

Sobre la entropía de mezcla

Considerar un recipiente de volumen V con N moléculas iguales. Su número de configuraciones es $\Omega_1 = (KV)^N / N!$ y la entropía

$$S_1 = k \ln \Omega_1$$

$$= Nk \ln(KV) - \ln N! = Nk \ln(KV) - N \ln N + N$$

donde se usó la aproximación de Stirling

Si las N moléculas son de dos tipos, N_1 del tipo 1 y N_2 del tipo 2, con $N = N_1 + N_2$, se define $x_1 = N_1/N$ $x_2 = N_2/N$.

Entonces las configuraciones son

$$\Omega_2 = [(KV)^{N_1} / N_1!] [(KV)^{N_2} / N_2!] = (KV)^N / (N_1! N_2!) \text{ donde se usó } N = N_1 + N_2.$$

La entropía es

$$S_2 = Nk \ln(KV) - \ln N_1! - \ln N_2!$$

$$= Nk \ln(KV) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 \text{ al usar Stirling}$$

La diferencia entre las dos situaciones es

$$S_2 - S_1 = \underline{Nk \ln(KV)} - N_1 \ln N_1 + \underline{N_1} - N_2 \ln N_2 + \underline{N_2} - [\underline{Nk \ln(KV)} - N \ln N + \underline{N}]$$

expresión en que se subrayó los términos que se cancelan

$$S_2 - S_1 = -N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + N \ln N \quad \text{ahora conviene poner } N_1 = x_1 N \quad N_2 = x_2 N$$

$$S_2 - S_1 = -x_1 N \ln(x_1 N) - x_2 N \ln(x_2 N)$$

$$= N [\underline{-x_1 \ln x_1} - \underline{x_1 \ln N} - \underline{x_2 \ln x_2} - \underline{x_2 \ln N} + \underline{\ln N}]$$

los términos subrayados se cancelan porque $x_1 + x_2 = 1$

finalmente

$$S_2 - S_1 = -N [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] > 0 \text{ porque } x_1, x_2 < 1$$

Ese término se llama entropía de mezcla, ya que no existiría si los átomos fueran del mismo tipo. Efectivamente, si $x_1 \rightarrow 0$ $x_1 \ln x_1 \rightarrow 0$ y $\ln x_2 = 0$, con lo que la entropía de mezcla se anula.

Nótese que se trata de situaciones diferentes y no de estados diferentes de un mismo sistema. No hay un proceso que lleve de 1 (iguales) a 2 (diferentes).