

6. KEVERÉSI ENTRÓPIA

A keverési entrópia roppant fontos fogalomalkotása a termodinamikának: erre a fogalomra épül a gáz, folyékony és szilárd keverékek és oldatok számos fizikai és kémiai tulajdonságának elmélete.

Gázok és folyadékok keveredése entrópiánövekedéssel jár, azért, mert utána a keveredő anyagok mindegyikének molekulái már az egész keverék térfogatából választhatnak tartózkodási helyet, így szabadságuk megnövekszik. A keverési entrópia tehát lényegében a komponensek térfogatnövekedéséből ered.

Lássuk be ezt explicite két azonos p nyomású és V térfogatú gáz esetére, amelyek egyikének (az „ A ” gáznak) mennyisége N_A mól, a másiké („ B ” gáz) N_B mól, a létrejövő keverék moláris koncentrációi tehát $x_A = N_A/N$, $x_B = N_B/N$, ahol $N = N_A + N_B$, így teljesül, hogy $x_A + x_B = 1$. A keverés előtti V_A ill. V_B térfogatokat az ideális gáz $pV = NRT$ állapotegyenlete határozza meg. Mivel az állapotegyenlet „univerzális”, anyagtól független, csak a mólszámokat tartalmazza, így keverés után is érvényes lesz; azt adja, hogy a keverék is p nyomású és T hőmérsékletű lesz, ha $V = V_A + V_B$ térfogatba zárjuk.

Számítsuk ki az entrópiánövekedést úgy, hogy a keverést két elgondolt lépésben végezzük:

1. Munkavégzés nélküli Joule–Gay–Lussac folyamattal tágítsuk ki mindkét ideális gázt V térfogatra: ilyen folyamatban tudjuk, hogy a hőmérséklet nem változik. Mivel az ideális gáz entrópiája $Ns_0(T) + NR \ln V$, a kitágítással járó entrópiánövekedés $\Delta^{(1)}S = N_A R \ln(V/V_A) + N_B R \ln(V/V_B)$.
2. Toljuk össze a két kitágított gázt úgy, hogy közben mindkettőt féligáteresztő dugattyúk tartják V térfogaton: az „ A ” gázt olyan dugattyú, amely a „ B ” gázt áteresztí és viszont. Ebben a második lépésben, amely reverzibilisen játszódik le (a két tartályt a féligáteresztő falakkal szét is lehet húzni), munkavégzés nem történik, mert a komponensek a maguk tartályát elől-hátul nyomják, a másik gázt tartó falon pedig szabadon átsétálnak, így a hőmérséklet nem változik. Ezért aztán hőátadás sem

történik. Végző mérlegben ez a lépés nem változtatja meg az entrópiát:
 $\Delta^{(2)}S = 0$.

A végeredmény:

$$\Delta S = N_A R \ln \frac{V}{V_A} + N_B R \ln \frac{V}{V_B} = -NR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

Ez a kifejezés, amely a gáz természetéről semmi információt sem tartalmaz, csak a koncentrációktól függ, a levezetésén messze túlmutató módon meghatározza nem-ideális gáz, folyékony és szilárd keverékek tulajdonságait is. Ennek oka az, hogy az entrópia *megváltozásai* additívak, így az anyagmennyiségektől erősen nemlineárisan függő keverési entrópia az ideális gáztól bármilyen végállapotig terjedő úton megmarad, mint *integrációs állandó*. Ezt az oldatok termodinamikája (lásd Landau-Lifsic V. kötetét vagy bármelyik komoly fizikai kémia könyvet) folytonosan kihasználja.

Ismerkedjünk meg a fenti kifejezés egy fontos matematikai tulajdonságával. Bevezetve kétkomponensű keverékre az $x_A := x$, $x_B := 1 - x$ jelölést, írjuk így a keverési entrópiát: $\Delta S = -NR(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x))$. Ennek a függvénynek x szerinti deriváltja a 0, 1 végpontokban (tiszta „A” ill. tiszta „B” anyag) $\pm\infty$, aminek az az egyszerű fizikai tartalma, hogy tiszta anyagban kevés beoldott szennyező óriási teret járhat be szabadon, amihez atomonként óriási entrópia tartozik. Ezt az $F = U - TS$ szabadenergiában kompenzálni csak sok energiával lehet, ezért nehéz bármilyen anyagot nagy tisztaságban előállítani.

Paramágneses anyagok sokszor úgy tekinthetők, mint egy kristályrács véletlenszerűen különböző irányba mágnesezett csomópontjainak keveréke. Az x koncentráció az eredő mágnesezettségtől függ, amely így kontrollálja a keverék entrópiáját. Ezt többszörösen ki lehet használni a fázisátmenetek statisztikus fizikai elméletében.

Gibbs vette észre, hogy a keverési entrópia annyira nem függ az anyagi minőségtől, hogy matematikailag még azt sem „veszi észre”, ha két azonos gázt akarok összekeverni. Ez viszont fizikailag abszurd: azonos gázok vagy folyadékok összekeverésénél nem történik semmi, így az entrópia sem növekedhet. Ez a híres **Gibbs-féle paradoxon**, amit alátámaszt az entrópia számtalan mérésével alátámasztott homogenitása is. A zavarbaejtő ellentmondást csak a kvantummechanika oldotta fel, amely megerősítette, hogy azonos molekulákból vagy különböző molekulákból álló rendszerek tényleg alapvetően különböznek

egymástól: azonos részecskék, atomok vagy molekulák megkülönböztethetetlenek, felcserélésükkel nem keletkezik új mikroállapot, így „keverésük” nemlétező folyamat, amellyel nem növekedhet az entrópia. Csak csodálhatjuk Gibbs intuícióját, aki évtizedekkel a kvantummechanika előtt meghallotta a mikrovilágnak ezt a termodinamikán át küldött üzenetét és túllépett a fizikailag abszurd matematikai eredményen.