

GIANNI CESINI
GIOVANNI LATINI
FABIO POLONARA

Fisica tecnica

seconda edizione



EDIZIONE DIGITALE SU
PANDORA
CAMPUS

CittaStudi
EDIZIONI

APPROFONDIMENTI

Capitolo 11

a cura di:
Gianni Cesini
Giovanni Latini
Fabio Polonara

MISCELE DI GAS – ARIA ATMOSFERICA

11.2

MISCELE DI GAS

La massa di una miscela (i cui componenti non reagiscano tra loro) può essere quantificata misurandola in [kg] ovvero in termini di numero di moli (n). Anche la sua composizione può essere specificata in termini di massa ovvero di numero di moli di ciascun componente (per la definizione di mole cfr. § 2.6.2).

La massa (m_m) di una miscela di gas costituita da (k) componenti è data da:

$$m_m = m_1 + m_2 + \dots + m_k = \sum_{i=1}^k m_i \quad [\text{kg}] \quad (11.1)$$

La **frazione in massa** del componente (i-esimo), ($x_{m,i}$), è definita dal rapporto:

$$x_{m,i} = \frac{m_i}{m_m} \quad (11.2)$$

È ovvio che la somma delle (k) frazioni in massa dei componenti di una miscela è pari all'unità:

$$\sum_{i=1}^k x_{m,i} = 1 \quad (11.3)$$

Operando in termini di moli, il numero di moli (n_m) di una miscela di gas costituita da (k) componenti è dato da:

$$n_m = n_1 + n_2 + \dots + n_k = \sum_{i=1}^k n_i \quad [\text{mol}] \quad (11.4)$$

e la **frazione molare** del componente (i-esimo), (y_i), è definita dal rapporto:

$$y_i = \frac{n_i}{n_m} \quad (11.5)$$

Anche in questo caso è ovvio che la somma delle (k) frazioni molari dei componenti di una miscela è pari all'unità:

$$\sum_{i=1}^k y_i = 1 \quad (11.6)$$

Se si indica con (M_i) la massa molecolare del componente (i -esimo) della miscela, misurata in $[\text{kg mol}^{-1}]$, allora la massa di un componente della miscela e il suo numero di moli sono correlati attraverso la:

$$m_i = M_i \cdot n_i \quad [\text{kg}] \quad (11.7)$$

Da questa definizione è possibile derivare la definizione di **massa molare apparente** (o peso molecolare medio) di una miscela:

$$M_m = \frac{m_m}{n_m} \quad [\text{kg kmol}^{-1}] \quad (11.8)$$

Combinando le equazioni (11.1), (11.7) e (11.8) si ottiene:

$$m_m = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_k M_k = n_m M_m \quad [\text{kg}] \quad (11.9)$$

e poi, dalla definizione di frazione molare:

$$M_m = \sum_{i=1}^k y_i M_i \quad [\text{kg kmol}^{-1}] \quad (11.10)$$

Combinando opportunamente le definizioni introdotte si vede che la frazione molare e la frazione in massa di un componente (i -esimo) sono correlate dalla:

$$x_{m,i} = \frac{m_i}{m_m} = \frac{n_i M_i}{n_m M_m} = y_i \frac{M_i}{M_m} \quad (11.11)$$

11.2.1

COMPORTAMENTO DELLE MISCELE DI GAS IDEALI E REALI

Il comportamento (pVT) di una miscela di gas ideali si basa sui due modelli introdotti con le leggi di Dalton e di Amagat.

11.2.1.1

LEGGE DI DALTON DI ADDITIVITÀ DELLE PRESSIONI

Secondo la Legge di Dalton (John Dalton, 1766-1844) “la pressione totale esercitata da una miscela di gas ideali è la somma delle pressioni parziali (p_i) dei componenti, ciascuna misurata con il solo componente presente nel volume della miscela e alla sua temperatura”. In simboli:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i \quad [\text{Pa}] \quad (11.12)$$

La Figura 11.1 rappresenta graficamente il dettato della Legge di Dalton.

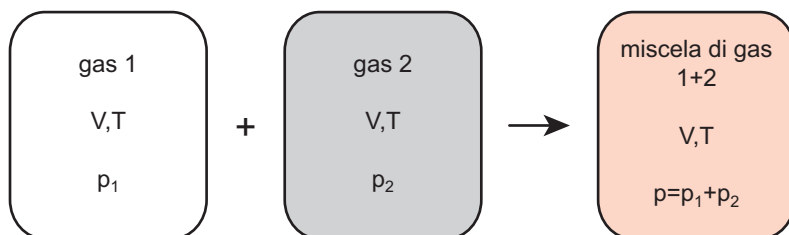


Figura 11.1
Rappresentazione grafica della Legge di Dalton

Se ci si ricorda che al § 3.3.1 il gas ideale è stato definito come quel gas per il quale le molecole siano punti privi di massa e siano assenti le forze intermolecolari è immediato pensare che il gas ideale soddisfi pienamente la Legge di Dalton, in base alla quale i componenti della miscela non sono influenzati uno dall'altro. Ciò è confermato anche dall'evidenza sperimentale con gas reali a bassa pressione e alta temperatura, cioè quelli definiti a comportamento ideale.

Per i gas reali a comportamento non ideale la Legge di Dalton si può assumere valida solo in prima approssimazione, in quanto le forze intermolecolari non sono più trascurabili specie quando i gas sono densi.

11.2.1.2

LEGGE DI AMAGAT DI ADDITIVITÀ DEI VOLUMI

Secondo la Legge di Amagat (Emile-Hilaire Amagat, 1841-1915) “il volume totale di una miscela di gas è la somma dei volumi che ciascun gas occuperebbe se venissero misurati individualmente alla pressione e alla temperatura della miscela”. In simboli:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k = \sum_{i=1}^k V_i \quad [\text{m}^3] \quad (11.13)$$

La Figura 11.2 rappresenta graficamente il dettato della Legge di Amagat.

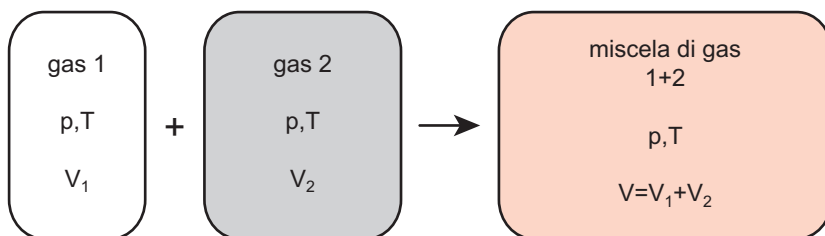


Figura 11.2
Rappresentazione grafica della Legge di Amagat

La Legge di Amagat è valida a rigore per i gas a comportamento ideale e solo in prima approssimazione per i gas reali.

11.2.1.3

MISCELE DI GAS IDEALI

Alla luce della Legge di Dalton e dell'equazione di stato del gas ideale (eq. 3.6 e 3.7) la pressione (p_i) esercitata dal componente (i-esimo) di una miscela di gas ideali vale:

$$p_i = \frac{n_i \bar{R} T}{V} \quad [\text{Pa}] \quad (11.14)$$

dove con (T) e (V) si indicano la temperatura assoluta e il volume della miscela, (\bar{R}) è la costante universale dei gas, definita al § 3.3.1, e (n_i) è il numero di moli di gas.

Sostituendo l'espressione appena trovata per (p_i) nella Legge di Dalton si ha:

$$\begin{aligned} p &= \frac{n_1 \bar{R} T}{V} + \frac{n_2 \bar{R} T}{V} + \dots + \frac{n_k \bar{R} T}{V} = \\ &= (n_1 + n_2 + \dots + n_k) \frac{\bar{R} T}{V} = \frac{n_m \bar{R} T}{V} \quad [\text{Pa}] \quad (11.15) \end{aligned}$$

da cui si vede che anche il comportamento di una miscela di gas ideali può essere descritto dall'equazione di stato del gas ideale.

Operando ancora sull'eq. (11.15) si ottiene:

$$p = \frac{n_m \bar{R} T}{V} = \frac{m_m}{M_m} \frac{\bar{R} T}{V} = \frac{m_m T}{V} \frac{\bar{R}}{M_m} = \frac{m_m R_m T}{V} \quad [\text{Pa}] \quad (11.16)$$

avendo indicato con:

$$R_m = \frac{\bar{R}}{M_m} \quad [\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}] \quad (11.17)$$

la costante caratteristica apparente della miscela.

Le due forme dell'equazione di stato di una miscela di gas ideali (11.15) e (11.16) rappresentano la scrittura in termini molari e di massa, rispettivamente.

Combinando le equazioni (11.14) e (11.15) si può correlare la pressione (p_i) del componente (i-esimo) della miscela alla sua frazione molare:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{\frac{n_i \bar{R} T}{V}}{\frac{n_m \bar{R} T}{V}} = \frac{n_i}{n_m} = y_i \quad (11.18)$$

$$p_i = y_i \cdot p \quad (11.19)$$

La pressione (p_i) del componente (i-esimo) della miscela può essere dunque vista come prodotto della pressione totale della miscela per la frazione molare del componente (i-esimo), ed è di solito indicata con il termine di **pressione parziale** del componente (i-esimo) della miscela.

Ripetendo per il volume, sulla base della Legge di Amagat, lo stesso procedimento appena visto per la pressione si ha:

$$V_i = \frac{n_i \bar{R}T}{p} \quad (11.20)$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{n_1 \bar{R}T}{p} + \frac{n_2 \bar{R}T}{p} + \dots + \frac{n_k \bar{R}T}{p} = \\ &= (n_1 + n_2 + \dots + n_k) \frac{\bar{R}T}{p} = \frac{n_m \bar{R}T}{p} \quad [\text{m}^3] \end{aligned} \quad (11.21)$$

Anche qui, combinando le equazioni (11.20) e (11.21) si può correlare il volume (V_i) del componente (i-esimo) della miscela alla sua frazione molare:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{\frac{n_i \bar{R}T}{p}}{\frac{n_m \bar{R}T}{p}} = \frac{n_i}{n_m} = y_i \quad (11.22)$$

$$V_i = y_i \cdot V \quad [\text{m}^3] \quad (11.23)$$

Questo risultato consente un'interessante interpretazione fisica del significato di (V_i): si consideri una miscela di due gas a comportamento ideale contenuta in un volume (V) in equilibrio alla pressione (p) e alla temperatura (T). Se si pensa di poter separare i due gas mantenendo costanti pressione e temperatura, allora i due gas occuperebbero ciascuno un volume pari al (V_i) che si ottiene applicando l'eq. (11.23) e che è definito **volume parziale** del componente (i-esimo). Questo risultato è rappresentato graficamente in Figura 11.2.

Dalle eq. (11.19) e (11.23) è immediato ricavare che:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} \quad (11.24)$$

cioè che per una data miscela di gas ideali la frazione molare, il rapporto tra pressione parziale e pressione totale e il rapporto tra volume parziale e volume totale sono uguali.

Una importante conseguenza di questo risultato è che un'analisi volumetrica dei componenti della miscela permette di passare all'analisi molare e, da qui, all'analisi di massa attraverso la eq. (11.11).

Esempio 11.1

Calcolare il peso molecolare medio (o massa molare apparente) dell'aria atmosferica approssimata come una miscela dei seguenti gas: 78,1% in volume di N_2 , 21,0% in volume di O_2 , 0,9% in volume di Argon.

Si trascurino la presenza di anidride carbonica e degli altri gas rari e si consideri solo la miscela aria secca, senza la presenza del vapore acqueo.

Analisi

Il problema si risolve applicando le eq. (11.8), (11.9) e (11.14).

$$\begin{aligned} M_{\text{aria secca}} &= \frac{m_m}{n_m} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3}{n_m} = M_1 \frac{n_1}{n_m} + M_2 \frac{n_2}{n_m} + M_3 \frac{n_3}{n_m} = \\ &= M_1 y_1 + M_2 y_2 + M_3 y_3 = M_1 \frac{V_1}{V_m} + M_2 \frac{V_2}{V_m} + M_3 \frac{V_3}{V_m} \end{aligned}$$

Soluzione

$$M_{\text{aria secca}} = 28,01 \cdot 0,781 + 32,0 \cdot 0,210 + 39,94 \cdot 0,009 = 28,955 \quad [\text{kg kmol}^{-1}]$$

Discussione

Un'analisi più dettagliata nella quale si considerino tutti i gas presenti nell'aria e si adottino percentuali più accurate porta al valore di peso molecolare medio dell'aria secca comunemente accettato, che è pari a:

$$M_{\text{aria secca}} = 28,966 \quad [\text{kg kmol}^{-1}]$$

Esempio 11.2

Una miscela è composta in massa dal 5% di idrogeno, dal 45% di metano e dal 50% di anidride carbonica.

Calcolare:

- la massa molare apparente
- la composizione in volume
- la costante apparente della miscela

Analisi

La massa molare apparente si valuta con l'eq. (11.10) dopo aver calcolato il numero di moli contenute nell'unità di massa della miscela con l'eq. (11.11) in cui (M_m) è posto uguale a 1 e (M_i) è la massa molare del componente i-esimo.

$$n_i = x_{m,i} \frac{M_m}{M_i} = x_{m,i} \frac{1}{M_i}$$

Noto il numero di moli totali contenuto nell'unità di massa della miscela, si valuta la frazione molare dei componenti con l'eq. (11.5).

A questo punto è possibile applicare l'eq. (11.10) per calcolare la massa molare apparente della miscela.

La frazione in volume corrisponde alla frazione molare (cfr. eq. 11.24).

La costante apparente della miscela si calcola con l'eq. (11.17).

Soluzione

Le moli di ciascun componente contenute nell'unità di massa di miscela sono:

$$n_{H_2} = x_{m,H_2} \frac{1}{M_{H_2}} = 0,05 \cdot \frac{1}{2} = 0,025$$

$$n_{CH_4} = x_{m,CH_4} \frac{1}{M_{CH_4}} = 0,45 \cdot \frac{1}{16} = 0,028$$

$$n_{CO_2} = x_{m,CO_2} \frac{1}{M_{CO_2}} = 0,50 \cdot \frac{1}{44} = 0,011$$

Il numero totale di moli contenute nell'unità di massa della miscela è pertanto pari a:

$$n_m = 0,025 + 0,028 + 0,011 = 0,064$$

La frazione molare dei singoli componenti vale dunque:

$$y_{H_2} = \frac{0,025}{0,064} = 0,388$$

$$y_{CH_4} = \frac{0,028}{0,064} = 0,436$$

$$y_{CO_2} = \frac{0,011}{0,064} = 0,176$$

La massa molare apparente vale, infine:

$$M_m = y_{H_2} M_{H_2} + y_{CH_4} M_{CH_4} + y_{CO_2} M_{CO_2} =$$

$$= 0,388 \cdot 2 + 0,436 \cdot 16 + 0,176 \cdot 44 = 15,51 \quad [\text{kg kmol}^{-1}]$$

La composizione in volume si ricava direttamente dalla frazione molare:

$$\frac{V_{H_2}}{V} = y_{H_2} = 38,8\%$$

$$\frac{V_{CH_4}}{V} = y_{CH_4} = 43,6\%$$

$$\frac{V_{CO_2}}{V} = y_{CO_2} = 17,6\%$$

La costante apparente della miscela vale:

$$R_m = \frac{\bar{R}}{M_m} = \frac{8,314}{15,51} = 0,536 \quad [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Discussione

Si noti che la presenza dell'idrogeno in termini di massa è molto piccola ma cresce notevolmente in termini molari e volumetrici.

11.2.1.4

MISCELE DI GAS REALI

La trattazione delle miscele di gas si complica quando non è più possibile accettare per i componenti della miscela l'ipotesi di comportamento ideale.

In questo caso esistono almeno due possibilità per valutare il comportamento delle miscele in maniera semplice.

La prima possibilità consiste nel ritenere valide anche per le miscele reali le Leggi di Dalton di additività delle pressioni e di Amagat di additività dei volumi e poi ricorrere al concetto di **fattore generalizzato di comprimibilità della miscela**, (Z_m) (cfr. § 3.3.1.1).

Nella Legge di Dalton:

$$p = \sum_{i=1}^k p_i \quad [\text{Pa}] \quad (11.12)$$

il termine che introduce la pressione parziale (p_i) del componente (i-esimo) per un gas reale può essere valutato con le eq. (3.8) e (11.14):

$$p_i = \frac{Z_i n_i \bar{R} T}{V} \quad [\text{Pa}] \quad (11.25)$$

dove (Z_i) è il fattore di comprimibilità del componente (i-esimo).

Si definisce allora fattore generalizzato di comprimibilità della miscela il termine:

$$Z_m = \frac{pV}{n_m \bar{R} T} \quad [\text{Pa}] \quad (11.26)$$

Combinando le eq. (11.12), (11.25) e (11.2) si ha:

$$n_m Z_m = \sum_{i=1}^k n_i Z_i \quad (11.27)$$

da cui:

$$Z_m = \frac{\sum_{i=1}^k n_i Z_i}{n_m} = \sum_{i=1}^k y_i Z_i \quad (11.28)$$

Lo stesso risultato può essere ottenuto partendo dalla legge di Amagat:

$$V = \sum_{i=1}^k V_i \quad [\text{m}^3] \quad (11.13)$$

e usando la stessa procedura appena vista; si parte da:

$$V_i = \frac{Z_i n_i \bar{R} T}{p} \quad [\text{m}^3] \quad (11.29)$$

per arrivare a:

$$Z_m = \sum_{i=1}^k y_i Z_i \quad (11.30)$$

Si tenga presente che il fattore di comprimibilità della miscela calcolato con l'eq. (11.28) risulta diverso da quello calcolato con l'eq. (11.30). I fattori di comprimibilità dei componenti assumono infatti valori diversi se calcolati partendo dalla Legge di Dalton piuttosto che dalla Legge di Amagat.

In effetti sarebbe corretto riscrivere le due equazioni nella forma più precisa:

$$Z_m = \sum_{i=1}^k (y_i Z_i)_{T,V} \quad (11.28)$$

$$Z_m = \sum_{i=1}^k (y_i Z_i)_{T,p} \quad (11.30)$$

Nel caso dell'eq. (11.28), ottenuta partendo dalla Legge di Dalton, i fattori di comprimibilità dei singoli componenti sono calcolati alla temperatura (T) e al volume totale (V) della miscela.

Nel caso dell'eq. (11.30), ottenuta partendo dalla Legge di Amagat, i fattori di comprimibilità dei singoli componenti sono calcolati alla temperatura (T) e alla pressione totale (p) della miscela.

Utilizzando la eq. (11.30) si ottengono risultati più precisi in quanto il fattore di comprimibilità di ogni componente è ottenuto alla temperatura e alla pressione della miscela, e si mettono in conto anche le forze intermolecolari esercitate tra le molecole di gas diversi presenti nella miscela.

Utilizzando la eq. (11.28) l'effetto delle forze intermolecolari non può essere messo in conto e si rischia di sottostimarli. È bene pertanto limitare l'uso dell'eq. (11.28) a situazioni in cui la miscela si trovi a bassa pressione.

La seconda modalità a disposizione per valutare il comportamento di una miscela di gas reali consiste nel considerarla alla stregua di una sostanza pura (o, meglio, pseudo-pura) caratterizzata da fittizi parametri termodinamici al punto critico con i quali utilizzare il principio degli stati corrispondenti (cfr. § 3.3.1.1) e il diagramma generalizzato di comprimibilità (Figura 3.21).

Temperatura e pressione pseudo-critica della sostanza pseudo-pura vengono determinati utilizzando la cosiddetta **regola di Kay** partendo dai corrispondenti valori relativi ai componenti della miscela nel modo che segue:

$$T_{C,m} = \sum_{i=1}^k (y_i T_{C,i}) \quad [\text{K}] \quad (11.31)$$

$$P_{C,m} = \sum_{i=1}^k (y_i P_{C,i}) \quad [\text{Pa}] \quad (11.32)$$

Con i due metodi qui descritti l'errore che ci commette nel valutare il comportamento delle miscele di gas reali risulta generalmente inferiore al 10% per la gran parte delle applicazioni della tecnica.

Se l'errore non fosse ritenuto accettabile occorre valutare il comportamento dei componenti della miscela con le equazioni di stato introdotte al § 3.3.2.

11.2.2

PROPRIETÀ DELLE MISCELE DI GAS IDEALI

In una miscela di gas ideali che occupa un volume (V) alla temperatura (T) e alla pressione (p), la temperatura di ogni singolo componente è la stessa della miscela mentre la pressione parziale di ogni componente (p_i) è data da ($y_i p$).

Per valutare le altre proprietà della miscela di gas ideali si può ricorrere alla cosiddetta **Legge di Gibbs-Dalton**, che altro non è che una generalizzazione della Legge di Dalton di additività delle pressioni.

Secondo la Legge di Gibbs-Dalton in una miscela di gas ideali ogni componente della miscela agisce come se fosse da solo nel volume (V) occupato dalla miscela, alla stessa temperatura (T) della miscela.

Ne consegue che tutte le altre proprietà estensive della miscela possono essere determinate sommando i contributi alla particolare proprietà di tutti i gas componenti.

11.2.2.1

ENERGIA INTERNA, ENTALPIA E CALORI SPECIFICI DELLE MISCELE DI GAS IDEALI

In particolare, l'energia interna di una miscela di gas ideali, in accordo con la Legge di Gibbs-Dalton, può essere espressa come:

$$U_m = U_1 + U_2 + \dots + U_k = \sum_{i=1}^k U_i \quad [\text{J}] \quad (11.33)$$

L'energia interna di ciascun componente può essere espressa su base molare o su base di massa, rispettivamente:

$$U_m = n_m \bar{u}_m = n_1 \bar{u}_1 + n_2 \bar{u}_2 + \dots + n_k \bar{u}_k = \sum_{i=1}^k (n_i \bar{u}_i) \quad [\text{J}] \quad (11.34)$$

$$U_m = m_m u_m = m_1 u_1 + m_2 u_2 + \dots + m_k u_k = \sum_{i=1}^k (m_i u_i) \quad [\text{J}] \quad (11.35)$$

dove:

- (\bar{u}_m) è l'energia interna specifica della miscela in termini molari, esprimibile in base alla (11.34) come:

$$\bar{u}_m = y_1 \bar{u}_1 + y_2 \bar{u}_2 + \dots + y_k \bar{u}_k = \sum_{i=1}^k (y_i \bar{u}_i) \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.36)$$

- (u_m) è l'energia interna specifica della miscela in termini di massa, esprimibile in base alla (11.35) come:

$$u_m = x_{m,1} u_1 + x_{m,2} u_2 + \dots + x_{m,k} u_k = \sum_{i=1}^k (x_{m,i} u_i) \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.37)$$

Tutti i termini soprasegnati, come (\bar{u}_m) , sono grandezze specifiche in termini molari, cioè riferite alla singola [kmol], mentre le stesse grandezze specifiche senza soprasegnatura sono date in termini di massa, cioè riferite al singolo [kg].

Poiché nelle applicazioni della Termodinamica quello che serve determinare è la variazione della proprietà durante una trasformazione, segue direttamente dalle eq. (11.34) e (11.35) che:

$$\Delta U_m = \sum_{i=1}^k (n_i \cdot \Delta \bar{u}_i) \quad [\text{J}] \quad (11.38)$$

$$\Delta U_m = \sum_{i=1}^k (m_i \cdot \Delta u_i) \quad [\text{J}] \quad (11.39)$$

con le quali è possibile calcolare la variazione di energia interna specifica su base molare e massica, rispettivamente, come:

$$\Delta \bar{u}_m = \sum_{i=1}^k (y_i \cdot \Delta \bar{u}_i) \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.40)$$

$$\Delta u_m = \sum_{i=1}^k (x_{m,i} \cdot \Delta u_i) \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.41)$$

È bene ricordare che per un gas ideale l'energia interna è funzione della sola temperatura (cfr. § 3.5.2.1), così come l'entalpia, per la cui espressione nel caso di una miscela di gas ideali è facile ricorrere alla stessa procedura appena vista per l'energia interna:

$$H_m = H_1 + H_2 + \dots + H_k = \sum_{i=1}^k H_i \quad [\text{J}] \quad (11.42)$$

L'entalpia di ciascun componente può essere espressa su base molare o su base di massa, rispettivamente:

$$H_m = n_m \bar{h}_m = n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2 + \dots + n_k \bar{h}_k = \sum_{i=1}^k (n_i \bar{h}_i) \quad [\text{J}] \quad (11.43)$$

$$H_m = m_m h_m = m_1 h_1 + m_2 h_2 + \dots + m_k h_k = \sum_{i=1}^k (m_i h_i) \quad [\text{J}] \quad (11.44)$$

dove:

- (\bar{h}_m) è l'entalpia specifica della miscela in termini molari, esprimibile in base alla (11.43) come:

$$\bar{h}_m = y_1 \bar{h}_1 + y_2 \bar{h}_2 + \dots + y_k \bar{h}_k = \sum_{i=1}^k (y_i \bar{h}_i) \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.45)$$

- (h_m) è l'entalpia specifica della miscela in termini di massa, esprimibile in base alla (11.44) come:

$$h_m = x_{m,1}h_1 + x_{m,2}h_2 + \dots + x_{m,k}h_k = \sum_{i=1}^k (x_{m,i}h_i) \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.46)$$

Poiché nelle applicazioni della Termodinamica quello che serve determinare è la variazione della proprietà durante una trasformazione, segue direttamente dalle eq. (11.43) e (11.44) che:

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^k (n_i \cdot \Delta \bar{h}_i) \quad [\text{J}] \quad (11.47)$$

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^k (m_i \cdot \Delta h_i) \quad [\text{J}] \quad (11.48)$$

con le quali è possibile calcolare la variazione di entalpia specifica su base molare e massica, rispettivamente, come:

$$\Delta \bar{h}_m = \sum_{i=1}^k (y_i \cdot \Delta \bar{h}_i) \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.49)$$

$$\Delta h_m = \sum_{i=1}^k (x_{m,i} \cdot \Delta h_i) \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.50)$$

Ricordando che le variazioni di energia interna e di entalpia per i gas ideali possono essere calcolate, se si ipotizzano costanti i calori specifici, con le eq. (3.33) e (3.34):

$$\Delta u_i \cong c_{v,i} \Delta T \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (3.33)$$

$$\Delta h_i \cong c_{p,i} \Delta T \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (3.34)$$

le variazioni di energia interna e di entalpia per una miscela di gas ideali si possono allora esprimere come:

$$\Delta \bar{u}_m = \left(\sum_{i=1}^k y_i \cdot \bar{c}_{v,i} \right) \Delta T \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.51)$$

$$\Delta u_m = \left(\sum_{i=1}^k x_{m,i} \cdot c_{v,i} \right) \Delta T \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.52)$$

$$\Delta \bar{h}_m = \left(\sum_{i=1}^k y_i \cdot \bar{c}_{p,i} \right) \Delta T \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.53)$$

$$\Delta h_m = \left(\sum_{i=1}^k x_{m,i} \cdot c_{p,i} \right) \Delta T \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.54)$$

Con questi ultimi risultati è possibile pensare di definire un calore specifico medio per la miscela di gas ideale, sia su base molare che massica, come segue:

$$\bar{c}_{v,m} = \sum_{i=1}^k y_i \cdot \bar{c}_{v,i} \quad [\text{J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.55)$$

$$c_{v,m} = \sum_{i=1}^k x_{m,i} \cdot c_{v,i} \quad [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.56)$$

$$\bar{c}_{p,m} = \sum_{i=1}^k y_i \cdot \bar{c}_{p,i} \quad [\text{J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.57)$$

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^k x_{m,i} \cdot c_{p,i} \quad [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.58)$$

In questo modo la determinazione delle variazioni di energia interna e di entalpia si semplifica nelle:

$$\Delta \bar{u}_m = \bar{c}_{v,m} \Delta T \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.59)$$

$$\Delta u_m = c_{v,m} \Delta T \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.60)$$

$$\Delta \bar{h}_m = \bar{c}_{p,m} \Delta T \quad [\text{J kmol}^{-1}] \quad (11.61)$$

$$\Delta h_m = c_{p,m} \Delta T \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (11.62)$$

Esempio 11.3

Si supponga di portare la miscela dell'esempio 11.2, considerata come composta da gas ideali, da una condizione con $T_1 = 293 \text{ K}$ e $p_1 = 1 \text{ bar}$ a una temperatura $T_2 = 350 \text{ K}$ con un processo isobaro.

Calcolare la variazione di entalpia specifica della miscela sia in termini di massa sia in termini molari.

Analisi

La variazione di entalpia si calcola, per una miscela di gas ideali per i quali vale la semplificazione dell'eq. (3.34), utilizzando l'eq. (11.61) se si lavora su base massica e l'eq. (11.50) se si lavora su base molare.

Il problema si riduce quindi al calcolo dei calori specifici medi per la miscela, in accordo con le eq. (11.58) e (11.57).

Accettando di considerare costanti i calori specifici dei gas ideali componenti nell'intervallo di temperatura dell'esempio, i valori di tali calori specifici si trovano sulle tabelle delle proprietà in appendice.

Soluzione

I valori del calore specifico a pressione costante in termini di massa dei tre gas che compongono la miscela si trovano tabulati per un valore della temperatura di 300 K , più che accettabile per il caso in questione:

$$c_{p,H_2} = 14,307 [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$c_{p,CH_4} = 2,2537 [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$c_{p,CO_2} = 0,846 [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

I calori specifici su base molare si trovano moltiplicando i valori su base massica per il peso molecolare dei gas:

$$\bar{c}_{p,H_2} = 14,307 \cdot 2 = 28,614 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$\bar{c}_{p,CH_4} = 2,2537 \cdot 16 = 36,06 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$\bar{c}_{p,CO_2} = 0,846 \cdot 44 = 37,22 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

I calori specifici della miscela sono dunque pari a:

$$\begin{aligned} c_{p,m} &= 14,307 \cdot 0,05 + 2,2537 \cdot 0,45 + 0,846 \cdot 0,50 = \\ &= 2,153 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_{p,m} &= 28,614 \cdot 0,39 + 36,06 \cdot 0,44 + 37,22 \cdot 0,18 = \\ &= 33,378 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

e la variazione di entalpia vale:

$$\Delta h_m = c_{p,m} \cdot \Delta T = 2,153 \cdot (350 - 293) = 122,7 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

$$\Delta \bar{h}_m = \bar{c}_{p,m} \cdot \Delta T = 33,378 \cdot (350 - 293) = 1902,6 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$$

La variazione di entalpia su base molare si può calcolare anche partendo da quella su base massica, moltiplicandola per la massa molare apparente della miscela, calcolata all'esempio 11.2 ($M_m = 15,51 \text{ kg kmol}^{-1}$)

$$\Delta \bar{h}_m = \Delta h_m \cdot M_m = 122,7 \cdot 15,51 = 1902,6 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}]$$

La differenza tra i due valori, pari al 2%, dipende dai troncamenti e dalle approssimazioni adottate durante i calcoli.

Discussione

Se l'intervallo di temperatura non permette la semplificazione della costanza dei calori specifici occorre procedere con valutazioni più precise degli stessi calori specifici, per esempio adottando il metodo delle correlazioni di tipo polinomiale introdotto con l'eq. (3.35)

11.2.2.2

ENTROPIA DELLE MISCELE DI GAS IDEALI

Anche per valutare l'entropia e le variazioni di entropia delle miscele di gas ideali si ricorre alla Legge di Gibbs-Dalton, ricordando che, contrariamente a quanto succede per l'energia interna e l'entalpia, l'entropia non è funzione della sola temperatura ma è funzione di due proprietà indipendenti.

Scegliendo tra le proprietà indipendenti il volume della miscela (V) e la sua temperatura (T) si può scrivere per l'entropia della miscela l'espressione:

$$S_m = S_1(T, V) + S_2(T, V) + \dots + S_k(T, V) = \sum_{i=1}^k S_i(T, V) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (11.63)$$

Per il calcolo delle variazioni di entropia si può seguire lo stesso procedimento adottato per l'energia interna e l'entalpia, e si ottiene:

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^k (n_i \cdot \Delta \bar{s}_i) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (11.64)$$

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^k (m_i \cdot \Delta s_i) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (11.65)$$

con le quali è possibile calcolare la variazione di entropia specifica su base molare e massica, rispettivamente, come:

$$\Delta \bar{s}_m = \sum_{i=1}^k (y_i \cdot \Delta \bar{s}_i) \quad [\text{J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.66)$$

$$\Delta s_m = \sum_{i=1}^k (x_{m,i} \cdot \Delta s_i) \quad [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.67)$$

Al Paragrafo 6.4.2 la variazione di entropia di un gas ideale è stata correlata sia a temperatura e volume specifico del gas sia a temperatura e pressione, secondo le:

$$ds = c_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.68)$$

$$ds = c_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.69)$$

Nel caso delle miscele è più comodo utilizzare la forma dell'eq. (11.69) in quanto permette di utilizzare il concetto di pressione parziale, con il quale è possibile calcolare la variazione di entropia del singolo componente della miscela, una volta accettata l'ipotesi di calore specifico costante, come:

$$\Delta s_i = c_{p,i} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R_i \ln \left(\frac{p_{2,i}}{p_{1,i}} \right) \quad [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (11.70)$$

Nell'eq. (11.70) di solito la temperatura di fine trasformazione (T_2) è incognita. Se il processo è isoentropico il valore assunto da (T_2) si può calcolare ricordando (cfr. § 6.6.4.1) che l'equazione dell'adiabatica reversibile (che è anche isoentropica) per un gas ideale è:

$$T \cdot p^{\frac{1-k}{k}} = \text{cost} \quad (11.71)$$

da cui:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-k}{k}} \quad (11.72)$$

Esempio 11.4

Una miscela di gas a comportamento ideale, costituita da 0,4 kg di azoto e 0,3 kg di anidride carbonica, viene compressa da $p_1=1$ bar e $T_1=293$ K a $p_2=3$ bar con un processo adiabatico e reversibile in un sistema chiuso. Calcolare:

- a) la temperatura finale
- b) il lavoro necessario a comprimere la miscela

Si assuma che i calori specifici dei gas siano costanti nell'intervallo di temperature dato.

Analisi

La temperatura finale si può calcolare utilizzando una delle equazioni che governano le trasformazioni adiabatiche dei gas ideali, viste al § 6.6.4.1, in particolare la:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

dove:

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

Il lavoro speso per la compressione si calcola dall'espressione del 1° principio della Termodinamica per un sistema chiuso (eq. 4.8):

$$Q - L = \Delta U_{MC}$$

Soluzione

Per trovare il valore di k della miscela (attraverso le eq. 11.58 e 11.56) occorre conoscere i calori specifici della miscela, partendo dai valori dei calori specifici dei componenti.

Nell'ipotesi di calori specifici costanti si adottano i valori tabulati validi a 300 K:

$$c_{p,N_2} = 1,039 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$c_{v,N_2} = 0,743 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$c_{p,CO_2} = 0,846 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$c_{v,CO_2} = 0,657 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

La frazione in massa dei componenti della miscela è:

$$x_{m,N_2} = \frac{0,4}{0,4+0,3} = 0,57$$

$$x_{m,CO_2} = \frac{0,3}{0,4+0,3} = 0,43$$

e i calori specifici della miscela sono:

$$\begin{aligned} c_{p,m} &= \sum_{i=1}^k x_{m,i} \cdot c_{p,i} = 0,57 \cdot 1,039 + 0,43 \cdot 0,846 = \\ &= 0,956 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{v,m} &= \sum_{i=1}^k x_{m,i} \cdot c_{v,i} = 0,57 \cdot 0,743 + 0,43 \cdot 0,657 = \\ &= 0,706 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

Il (k) della miscela è dunque pari a:

$$k_m = \frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} = \frac{0,956}{0,706} = 1,35$$

e la temperatura finale risulta pari a:

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 293 \cdot \left(\frac{3}{1} \right)^{\frac{1,35-1}{1,35}} = 390,6 \text{ [K]}$$

Considerando che il processo è adiabatico il lavoro speso è uguale alla variazione dell'energia interna della miscela, che si calcola con l'eq. (11.60):

$$-L = \Delta U_m = m_m \cdot c_{v,m} \cdot (T_2 - T_1) = 0,7 \cdot 0,694 \cdot (377,9 - 293) = 41,2 \text{ [kJ]}$$

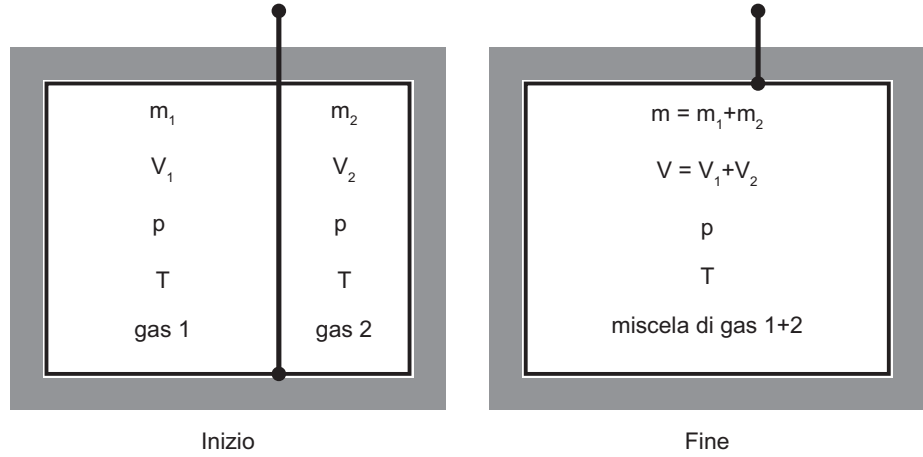
11.2.3

PROCESSI DI MISCELAZIONE DI GAS IDEALI

È interessante analizzare il processo nel quale vengono miscelati due gas ideali, che rispettano le Leggi di Dalton e di Amagat e che inizialmente si trovano alla stessa temperatura e pressione.

Il processo in esame è mostrato in Figura 11.3. Un contenitore con pareti rigide, adiabatico verso l'esterno, è suddiviso in due volumi per mezzo di un setto mobile non permeabile. In uno dei volumi è contenuto il gas ideale (1), nell'altro il gas ideale (2). I due gas si trovano alla stessa temperatura (T) e alla stessa pressione (p).

Figura 11.3
Miscelazione
adiabatica e
isobara di due gas
ideali



Se si rimuove il setto di separazione i due gas si miscelano. Alla fine del processo si ottiene una miscela gassosa omogenea il cui volume è la somma dei volumi iniziali.

Essendo il contenitore adiabatico verso l'**esterno**, la temperatura rimane costante e non vengono scambiati né calore né lavoro.

Applicando il 1° principio della Termodinamica per un sistema chiuso, nella forma dell'eq. (4.8), risulta che:

$$\Delta U = 0 \quad [\text{J}] \quad (11.73)$$

La pressione risultante dalla miscelazione può essere determinata scrivendo l'equazione di stato dei gas ideali per il gas (i-esimo), nello stato iniziale e nello stato finale:

$$p_{i, \text{iniz}} V_{i, \text{iniz}} = n_{i, \text{iniz}} \bar{R} T \quad (11.74)$$

$$p_{i, \text{fin}} V_{i, \text{fin}} = n_{i, \text{iniz}} \bar{R} T \quad (11.75)$$

e poi dividendo membro a membro:

$$\frac{p_{i, \text{fin}} V_{i, \text{fin}}}{p_{i, \text{iniz}} V_{i, \text{iniz}}} = \frac{n_{i, \text{iniz}} \bar{R} T}{n_{i, \text{iniz}} \bar{R} T} \quad (11.76)$$

Ne risulta:

$$\frac{p_{i, \text{fin}}}{p_{i, \text{iniz}}} = \frac{V_{i, \text{iniz}}}{V_{i, \text{fin}}} = \frac{V_{i, \text{iniz}}}{V} = y_i \quad (11.77)$$

dove (V) è il volume finale della miscela pari alla somma dei volumi iniziali (V_1) e (V_2).

Quindi:

$$p_{i, \text{fin}} = y_i p_{i, \text{iniz}} \quad [\text{Pa}] \quad (11.78)$$

e poi, sommando tutti i componenti:

$$p_{fin} = \sum_{i=1}^k p_{i,fin} = \sum_{i=1}^k y_i p_{i,iniz} = p_{iniz} \quad [\text{Pa}] \quad (11.79)$$

Anche la pressione, dunque, rimane invariata dopo la miscelazione.

Nel caso che le temperature dei gas componenti la miscela non siano inizialmente le stesse, l'espressione del 1° principio della Termodinamica, eq. (11.73), mantiene la sua validità e può essere usata per calcolare la temperatura finale.

Infatti:

$$\Delta U_m = 0 = \sum_{i=1}^k (n_i \Delta u_i) \quad [\text{J}] \quad (11.80)$$

e quindi, per una miscela di gas ideali (cfr. eq. (3.33)):

$$\Delta U_m = \sum_{i=1}^k (m_i c_{v,i} \Delta T_i) = \sum_{i=1}^k (n_i \bar{c}_{v,i} \Delta T_i) = 0 \quad [\text{J}] \quad (11.81)$$

È evidente che il processo di miscelazione è un processo intrinsecamente irreversibile e non può essere nemmeno immaginato come reversibile.

La variazione di entropia sarà quindi sempre positiva. Per il singolo componente, dall'eq. (11.70) si ricava:

$$\Delta S_i = n_i \left(\bar{c}_{p,i} \ln \frac{T_{fin}}{T_{iniz}} - \bar{R} \ln \left(\frac{p_{i,fin}}{p_{i,iniz}} \right) \right) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (11.82)$$

Nel caso particolare in cui le temperature dei gas componenti siano le stesse e che quindi anche la miscela abbia la stessa temperatura, la eq. (11.80) si semplifica nella:

$$\Delta S_i = -n_i \bar{R} \ln \left(\frac{y_i p_{i,iniz}}{p_{i,iniz}} \right) = -n_i \bar{R} \ln(y_i) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (11.83)$$

Poiché la frazione molare (y_i) è sempre minore dell'unità, il contributo alla variazione di entropia di ogni singolo componente della miscela è sempre positivo e quindi la variazione di entropia della miscela:

$$\Delta S_m = -\bar{R} \sum_{i=1}^k n_i \ln(y_i) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (11.84)$$

è anch'essa sempre positiva, confermando che il processo di miscelazione può essere solo irreversibile.

Dall'eq. (11.84) si vede che la variazione totale di entropia non dipende dai gas che compongono la miscela ma solo dalla frazione molare di ciascun componente.

Questo risultato è però valido se i gas che entrano in miscela sono diversi. Se, infatti, si miscelassero due quantità diverse dello stesso gas, a pressione e temperatura costanti, la variazione di entropia sarebbe nulla.

Esempio 11.5

Un serbatoio rigido, adiabatico verso l'esterno, è diviso in due camere da una partizione interna. Nella prima camera si trovano 0,2 kg di azoto a $T_{1,N_2} = 100\text{ °C}$ e $p_{1,N_2} = 2\text{ bar}$. Nella seconda camera si trovano 0,3 kg di anidride carbonica a $T_{1,CO_2} = 20\text{ °C}$ e $p_{1,CO_2} = 1\text{ bar}$.

La partizione interna viene rimossa e i due gas si miscelano.

Calcolare:

- la temperatura finale
- la pressione finale
- la variazione di entropia durante il processo di miscelazione

I gas si assumono a comportamento ideale e i calori specifici costanti.

Analisi

Dal 1° principio della Termodinamica, essendo nulli il calore e il lavoro scambiato, si deduce che la variazione di energia interna della miscela è nulla nel processo. Dalle eq. (4.8) e (3.33) risulta:

$$m_{N_2} c_{v,N_2} (T_2 - T_{1,N_2}) + m_{CO_2} c_{v,CO_2} (T_2 - T_{1,CO_2}) = 0$$

in cui l'unica incognita è T_2 .

La pressione finale si calcola con l'equazione di stato dei gas ideali dopo aver valutato, con la stessa equazione di stato dei gas ideali applicata ai singoli componenti, il volume finale come somma dei volumi inizialmente a disposizione dei due gas quando ancora erano separati.

La variazione di entropia è data dalla somma delle variazioni di entropia dei singoli componenti, calcolate, come mostrato nel § 6.4.2, con la:

$$s_{i,2} - s_{i,1} = c_{p,i} \ln \frac{T_2}{T_1} - R_i \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}}$$

Soluzione

I calori specifici a volume costante dei due gas si trovano tabulati per una $T = 300\text{ K}$:

$$c_{v,N_2} = 0,743\text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$c_{v,CO_2} = 0,657\text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

La temperatura T_2 vale:

$$T_2 = \frac{T_{1,N_2} m_{N_2} c_{v,N_2} + T_{1,CO_2} m_{CO_2} c_{v,CO_2}}{m_{N_2} c_{v,N_2} + m_{CO_2} c_{v,CO_2}} = \frac{373 \cdot 0,2 \cdot 0,743 + 293 \cdot 0,3 \cdot 0,657}{0,2 \cdot 0,743 + 0,3 \cdot 0,657} = 327,4 \text{ [K]}$$

Il volume occupato da ciascun gas si calcola con l'equazione di stato del gas ideale:

$$V_{N_2} = \frac{m_{N_2} R_{N_2} T_{1,N_2}}{p_{1,N_2}} = \frac{0,2 \cdot 0,2968 \cdot 373}{200} = 0,11 \text{ [m}^3\text{]}$$

$$V_{CO_2} = \frac{m_{CO_2} R_{CO_2} T_{1,CO_2}}{p_{1,CO_2}} = \frac{0,3 \cdot 0,1889 \cdot 293}{100} = 0,17 \text{ [m}^3\text{]}$$

Il volume della miscela è pertanto:

$$V_m = V_{N_2} + V_{CO_2} = 0,11 + 0,17 = 0,28 \text{ [m}^3\text{]}$$

Le moli di ciascun componente contenute nella miscela sono:

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{0,2}{28} = 0,0071$$

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{0,3}{44} = 0,0068$$

Il numero totale di moli contenute nell'unità di massa della miscela è pertanto pari a:

$$n_m = 0,0071 + 0,0068 = 0,0139$$

La frazione molare dei singoli componenti vale dunque:

$$y_{N_2} = \frac{0,0071}{0,0139} = 0,51$$

$$y_{CO_2} = \frac{0,0068}{0,0139} = 0,49$$

La massa molare apparente vale, infine:

$$M_m = y_{N_2} M_{N_2} + y_{CO_2} M_{CO_2} = 0,51 \cdot 16 + 0,49 \cdot 44 = 35,83 \text{ [kg} \cdot \text{kmol}^{-1}\text{]}$$

La pressione finale della miscela è quindi pari a:

$$p_m = \frac{m_m \bar{R} T_2}{V_m} = \frac{0,5 \cdot \frac{8,314}{35,83} \cdot 327,4}{0,28} = 135,7 \text{ [kPa]}$$

La variazione di entropia dei due componenti vale:

$$\begin{aligned}\Delta S_{N_2} &= m_{N_2} \left(c_{p,N_2} \ln \frac{T_2}{T_{1,N_2}} - R_{N_2} \ln \frac{y_{N_2} p_2}{p_{1,N_2}} \right) = \\ &= 0,2 \left(1,039 \cdot \ln \frac{327,4}{373} - 0,2968 \cdot \ln \frac{0,51 \cdot 135,7}{200} \right) = 0,036 \text{ [kJ} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{CO_2} &= m_{CO_2} \left(c_{p,CO_2} \ln \frac{T_2}{T_{1,CO_2}} - R_{CO_2} \ln \frac{y_{CO_2} p_2}{p_{1,CO_2}} \right) = \\ &= 0,3 \left(0,846 \cdot \ln \frac{327,4}{293} - 0,1889 \cdot \ln \frac{0,49 \cdot 135,7}{100} \right) = 0,051 \text{ [kJ} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

E per l'intero sistema:

$$\Delta S_m = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{CO_2} = 0,036 + 0,051 = 0,087 \text{ [kJ} \cdot \text{K}^{-1}]$$