

Paolo Lubini ^a e Michele D'Anna ^b

a) Liceo cantonale Savosa; b) Liceo cantonale Locarno (in pensione)

✉ mbv.danna@gmail.com

Misura diretta del potenziale chimico del diossigeno con una sonda lambda

RIASSUNTO Presentiamo un esperimento per la determinazione della dipendenza dalla pressione del potenziale chimico del diossigeno utilizzando una sonda λ usualmente presente nei motori a combustione delle automobili. L'esperimento è adattato alle esigenze della scuola superiore per quanto riguarda i costi e l'attrezzatura accessoria richiesta; l'apparecchiatura è disegnata in modo da favorire la chiarezza e la comprensione didattica. Le misure mostrano la connessione logaritmica tra la pressione del gas e il suo potenziale chimico. I dati sono poi confrontati quantitativamente con successo con la previsione teorica.

ABSTRACT We present an experiment for the determination of the pressure dependence of the chemical potential of dioxygen using a probe usually found in automobile combustion engines. The experiment is adapted to the needs of the high school in terms of cost and the ancillary equipment required; the apparatus is designed to promote clarity and educational understanding. Measurements show the logarithmic connection between the pressure of the gas and its chemical potential. The data are then successfully compared quantitatively with the theoretical prediction.

Introduzione

In passato su questa rivista abbiamo già presentato alcuni interventi dedicati all'utilizzo del potenziale chimico nella didattica della scuola secondaria superiore ([1] – [3]), con l'obiettivo inizialmente di fornire un'introduzione generale a questo concetto tanto poco conosciuto quanto utile per permettere una visione coerente ed unitaria dei fenomeni naturali in generale e delle trasformazioni delle sostanze in particolare e, in seguito, di offrire alcuni esempi di possibili applicazioni in classe.¹ In questo lavoro presentiamo un esperimento che permette di determinare la dipendenza dalla pressione del potenziale chimico di un gas: si tratta di un aspetto specifico, forse un po' tecnico, il cui interesse tuttavia sta non solo nella possibilità di giustificare sperimentalmente una delle relazioni di base più usate, ma anche perché esso consente di avvicinare gli studenti al funzionamento della sonda λ usualmente utilizzata per l'ottimizzazione del processo di combustione nei motori a benzina, un oggetto presente (anche se nascosto) nella vita di tutti i giorni. Questo dispositivo infatti, confrontando la concentrazione del diossigeno presenti nei gas di scarico con quella di riferimento (solitamente quella dell'aria atmosferica), genera una differenza di potenziale elettrico. Quest'ultima viene poi utilizzata per regolare in modo ottimale il cosiddetto rapporto

¹ Il nostro incontro con la proposta didattica che prevede l'introduzione del potenziale chimico sin dall'inizio dell'insegnamento della chimica (nel corso di base della scuola secondaria superiore) è da ricondurre non tanto a un desiderio magari fine a sé stante di ricercare un nuovo assetto disciplinare, quanto piuttosto esso va inquadrato, per essere compreso correttamente, nel più ampio contesto della riforma scolastica andata in scena sia a livello federale in Svizzera sia a livello locale del Canton Ticino alla fine degli anni '90. In particolare si cercava di concretizzare la volontà iniziale fortemente espressa dai responsabili della politica scolastica e poi (più tiepidamente) condivisa dai docenti, di promuovere un reale coordinamento nell'insegnamento delle tre scienze sperimentali. La strada intrapresa – introduzione di *organizzatori cognitivi* intesi come quadri di riferimento condivisi [4] – ha portato a privilegiare un approccio basato sulle analogie. In questo ambito, la descrizione dei fenomeni naturali attraverso coppie di grandezze coniugate (estensive/intensive) nei vari ambiti offre interessanti prospettive soprattutto dal punto di vista degli studenti.

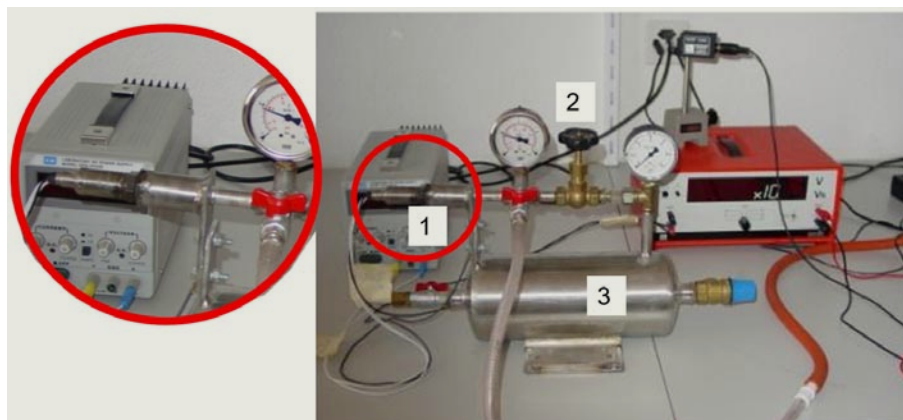


Fig. 1 L'apparecchiatura sperimentale utilizzata per lo studio della dipendenza del potenziale chimico di un gas dalla pressione: 1 camera di misura con la sonda λ ; 2 rubinetto di controllo; 3 riserva di diossigeno (aria compressa)

di combustione λ (ossia il rapporto tra la quantità di aria effettivamente presente e quella che teoricamente garantirebbe una combustione ideale) nonché la pulizia dei gas di scarico da parte del catalizzatore a tre vie. Si tratta quindi di un dispositivo che, a partire dagli anni '80 quando è stato introdotto in sempre più paesi come obbligatorio, contribuisce in modo importante al contenimento delle immissioni generate dal traffico motorizzato.

L'apparecchiatura

Per questo esperimento utilizziamo la strumentazione messa a punto da A. Stauss:² essa consiste essenzialmente di una sonda λ del tipo comunemente impiegato per la regolazione della carburazione nel motore delle automobili a benzina e di un robusto contenitore metallico in cui la pressione del gas racchiuso può essere variata tra 0 kPa e 100 kPa utilizzando una pompa a vuoto, e tra 100 kPa e 400 kPa utilizzando un compressore (Figura 1). Una valvola regolatrice permette di immettere nella sonda λ la quantità di gas desiderata, variando con continuità la pressione. Nella nostra versione dell'esperimento, quest'ultima viene indicata sia da un manometro analogico sia da un sensore di pressione che viene collegato ad un sistema di acquisizione dati on-line.³

Per analizzare il diossigeno, riducendo i costi, si può impiegare aria: come vedremo nella parte teorica ciò richiede unicamente di ricordare che esso compare nella composizione percentuale in ragione del 21% V/V. L'output della sonda λ è costituito da una tensione tra i suoi elettrodi e viene

misurata con un voltmetro, anch'esso collegato al sistema di acquisizione dati on-line.

Il principio di funzionamento

La figura 2 rappresenta in modo schematico il funzionamento della sonda λ . Nel nostro esperimento nelle due "camere" A e B è presente aria: in A è possibile regolare a piacimento la pressione da 0 a 400 kPa (v. sopra), mentre in B l'aria si trova alla pressione di riferimento $p^0 = 101$ kPa. Nella figura sono indicate anche le due semi-reazioni che avvengono ai due elettrodi, mentre nello schema *non* è raffigurata la parte che serve per il riscaldamento a 300 °C dell'intero sistema, temperatura alla quale l'elettrolita (ittrio addizionato con zirconio - YSZ) diventa un conduttore selettivo per gli ioni O^{2-} .

Dalla stechiometria delle semi-reazioni agli elettrodi possiamo dedurre che:

$$I_Q = 4 e N_A I_n = 4 F I_n \quad (1)$$

dove I_n and I_Q rappresentano rispettivamente l'intensità della corrente chimica (che, quando è stato raggiunto lo stato di regime stazionario, corrisponde al tasso di reazione $\pi_{n(R)}$) e l'intensità della corrente elettrica, mentre $F = e N_A = 9,65 \cdot 10^4$ C/mol è la costante di Faraday.

Considerazioni energetiche ci permettono ora di collegare il valore $\Delta\mu_R$ della differenza di potenziale chimico della reazione considerata con il valore di $\Delta\phi$ della tensione elettrica misurata tra i due elettrodi. La conservazione dell'energia impone infatti che, in assenza di processi dissipativi, la potenza chimica $\mathcal{P}_{chim}$ deve essere uguale alla potenza elettrica $\mathcal{P}_{el}$.

² A. Stauss (2000), *Direct measurement of the chemical potential – operating instructions*, Universität Karlsruhe, Abteilung Didaktik der Physik. L'abstract è adattato liberamente dall'introduzione di questo manuale per l'utilizzo dell'apparecchiatura.

³ I dati e le rappresentazioni grafiche che presentiamo sono stati realizzati con una sonda PASCO CI-6532A e elaborati con il software DataStudio (www.pasco.com).

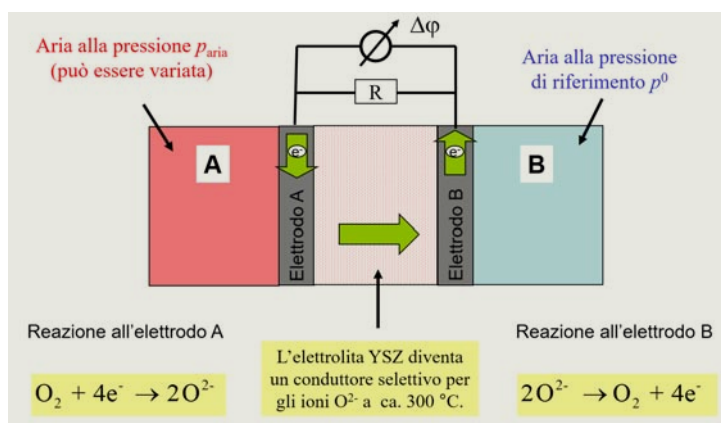


Fig. 2 Rappresentazione schematica della sonda λ . La direzione del flusso di elettroni dipende dalle pressioni parziali nelle due camere (la figura si riferisce al caso in cui $p_{aria} > p^0$)

Per la potenza chimica $\mathcal{P}_{chim}$ abbiamo la seguente relazione (vedi, per esempio, [4]):

$$\mathcal{P}_{chim} = -\Delta\mu_R \pi_{n(R)} \quad (2)$$

Per la potenza elettrica $\mathcal{P}_{el}$ abbiamo analogamente:

$$\mathcal{P}_{el} = \Delta\varphi I_Q \quad (3)$$

Dall'uguaglianza tra le due potenze otteniamo così:

$$-\Delta\mu_R \pi_{n(R)} = \Delta\varphi I_Q \quad (4)$$

Il segno “meno” sta a indicare che una differenza scompare e una viene creata. Infine, considerando i vincoli stechiometrici imposti dall'accoppiamento tra il processo chimico e quello elettrico:

$$I_Q = z e N_A I_n = z \mathcal{F} \pi_{n(R)} \quad (5)$$

otteniamo:

$$-\Delta\mu_R \pi_{n(R)} = \Delta\varphi z \mathcal{F} \pi_{n(R)} \quad (6)$$

Ricordando che nel nostro caso $z = -4$, otteniamo pertanto:

$$\Delta\mu_R = 4\mathcal{F} \Delta\varphi \quad (7)$$

Prima di discutere il collegamento con i dati sperimentali, può essere interessante osservare che a questa medesima relazione si può giungere anche per altra via, ad esempio considerando separatamente le due semi-reazioni agli elettrodi dal punto di vista del potenziale elettrochimico $\eta = \mu + z\mathcal{F}\varphi$: si tratta di un approccio che richiede un formalismo leggermente più ampio, ma che è interessante prendere in considerazione (magari in un secondo tempo) in quanto esso può essere esteso a molte altre situazioni in cui i processi considerati presentano accoppiamenti tra varie “spinte” (ossia le entità fisiche coinvolte nel processo sono contemporaneamente

sottoposte a differenze di potenziale di natura diversa). Nella situazione illustrata in figura 2, ricordando che nel nostro caso $z = -4$, la condizione di equilibrio dinamico in ciascuno dei due elettrodi (considerando l'insieme dei rispettivi edotti e prodotti) può essere espressa come segue:

$$\mu_{O_2}(A) + 4\mu_{e^-}(A) - 4\mathcal{F}\varphi(A) = 2\eta_{O_2^-}(\text{YSZ}) \quad (8a)$$

$$2\eta_{O_2^-}(\text{YSZ}) = \mu_{O_2}(B) + 4\mu_{e^-}(B) - 4\mathcal{F}\varphi(B) \quad (8b)$$

Da ciò, dato che il valore del potenziale chimico degli elettroni può essere considerato uguale all'elettrodo A e all'elettrodo B, otteniamo:

$$\mu_{O_2}(A) - 4\mathcal{F}\varphi(A) = \mu_{O_2}(B) - 4\mathcal{F}\varphi(B) \quad (9)$$

da cui si ricava immediatamente la relazione (7), osservando che nel nostro caso $\Delta\mu_R \equiv \Delta\mu_{O_2} = \mu_{O_2}(A) - \mu_{O_2}(B)$.

In generale, la differenza di potenziale chimico tra le due regioni contenenti diossigeno può essere generata da una differenza di temperatura e/o una differenza di pressione/concentrazione. In questo esperimento studiamo la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione: manteniamo quindi le temperature nelle regioni A e B costanti (la sonda è riscaldata a una temperatura di circa 300 °C). Inoltre, il nostro esperimento è organizzato in modo tale che la differenza di potenziale elettrico è impostata a 0 V quando l'aria (e quindi il diossigeno) contenuta in A e in B è nelle stesse condizioni.⁴ In questo modo, il cambiamento della differenza di potenziale elettrico osservato tra gli elettrodi è interamente attribuibile al cambiamento di potenziale chimico dovuto alla differenza di pressione tra A e B:

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta\mu_{O_2}(p_{O_2})}{4\mathcal{F}} \quad (10)$$

⁴ In questo modo non è necessario considerare esplicitamente il contributo degli effetti termoelettrici, che – stando a quanto riportato da A. Stauss nelle *Operating instructions* – si rivelano essere largamente indipendenti dalla pressione scelta.

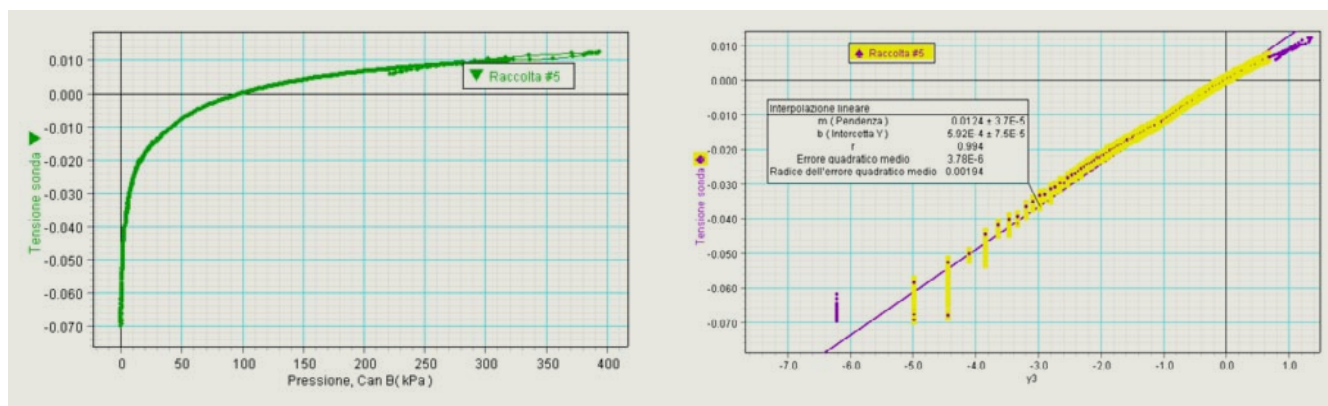


Fig. 3 Risultati sperimentali: differenza di potenziale rappresentata in funzione della pressione del gas p_A (sinistra) e, in scala logaritmica, in funzione del rapporto $y_3 = p_A/p_B$ (destra); la pendenza ottenuta dal fit lineare di quest'ultima (0.0124 V) può essere usata per il confronto quantitativo con le previsioni del modello teorico

Risultati sperimentali

La figura 3 rappresenta un tipico dataset ottenuto secondo le modalità indicate in precedenza: con le scelte fatte la differenza di potenziale è nulla in corrispondenza della pressione di 100 kPa che rappresenta la pressione di riferimento (aria ambiente). La linearità osservata nella rappresentazione con scala logaritmica per il rapporto $y_3 = p_A/p_B$ suggerisce quindi una relazione del tipo:

$$\Delta\varphi = m \ln\left(\frac{p_{aria\ A}}{p_{aria\ B}}\right) = m \ln\left(\frac{p_{O_2\ A}}{p_{O_2\ B}}\right) \quad (11)$$

dove la pendenza ottenuta con un fit lineare (v. figura 3) risulta essere $m = 0.0124$ V. Inserendo questo risultato nell'equazione (7) otteniamo pertanto la relazione fenomenologica che esprime la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione:

$$\Delta\mu_{O_2} = 4F\Delta\varphi = 4Fm \ln\left(\frac{p_{O_2\ A}}{p_{O_2\ B}}\right) \quad (12)$$

Il confronto con il modello teorico

Siamo ora in grado di procedere al confronto tra il risultato sperimentale e l'usuale rappresentazione per la dipendenza del potenziale chimico per una sostanza X dalla pressione p :

$$\mu_X(p_X) = \mu_X^0 + RT \ln\left(\frac{p_X}{p^0}\right) \quad (13)$$

dove μ_X^0 è il valore del potenziale chimico della sostanza X alla temperatura T e alla pressione di rife-

rimento che di per sé può essere scelta arbitrariamente, ma che per comodità conviene scegliere uguale alla pressione normale di riferimento.⁵ Con questa scelta, per il potenziale chimico del diossigeno contenuto nei due comparti A e B rispettivamente, avremo:

$$\mu_{O_2}(p_A) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) \quad (14a)$$

$$\mu_{O_2}(p_B) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right) \quad (14b)$$

di modo che per la differenza del potenziale chimico tra i due comparti in funzione della pressione otteniamo:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{O_2} &= \mu_{O_2}(p_A) - \mu_{O_2}(p_B) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) - \mu_{O_2}^0 - RT \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right) \\ \Delta\mu_{O_2} &= RT \ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) \end{aligned} \quad (15)$$

Il confronto tra la relazione (12) e la (15) ci permette di determinare il parametro m e in questo modo di verificare quantitativamente la scelta del coefficiente RT introdotto in precedenza su base arbitraria e senza spiegazioni nell'equazione (13):

$$m = \frac{RT}{4F} = \frac{8.31 \text{ J/(K mol)} \cdot 580 \text{ K}}{4 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}} = 0.0125 \text{ V} \quad (16)$$

⁵ In questo modo μ_X^0 può essere determinato facilmente – se necessario – dai valori dalle tabelle del potenziale chimico e dall'entropia specifica alle condizioni normali (si veda, ad esempio, [5]).

Il valore ottenuto in questo modo risulta essere in più che buon accordo con quello determinato dal fit sperimentale.

Per terminare, una osservazione di carattere didattico: agli studenti, questa relazione introdotta per descrivere la dipendenza dalla pressione del potenziale chimico dei gas sembra completamente estranea alla relazione lineare usata di solito per liquidi e solidi nell'approssimazione di primo grado. A questo scopo è particolarmente utile mostrare che l'equazione (13), in un intervallo sufficientemente limitato, si riduce esattamente alla relazione valida per i solidi e i liquidi in cui il volume molare appare come un coefficiente di primo grado:

$$\begin{aligned}\mu_A(p_A) &= \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) = \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p^0 + \Delta p}{p^0}\right) \\ &= \mu_A^0 + RT \ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p^0}\right) \cong \mu_A^0 + RT \left(\frac{\Delta p}{p^0}\right) = \mu_A^0 + \frac{RT}{p^0}(p_A - p^0) \\ &= \mu_A^0 + \bar{V}_A^0(p_A - p^0)\end{aligned}\quad (17)$$

Questo risultato permette anche di dare un fondamento alla scelta "arbitraria" di RT quale coefficiente introdotto nella relazione (13) e che fino ad ora era giustificata unicamente sul piano dimensionale e su quello quantitativo.

Conclusione

Attraverso questo esperimento è possibile dare un fondamento sperimentale diretto alla dipendenza logaritmica per la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione, nel caso, dei gas. È anche possibile mostrare agli studenti il collegamento di questa relazione con quelle lineari utilizzate per liquidi e solidi (per una descrizione più dettagliata si vedano [4] e [5]). L'osservazione che il gas ideale è modellizzato come un insieme di particelle non interagenti tra loro, permette di stabilire un collegamento anche con il caso delle soluzioni diluite, dove l'interazione tra le particelle che lo costituiscono può essere trascurata e macroscopicamente il soluto può quindi essere modellizzato alla stessa stregua del gas. ■

Bibliografia

- [1] M. D'Anna, P. Lubini, U. Kocher e S. Sciarini, *CnS*, 2006, **1**, 12
- [2] M. D'Anna e P. Lubini, *CnS*, 2014, **1**, 31
- [3] M. D'Anna e P. Lubini, *CnS*, 2014, **4**, 63
- [4] M. D'Anna, G. Laffranchi, P. Lubini, *Strumenti per l'insegnamento interdisciplinare della termodinamica*, Volume I – Il quadro concettuale, DECS Bellinzona 2011 http://www.scuoladecs.ti.ch/StrIT2011/scarica/StrIT_11.pdf [settembre 2021].
- [5] G. Job, R. Rüffler, *Physical Chemistry from a Different Angle*, Springer, New York, 2016.