

Cosa dice la legge

"a temperatura costante la quantità di gas poco solubile disciolta in un dato volume di liquido è proporzionale alla pressione del gas sovrastante la soluzione"

$$P = k \cdot x$$

dove:

- P = pressione parziale del gas sovrastante la soluzione
- k = costante caratteristica della coppia soluto-solvente, dipendente dalla temperatura
- x = frazione molare del gas sciolto nel liquido.

La legge di Henry è valida rigorosamente solo per soluzioni diluite di gas poco solubili che non reagiscono chimicamente con il solvente, per cui non è valida per esempio per NH_3 , HCl e SO_2 mentre per CO_2 e H_2S può ritenersi ancora valida. Si ricorda che l'equilibrio liquido-vapore delle soluzioni ideali è governato dalla legge di Raoult.

[ritorna al sommario](#)

L'acqua gassata: un buon esempio di applicazione della legge di Henry

L'acqua è imbottigliata addizionando sotto una determinata pressione CO_2 , una parte del gas si scioglie nell'acqua. Quando la bottiglia viene stappata la pressione parziale della CO_2 al di sopra del liquido diminuisce bruscamente e immediatamente si osserva una fuoriuscita di bollicine di gas che si liberano .

[ritorna al sommario](#)

Esperimento 1

Prelevare da una bottiglia di acqua gassata due campioni ciascuno contenente 50 mL di acqua gassata. Prelevare 50 mL di acqua deionizzata ed utilizzarla come riferimento. Introdurre, in ciascun dei tre contenitori, 3 gocce di indicatore rosso metile e osservare la colorazione. Il rosso di metile è un indicatore acido-base che ha un pH di viraggio da 4,4 (rosso) a 6,1 (giallo)

- | | |
|--|----------------|
| 1. Campione contenente CO_2 | • colore rosso |
| 2. Campione contenente CO_2 riferimento | • colore rosso |

- | | |
|---|-----------------|
| 3. Campione contenente H ₂ O riferimento | • colore giallo |
|---|-----------------|

Riscaldare il campione 1 e osservare il cambiamento di colore



Il campione, all'inizio del riscaldamento si presenta colorato di rosso per la presenza dell'indicatore.

Il campione, dopo il riscaldamento si presenta colorato di giallo come l'acqua deionizzata di riferimento.

[ritorna al sommario](#)

Esperimento 2

Prelevare da una bottiglia di acqua gassata due campioni ciascuno contenente 50 mL di acqua gasata. Prelevare 50 mL di acqua deionizzata ed utilizzarla come riferimento. Introdurre in ciascun dei tre contenitori 3 gocce di indicatore rosso metile e osservare la colorazione.

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Campione contenente CO ₂ | • colore rosso |
| 2. Campione contenente CO ₂ riferimento | • colore rosso |
| 3. Campione contenente H ₂ O riferimento | • colore giallo |

Agitare il campione 1 e osservare il cambiamento di colore



Il campione dopo agitazione si presenta colorato di giallo come l'acqua deionizzata di riferimento

[ritorna al sommario](#)

Esperimento 3

Prelevare da una bottiglia di acqua gassata due campioni ciascuno contenente 50 mL di acqua gasata. Prelevare 50 mL di acqua deionizzata ed utilizzarla come riferimento. Introdurre in ciascun dei tre contenitori 3 gocce di indicatore rosso metile e osservare la colorazione.

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Campione contenente CO_2 | • colore rosso |
| 2. Campione contenente CO_2 riferimento | • colore rosso |
| 3. Campione contenente H_2O riferimento | • colore giallo |

Attaccare il vuoto al campione 1 e osservare il cambiamento di colore.



Dopo che è stato applicato il vuoto, il campione si presenta colorato di giallo come l'acqua deionizzata di riferimento

[ritorna al sommario](#)

Commento agli esperimenti

La legge di Henry richiede che il sistema sia in equilibrio. Si può presumere che nella bottiglia di acqua gassata chiusa ci sia equilibrio tra le fasi liquida e gassosa. Una volta aperta la bottiglia, la soluzione di CO_2 è a contatto con la fase gassosa rappresentata dall'aria atmosferica che contiene circa 0,03% in volume di CO_2 , pari a una pressione parziale di 0,2 torr, a cui corrisponde una concentrazione quasi nulla ($x = 1,6 \cdot 10^{-7}$).

Commento all'esperimento 1

La solubilità dei gas diminuisce all'aumentare della temperatura.

I dati di solubilità in mL di gas CO_2 sciolti in 1 mL di acqua alla temperatura indicata quando la pressione della CO_2 è di 1 atm, sono riportati in tabella :

T, °C	0	10	20	40
CO_2 , mL	1,71	1,19	0,88	0,53

Commento all'esperimento 2

L'agitazione favorisce la velocità di scambio della CO_2 con l'ambiente

L'agitazione meccanica favorisce lo scambio della CO₂ con l'ambiente esterno e il suo allontanamento è dimostrato dal cambiamento di colore dell'indicatore. La pressione parziale della CO₂ nell'ambiente esterno è alquanto inferiore a quella esistente nella bottiglia prima che venga aperta; prima dell'apertura la CO₂ in soluzione è in equilibrio con quella in fase gas, l'agitazione meccanica velocizza il raggiungimento del nuovo equilibrio.

Commento all'esperimento 3

Creando una minor pressione sul sistema la solubilità del gas diminuisce.

La Legge di Henry mette in evidenza che la solubilità del gas è legata alla pressione del gas sul liquido. Diminuendo la pressione con la pompa da vuoto, diminuisce la quantità di gas sciolto e il cambiamento di colore dell'indicatore dimostra la correttezza della legge.

[ritorna al sommario](#)

Ricapitolazione e un po' di teoria

L'anidride carbonica (CO₂) e l'acqua

L'anidride carbonica deriva dalla combustione di sostanze organiche e dalla decomposizione microbica del materiale organico ed è presente in tutti i comparti acquosi.

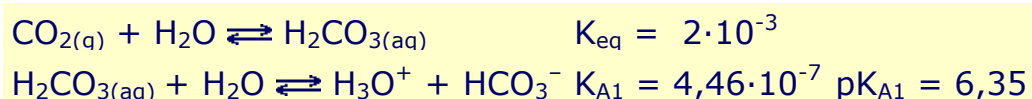
La solubilità di un gas è soggetta alla legge di Henry. "a temperatura costante la quantità di gas poco solubile disciolta in un dato volume di liquido è proporzionale alla pressione parziale del gas sovrastante la soluzione"

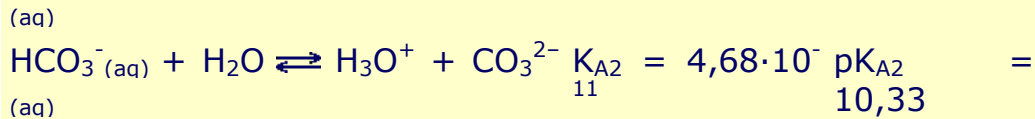
$$P = k \cdot x$$

dove:

- P = pressione parziale del gas sovrastante la soluzione
- k = costante caratteristica della coppia soluto-solvente, dipendente dalla temperatura
- x = frazione molare del gas sciolto nel liquido

La reazione in acqua dell'anidride carbonica genera una serie di equilibri che riguardano la formazione di acido carbonico H₂CO₃, dello ione idrogenocarbonato HCO₃⁻ e dello ione carbonato CO₃²⁻





La concentrazione delle specie chimiche generate dalla dissoluzione dell'anidride carbonica in un corpo idrico dipende dal pH

- A pH inferiore a $\text{p}K_{A1} = 6,35$ si ha essenzialmente una soluzione di CO_2 in acqua
- A pH superiore a $\text{p}K_{A2} = 10,33$ si ha essenzialmente una soluzione di carbonati
- A valori intermedi di pH si ha una predominanza dello ione bicarbonato HCO_3^- che raggiunge la sua massima concentrazione (98%) a $\text{pH} = 8,34$

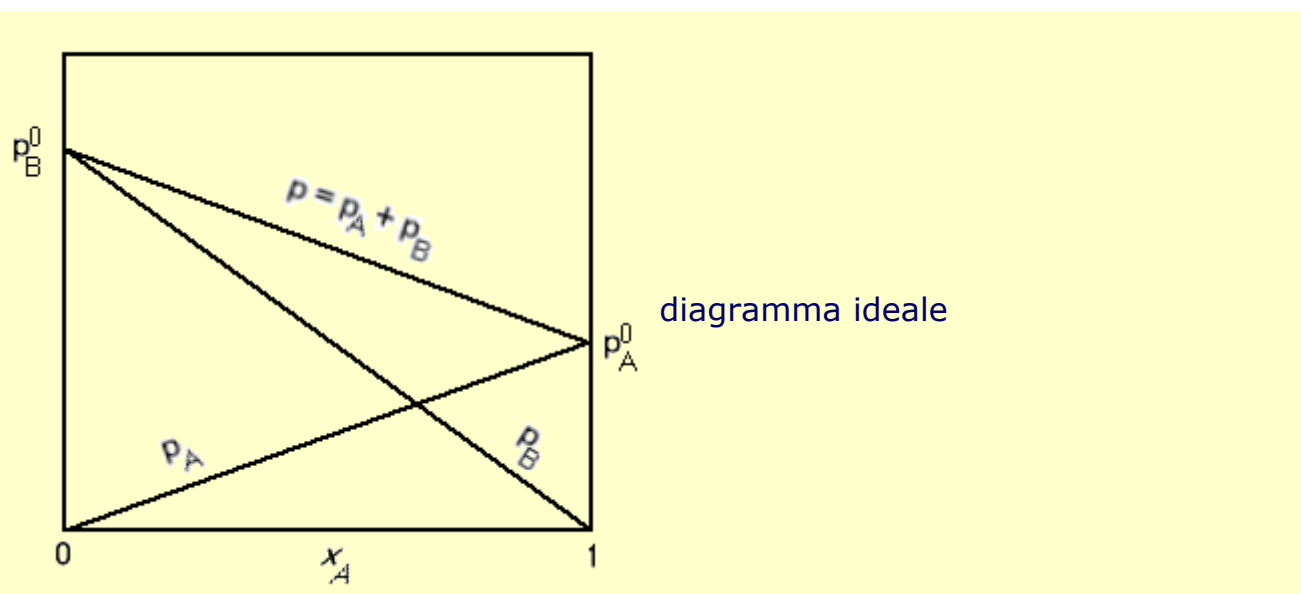
Henry e Raoult: due leggi a confronto

Lo studio di gas sciolti in liquidi è oggetto della termodinamica degli **equilibri di fase**: questi sistemi, alquanto complessi nella pratica reale, sono descritti attraverso **modelli teorici** di soluzioni ideali che fanno riferimento ad alcune leggi teoriche quali ad esempio la legge di Raoult.

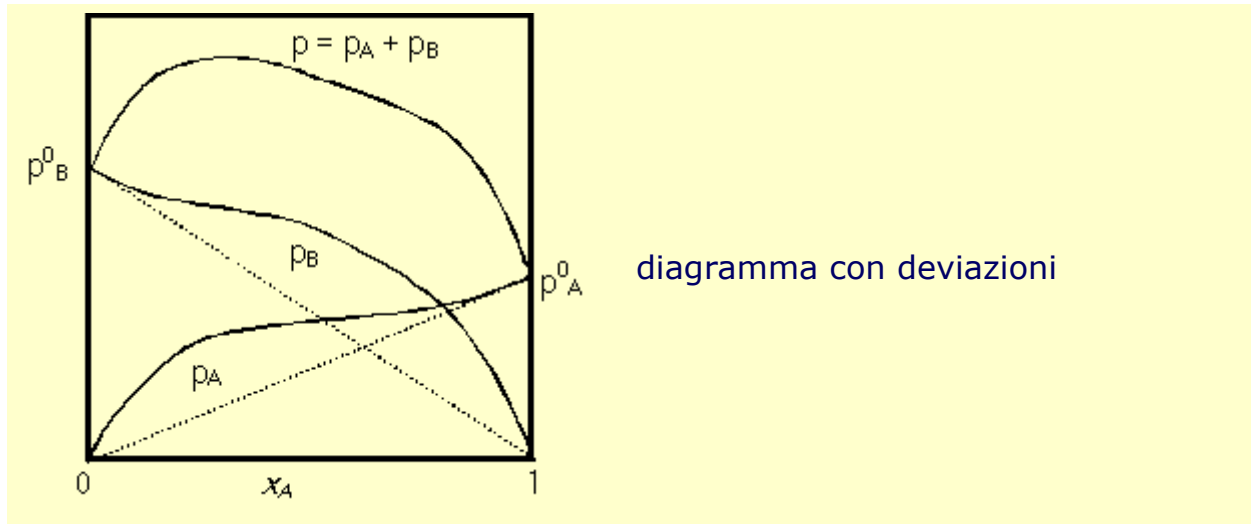
Il chimico fisico francese **François Marie Raoult** (1830-1901) stabilì che la pressione del vapore saturo (PVS: pressione che caratterizza il vapore in equilibrio con la propria fase condensata) di un componente in una soluzione ideale è uguale al prodotto della PVS del componente puro, P_A^0 , per la frazione molare, x_A :

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A$$

La rappresentazione grafica della legge di Raoult per due componenti A e B si realizza tramite i diagrammi di fase binari isotermi:



Soluzioni di sostanze con struttura chimica simile possono formare soluzioni ideali, viceversa soluzioni di componenti diversi formano soluzioni che "deviano" dalla linearità rappresentata dalla legge di Raoult



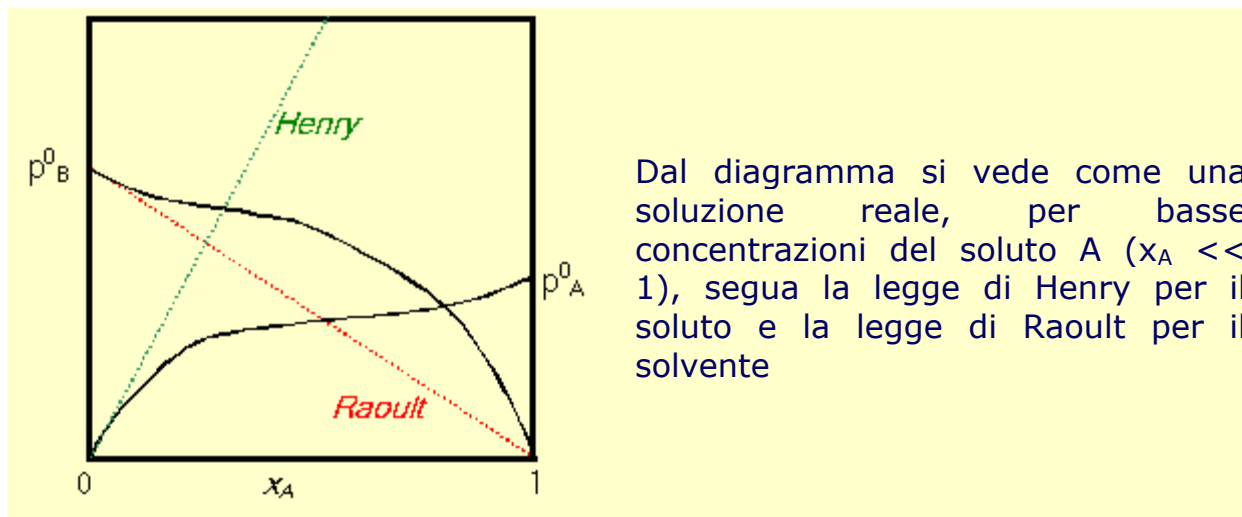
Tuttavia anche nei casi di soluzioni "non ideali" è possibile ricondurre il comportamento reale a un modello teorico: per il componente in eccesso (solvente) è valida la legge di Raoult, cioè il coefficiente di proporzionalità tra la pressione di vapor saturo e la frazione molare è la pressione di vapore standard: $P_A = P_A^0 \cdot x_A$

In alcuni casi reali è possibile trovare una proporzionalità diretta tra la PVS del soluto e la sua frazione molare, anche se il coefficiente di proporzionalità non corrisponde a quello della legge di Raoult.

La relazione matematica che corrisponde al comportamento del soluto in soluzioni ideali diluite è rappresentata dalla legge di Henry espressa in funzione della frazione molare:

$$P_A = k \cdot x_A$$

Dove k è una costante sperimentale con le dimensioni di una pressione e dipende dalla temperatura.



Dal diagramma si vede come una soluzione reale, per basse concentrazioni del soluto A ($x_A \ll 1$), segua la legge di Henry per il soluto e la legge di Raoult per il solvente

Alcuni valori della costante di Henry, a 298 K, per alcuni gas in acqua, sono riportati nella seguente tabella

Gas	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
k_H (torr)	$5,34 \cdot 10^7$	$6,51 \cdot 10^7$	$3,30 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^6$

Dalla tabella si può vedere come a parità di pressione parziale del gas, P_A , x_A è inversamente proporzionale a k , ($x_A = P_A/k$). Ne consegue che ad esempio in acqua l'ossigeno è più solubile dell'azoto (la percentuale di ossigeno nell'aria disciolta nell'acqua arriva al 30% circa contro il 20% dell'atmosfera).

Il chimico fisico inglese William Henry (1775-1836) aveva già dimostrato nel 1803 che la solubilità di un gas in un liquido è proporzionale alla pressione del gas e dipende dalla temperatura. Infatti la legge di Henry può essere espressa anche dalla relazione

$$C = m \cdot P$$

dove:

C = concentrazione del gas nella soluzione (V/V)
 m = coefficiente di assorbimento del gas (P^{-1})

P = pressione del gas

Dati riferiti alla CO₂ in acqua

Temperatura (°C)	0	10	20	40
m (atm ⁻¹)	1,71	1,19	0,88	0,53

Il coefficiente di assorbimento del gas m esprime il volume di gas che si scioglie in 1 volume unitario di liquido a 1 atm: ad esempio a 20°C in 1 mL di acqua si sciolgono 0,88 mL di CO₂ se la pressione esterna di CO₂ è di 1 atm.

L'atmosfera è una miscela di gas, la cui composizione media è riportata nella seguente tabella

Gas	% in volume	Frazione molare	Pressione parziale (torr)
N ₂	78,1	0,781	594
O ₂	20	0,209	159
Ar	0,9	0,009	7
CO ₂	0,03	0,0003	0,2

In conclusione per le soluzioni "non ideali" si può utilizzare la legge di Raoult per il solvente in soluzioni diluite e la legge di Henry per i soluti