

Multikomponentní ideální plyn a směšovací entropie

Dle tzv. *Gibbsova teorému* platí, že entropie směsi ideálních plynů je součtem entropií, které by měly jednotlivé plyny, kdyby samy jednotlivě zabíraly objem V při teplotě T . V řeči rovnic to znamená, že

$$S = \sum_i S_i,$$

kde entropie i -té složky směsi je

$$S_i = N_i s_{0i} + N_i R \log \left[\left(\frac{U_i}{U_{0i}} \right)^{c_i} \left(\frac{V_i}{V_{0i}} \right) \left(\frac{N_{0i}}{N_i} \right)^{c_i+1} \right]. \quad (1)$$

Zde U_i , V_i , N_i jsou nezávislé proměnné a U_{0i} , V_{0i} , N_{0i} jsou parametry referenčního stavu i -tého plynu, ve kterém má molární entropii s_{0i} a tedy celkovou entropii $N_{0i}s_{0i}$. Všechny plyny se nicméně nacházejí ve společném objemu a jsou v tepelné rovnováze, tedy $V_i = V$ a $T_i = T$. Teplota T je svázána s celkovou vnitřní energií $U = \sum_i U_i$ vztahem

$$U = RT \sum_i c_i N_i. \quad (2)$$

Navíc můžeme pro všechny plyny volit referenční stavy U_{0i} , V_{0i} , N_{0i} tak, že jsou charakterizovány stejnou teplotou T_0 (svázána s referenčními vnitřními energiemi U_{0i} a počty částic N_{0i} vztahem analogickým k (2)) a stejným molárním objemem $v_0 = V_{0i}/N_{0i}$ (nevede nutně na $s_{0i} = s_0!$). Dosazením do rovnice (1) dostáváme pro celkovou entropii

$$S = \sum_i N_i s_{0i} + R \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \sum_i c_i N_i + R \sum_i N_i \log \left(\frac{V}{v_0 N_i} \right). \quad (3)$$

Odtud dosazením z rovnice (2) dostáváme fundamentální rovnici směsi ideálních plynů $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots)$. Rovnice (3) zjevně odpovídá Gibbsovu teorému.

Vztah pro entropii, který lépe vystihuje rozdíl mezi jednosložkovým plynem o počtu částic $N = \sum_i N_i$ a směsí, dostaneme úpravou posledního členu v rovnici (3), pokud výraz v logaritmu rozšíříme N/N :

$$\sum_i N_i \log \left(\frac{V}{v_0 N_i} \right) = \sum_i N_i \log \left(\frac{v}{v_0} \frac{N}{N_i} \right) = \sum_i N_i \log \left(\frac{v}{v_0} \right) + \sum_i N_i \log \left(\frac{N}{N_i} \right) \quad (4)$$

Výraz pro celkovou entropii potom přejde na tvar

$$S = \sum_i N_i s_{0i} + R \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \sum_i c_i N_i + NR \log \left(\frac{v}{v_0} \right) - R \sum_i N_i \log \left(\frac{N_i}{N} \right). \quad (5)$$

První řádek lze interpretovat jako soubor jednotlivých plynů, které mají stejnou teplotu a molární objem jako celá směs, ale jsou odděleny v jednotlivých objemech V_i , případně jako jednosložkový ideální plyn s nějakou průměrnou tepelnou kapacitou $\bar{c} = \sum c_i N_i / N$ a s $\bar{s}_0 = \sum s_{0i} N_i / N$. Poslední člen

$$S_{mix} = -R \sum_i N_i \log \left(\frac{N_i}{N} \right) > 0 \quad (6)$$

je tzv. *směšovací entropie* a vyjadřuje rozdíl mezi entropií směsi plynu a souborem jednotlivých oddělených složek, které mají stejnou teplotu a hustotu N_i/V_i jako celá směs.