Multikomponentní ideální plyn a směšovací entropie

Dle tzv. *Gibbsova teorému* platí, že entropie směsi ideálních plynů je součtem entropií,[1] 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

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

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

$$U = k_B T \sum_i c_i N_i. \tag{2}$$

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

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

Odtud dosazením z rovnice (2) dostáváme entropii směsi ideálních plynů v přirozených proměnných, tedy fundamentální rovnici $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots)$. 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 druhém logaritmu rozšíříme N/N:

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

[1] Že je to správný předpoklad nahlédneme později z chování dalších termodynamických potenciálů a především potom na základě statisticko-mechanického popisu. V tuto chvíli lze více či méně přesvědčivě argumentovat aditivitou entropie přes *neinteragující* podsystémy a faktem, že ideální plyn je plyn *neinteragujících* částic.

Výraz pro celkovou entropii potom přejde na tvar

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

První řádek lze interpretovat jako soubor jednotlivých plynů, které mají stejnou teplotu a molární objem (t.j. hustotu) jako celá směs, ale jsou odděleny v jednotlivých objemech $V_i = vN_i$, nebo jako jednosložkový ideální plyn s nějakou průměrnou tepelnou kapacitou $\bar{c} = \sum c_i N_i / N$ a s $\bar{s}_0 = \sum s_{0i} N_i / N$ uzavřený v objemu $V = vN = v \sum_i N_i$. Poslední člen

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

je potom 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.