{A}{\left(\frac{1}{2} \quad 0\right)}$ $\frac{B}{\left(0 \quad \frac{1}{2}\right)}$	$\frac{A}{\left(0 \quad \frac{1}{2}\right)}$ $\frac{B}{\left(\frac{1}{2} \quad 0\right)}$
1	$1 - 2\lambda$	$2(1 - c - \lambda)$	$2(c + 2\lambda - 1)$	0
2	$2(c + \lambda - 1/2)$	2λ	0	$2(1 - c - 2\lambda)$
3	$2c - 1$	0	2λ	$2(1 - c - \lambda)$
4	0	$1 - 2c$	$2(c + \lambda - 1/2)$	$2(1/2 - \lambda)$

ствующих выражений:

$$\bar{S} = 1/4(S_1 + S_2 + S_3 + S_4) = -kN\{ (1/2 - \lambda) \ln (1/2 - \lambda) + (1 - c - \lambda) \ln (1 - c - \lambda) + (c + \lambda - 1/2) \ln (c + \lambda - 1/2) + \lambda \ln \lambda + \ln 2 \}. \quad (8)$$

Видно, что найденное таким образом значение энтропийного члена (8) полностью совпадает с энтропийным членом (1), полученным в теории упорядочивающихся сплавов.

Из выражений (4) — (7) легко получить явный вид для активностей соответствующих компонент, которые точно совпадают с соответствующими концентрациями, приведенными в таблице. Такой результат совершенно очевиден, если учесть, что в кластерной модели мы имеем дело с не взаимодействующими кластерами (6).

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
21 XII 1970

Алтайский политехнический институт
им. Ползунова
Барнаул

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, 1958. ² А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, 43, № 12, 2991 (1969). ³ А. Н. Мень, М. Р. Богданович et al., J. Phys. Chem. Sol., 31, 2117 (1970). ⁴ А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., 186, 1335 (1969). ⁵ А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., Укр. физ. журн., 14, № 14, 1709 (1969). ⁶ Ю. П. Воробьев, Р. Ю. Добровинский и др., Тез. II Всесоюз. конф. по термодинамике окисных и сульфидных растворов. Свердловск, 1970, стр. 20.