

Un problema di chimica industriale : ottimizzare la sintesi dell'ammoniaca

PARTE INTRODUTTIVA ⇒ premesse iniziali ⇒ unità didattica ⇒ lezione

SITUAZIONE DI PARTENZA : ITIS attrezzato - -impianti in quarta- - livello alunni e insegnante - clima buono

PROGRAMMAZIONE DI TECNOLOGIE AL 4° ANNO : **prevede** 1) calore; 2) operazioni unitarie (evaporazione, concentrazione,...) 3) economia e legislazione; 4) automazione (sistemi di regolazione); 5) processi chimici (ac solforico, nitrico, soda, ammoniaca)

PREREQUISITI per processi : **stechiometria**, dinamica chimica (principio di Le Chatelier e influenza di $[]$, P, T°), termodinamica (ΔH , ΔS , ΔG , e catalisi)

OBIETTIVI (sintetizzati)

- 1) impostare la reazione di sintesi dell' NH_3 con variabili (dinamiche con K , termodinamiche con ΔH e ΔG , cinetici e catalitici con $E_{\text{attivazione}}$)
- 2) saper correlare i fattori dinamici, termodinamici , cinetici e catalitici che influenzano l'equilibrio - valutare l'ottimo
- 3) conoscere il catalizzatore
- 4) saper disegnare lo schema semplificato di processo,
- 5) (trasversale) conoscere l'importanza industriale dell' NH_3 , cenni sui suoi derivati (ac nitrico, Nylon, esplosivi, coloranti, materie plastiche, idrazina(propellente per razzi), ac cianidrico) e due esempi di utilizzazione dell'ammoniaca riferiti alle attività del territorio (petrolifera e agraria)
- 6) (interdisciplinare) progettare una reazione chimica in laboratorio e valutarne le caratteristiche dinamiche termodinamiche e cinetiche

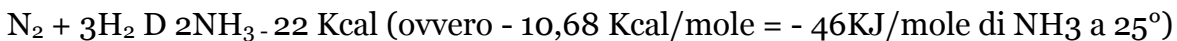
CONTENUTI : Dinamica dell'equilibrio ; termodinamica della sintesi K_p , cinetica , catalisi e colonna di catalisi, schema del processo, cenni sui derivati , ammoniaca nell'industria petrolifera, e nei fertilizzanti

METODI

Metodo : Approccio euristico :

(obiettivo 1

1) Scrivo la reazione nella forma esotermica:



2) la reazione reversibile ha equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} =$$
$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) p^3(\text{H}_2)} =$$

3) la reazione con ΔH negativo (a 25° e ΔS negativo) avrà ΔG negativo dunque : reazione **spontanea**

4) la reazione ha bassa velocità di formazione di NH_3 per l'elevata energia di attivazione

(obiettivo 2)

1) scrivo la reazione : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 - 22 \text{ Kcal (} - 92,4\text{KJ)}$

2) Discuto con gli studenti quali variabili debbano essere modificate per ottenere una buona resa di ammoniaca :

1. **K_c alta concentrazione** dei reagenti e mantenimento di bassa concentrazione dei prodotti che influenzi il rapporto delle concentrazioni a K costante); o bassa concentrazione di NH_3
2. **K_p alta pressione** che agisca sulla diminuzione del volume e quindi favorisca la formazione di NH_3 ed inoltre favorisca l'intimo contatto e l'aumento di urti efficaci tra le molecole di H_2 , N_2)
3. **T° bassa temperatura** (la reazione è esotermica ,spontanea con ΔG è negativo ma la bassa E attivazione rende bassa la velocità)
4. **T° alta temperatura** (la velocità aumenta aumentando l' energia di attivazione, ma la reazione essendo a ΔG negativo torna indietro formando H_2 e N_2)

Quale resa ? bassa in ogni caso

Esempi

Bassa T° bassa pressione (25° C e 1Atm (con $K = 108$ si potrà supporre 100% di resa bassissima velocità

Alta temperatura , media pressione-(esempio 300°C e 100Atm resa del 52% di NH_3 -bassa velocità)

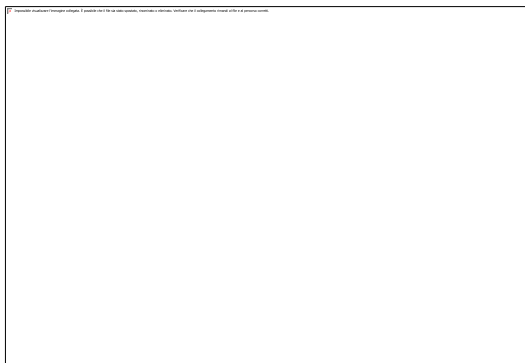
Alta T° e alta pressione (200°C e 1000Atm resa del 98% (l'ottimo di resa si otterrebbe a condizioni estreme di pressione !!!)

Alta temperatura , media pressione e catalizzatore-(esempio 400°C e 200 Atm resa e velocità buone)

(obiettivo 3)

- **catalisi della reazione**

catalizzatore = sostanza che non partecipando alla reazione (restando inalterato) ne aumenta le velocità dirette e inverse sino al raggiungimento dell'equilibrio che avverrà in tempi più rapidi ma alle stesse condizioni della reazione senza catalizzatore (favorisce gli urti efficaci)



Il

a 1
chimico

- **catalizzatore nella sintesi dell'ammoniaca**

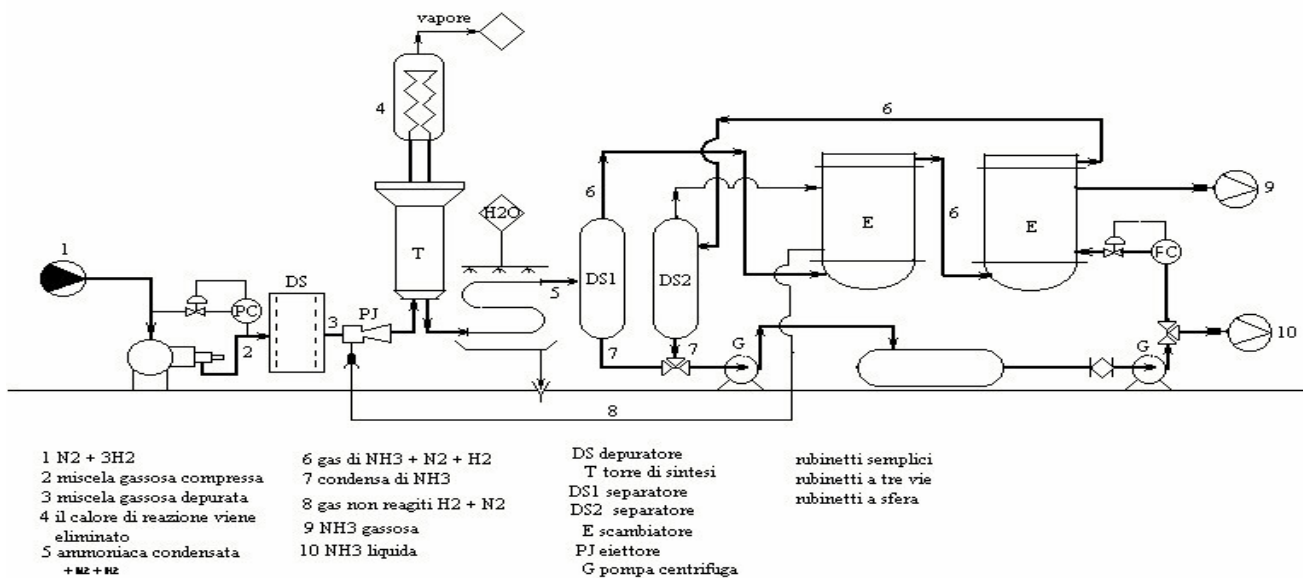
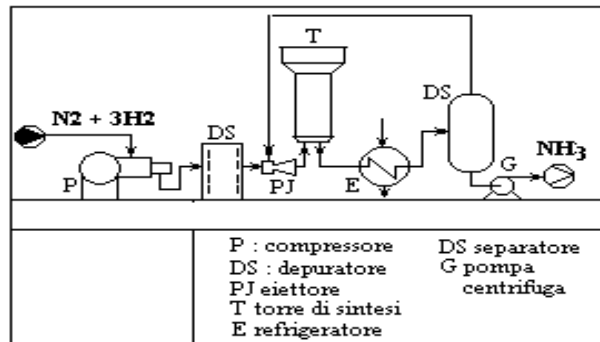
catalizzatore è essenzialmente ottenuto da metalli di transizione del VIB, VIIB e VIII che hanno la proprietà di adsorbire " dissociativamente" sia l'idrogeno che l'azoto restituendoli in forma atomica (gli adsorbimenti sono di tre tipi e corrispondono adsorbimento di tipo fisico e 2 di tipo

le condizioni di reazione raggiungono l'ottimo usando un catalizzatore (ferro ottenuto riducendo a bassa T° un ossido di ferro come magnetite Fe₃O₄ e il cui effetto catalitico è aumentato da particolari impurezze composte da ossidi di Mg,Ti,Si,Al,Cr, e K,Ca dette " attivatori" (Ferro ridotto = Fe⁰) e che variano in % a seconda che si adotti il processo a bassa, media o alta pressione

(obiettivo 4) saper disegnare lo schema semplificato di processo,

Schema di principio della sintesi dell'ammoniaca

-



obiettivo 5 (trasversale formativo)

cenni sui suoi derivati (ac nitrico, Nylon, esplosivi, coloranti, materie plastiche, idrazina(propellente per razzi), ac cianidrico) e due esempi di utilizzazione dell'ammoniaca riferiti alle attività del territorio(petroliera e agraria)

Nell'industria petrolifera l'ammoniaca trova impiego nella neutralizzazione dei gas (acido solforoso) di testa nelle colonne di topping e ciò permette di costruire colonne di acciaio meno costose rispetto a colonne di rame o nickel richieste quando vi sia presenza di sostanze corrosive.

La ammoniaca è base di alcune sostanze usate nell'agricoltura come fertilizzanti. Il nitrato di ammonio ad esempio rappresenta un importante base fertilizzante in agricoltura per il

basso prezzo e la possibilità di fornire al terreno le due componenti azotate (ammoniacale e nitrica) sia lenta che immediatamente disponibile per l'utilizzazione delle piante.

STRUMENTI

Libro di testo, strumenti di disegno, materiale di laboratorio, carta millimetrata , computer e prodotti multimediali

Tempi 2 di teoria 3 di disegno 2 recupero

VALUTAZIONE

- - Una valutazione formativa - - La verifica sommativa scritta sarà della durata di 1h, - verifica interdisciplinare : riguarderà argomenti in comune tra la disciplina di tecnologie e chimica fisica ,

Compiti a casa- Esercizi di termodinamica

Recupero

Il recupero può riguardare il contesto(informazioni aggiuntive) il comportamento o il metodo

Recupero in situazioni di svantaggio : si può partire da un recupero del metodo di studio - - ® per passare ad una riflessione con l'alunno ® suddivisione in microobiettivi ® verifica scritta o orale con obiettivi per conoscere)

TIPO DI VERIFICA PER I 5 OBIETTIVI

Per CONOSCERE 1)scrivi la reazione;2)spiega la Kc; 3)descrivi un catalizzatore; 4) schema a blocchi dell'impianto; 5) usi più comuni dell' NH_3

Per COMPRENDERE : 1)variabili della reazione; 2) influenza della temperatura (+, - , entrambe ?); 3) tipi di catalizzatore; 4) disegno e schema semplificato; 5)usi di NH_3 nell'industria e in agricoltura;

per APPLICARE : 1)dimostra che la reazione a 25° è spontanea con delta S negativo;2) condizioni tipiche del processo fauser; 3)spiega la catalisi con Eatt; 4) spiega l'impianto e valuta controlli di portata, temperatura, pressione, 5)vantaggi nell'uso di NH_3 nell'industria petrolifera e dei fertilizzanti.

Esempio di una lezione all'interno di unità didattica in un curriculum di scuola media superiore :

unità didattica: processo industriali

(analisi della situazione di partenza, introduzione, prerequisiti, obiettivi del modulo e trasversali, obiettivi minimi, contenuti,)

lezione : sintesi dell'ammoniaca

(obiettivi, metodi, strumenti, verifiche, verifiche interdisciplinari, recuperi,)

PARTE INTRODUTTIVA relativa a premesse iniziali e alla unità didattica - -

- **Analisi della situazione di partenza :**

Scuola : ITIS

Materia : tecnologie chimiche e industriali, principi di automazione e di organizzazione industriale

Oggetto unità didattica o modulo : processi chimici industriali

Oggetto della lezione : produzione della ammoniaca

Classe quarta

Insegnante :

L'ambiente in cui opera la scuola ha le caratteristiche della città di provincia in cui coesiste una realtà industriale e una tradizione di tipo agricolo ; gli studenti in numero di 18 provengono da un livello sociale medio composto in maggioranza da famiglie di operai, impiegati, e non presentano particolari difficoltà di tipo cognitivo e affettivo mentre mostrano preparazione e motivazione sufficienti come rilevato da opportuni test di ingresso (la programmazione prevede comunque in itinere la possibilità di recuperi per difficoltà di apprendimento, svantaggio, handicap)

L'insegnante è supplente di chimica e proviene da esperienze professionali nell'industria

La scuola è un Istituto tecnico industriale per periti chimici \, la programmazione del corso di tecnologie prevede ore 5 settimanali di cui 2 di copresenza con ITP. La scuola dispone di laboratori di chimica, aule multimediali attrezzate , biblioteca sufficientemente fornita.

Il clima scolastico è aperto ad innovazioni , progetti, e alla nuova cultura della autonomia scolastica e inoltre permette una disponibilità di personale assistente motivato che garantisce un utilizzo dei laboratori , aule speciali e biblioteche nel rispetto delle norme di sicurezza e delle esigenze didattiche

- **introduzione alla programmazione di tecnologie al 4° anno**

La programmazione di tecnologie al 4° anno prevede il seguente percorso a moduli : 1) calore; 2) operazioni unitarie (evaporazione, concentrazione,...)3) economia e legislazione; 4) automazione (sistemi di regolazione); 5) processi chimici (ac solforico, nitrico, soda, ammoniaca)

- **prerequisiti della unità o modulo (gli stessi richiesti per la lezione)**

conoscere il concetto di reazione e bilanciamento di materia e di calore , stechiometria; conoscere aspetti della teoria cinetica(cenni sono già stati proposti nella classe seconda del biennio mentre l'approfondimento della cinetica sarà base della programmazione di chimica fisica del 5° anno.)

comprendere la dinamica chimica (principio di Le Chatelier e influenza di [], P,T°)
comprendere la teoria termodinamica (D H, D S, D G , e catalisi)

saper applicare la simbologia UNICHIM. ad un semplice impianto chimico e saperne ricavare un disegno,

conoscere le caratteristiche di un reattore

- **obiettivi di apprendimento della lezione**

1)saper discutere le condizioni della reazione di sintesi dell' NH_3 enumerando le possibili variabili (dinamiche con K, termodinamiche con D H e D G, cinetici e catalitici con E attivazione)

2)saper correlare i fattori dinamici, termodinamici , cinetici e catalitici che influenzano l'equilibrio e determinano le condizioni ottimali di reazione; indicare le condizioni di ottimo.

3)conoscere il catalizzatore

4)saper disegnare lo schema semplificato di processo,

5)(trasversale)conoscere l'importanza industriale dell' NH_3 , cenni sui suoi derivati (ac nitrico, Nylon, esplosivi, coloranti, materie plastiche, idrazina(propellente per razzi), ac cianidrico) e due esempi di utilizzazione dell'ammoniaca riferiti alle attività del territorio(petrolifera e agraria)

6)(interdisciplinare) progettare una reazione chimica in laboratorio e valutarne le caratteristiche dinamiche termodinamiche e cinetiche

- **Contenuti della unità o modulo**

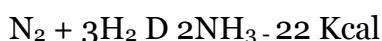
Dinamica dell'equilibrio ; termodinamica della sintesi K_p , cinetica , catalisi e colonna di catalisi, schema del processo, cenni sui derivati , ammoniaca nell'industria petrolifera, e nei fertilizzanti

- **Metodi**

Metodo : Approccio euristico :La parte prettamente teorica sarà svolta in classe con metodo frontale interattivo ma flessibile (lezione frontale articolata con interventi da parte degli studenti) che adegui i prerequisiti alla conoscenza e privilegi il contenuto sulle procedure di apprendimento e ciò perché è accettata la diversità degli allievi e la specificità del loro modo di apprendere)

(obiettivo 1 saper discutere le condizioni della reazione di sintesi dell' NH_3 enumerando le possibili variabili (dinamiche con K, termodinamiche con D H e D G, cinetici e catalitici con E attivazione)

1)Scrivo la reazione nella forma esotermica:



(ovvero - 10,68 Kcal/mole = - 46KJ/mole di NH_3 a 25°)

2) Un primo approccio con gli allievi sarà sottolineare il concetto di reazione reversibile e di generico equilibrio dinamico di reazione Kc e Kp (riproponendo il principio di Le Chatelier) nelle due forme :

$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} =$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) p^3(\text{H}_2)} =$$

3) Una seconda valutazione sarà rinfrescare il concetto di entalpia come misura del calore scambiato nella reazione e misurato come differenza tra H prodotti - H reagenti e dunque una reazione esotermica avrà un D H negativo Da entalpia si passerà a nozione di energia libera (legata al valore di entalpia attraverso la relazione energia libera $D G = D H - T D S$), concetto fondamentale per prevedere la spontaneità di reazione che avviene a D G negativo (esempio valuto le condizioni a 25° :l'energia libera $D G = D H - T D S = - 46,2 - (- 0,099 \cdot 298) = -46,2+29,5 = - 16,8 \text{ KJ/mole}$ con $K_{eq} = 4 \cdot 10^8$ (a 25°), dunque : reazione **spontanea** (D G negativo) e **alta concentrazione di NH_3** (K elevata)

4) Si discuterà il concetto di Energia potenziale e energia di attivazione valutando l'andamento di una generica reazione chimica e studiando graficamente il percorso energetico dai reagenti ai prodotti con o senza catalizzatore

(obiettivo 2) saper correlare i fattori dinamici, termodinamici , cinetici e catalitici che influenzano l'equilibrio e determinano le condizioni ottimali di reazione

L'obiettivo potrà essere scomposto in un algoritmo accettato da tutta la classe ; in un secondo momento si potranno approfondire aspetti più propriamente specifici

Dunque :

1) scrivo la reazione : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 - 22 \text{ Kcal (- 92,4KJ)}$

2) chiedo il significato di equilibrio (verificando l'obiettivo 1) , sottolineando che equilibrio è la condizione instabile di reazione a quella temperatura, concentrazione dei reagenti, concentrazione dei prodotti, pressione,

3) Discuto con gli studenti quali variabili debbano essere modificate per ottenere una buona resa di ammoniaca : 1) bassa temperatura (la reazione è esotermica ,spontanea con ΔG è negativo); 2) alta concentrazione dei reagenti e mantenimento di bassa concentrazione dei prodotti che influenzi il rapporto delle concentrazioni a K costante); 3)alta pressione che agisca sulla diminuzione del volume e quindi favorisca la formazione di NH_3 ed inoltre favorisca l'intimo contatto e l'aumento di urti efficaci tra le molecole di H_2, N_2)

4)Quale resa darà una simile reazione?: sicuramente alta ma con velocità talmente bassa di reazione da essere inutilizzata

5) come intervenire? Fornendo calore che si trasformerà in energia di attivazione necessaria alla reazione verso destra mantenendo elevata la pressione per favorire la diminuzione di volume e utilizzando un catalizzatore che ne abbassi il valore richiesto

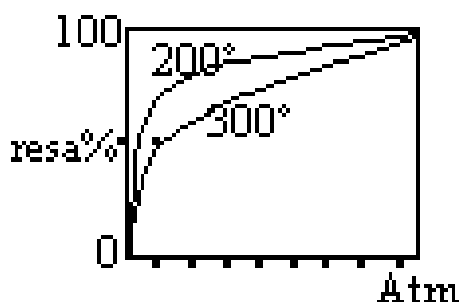
6. scelta delle condizioni di reazione

dunque la teoria suggerisce di utilizzare pressioni e temperature che siano un compromesso tra il vantaggio di un aumento della velocità di reazione e lo svantaggio della diminuzione della resa

- esempio 25°C e 1Atm (con $K = 108$ si potrà sopporre 100% di resa) la velocità di reazione bassissima rende impossibile una sintesi industriale

- esempio 300°C e 100Atm resa del 52% di NH_3

200°C e 1000Atm resa del 98% (l'ottimo di resa si otterrebbe a condizioni estreme di pressione !!!)

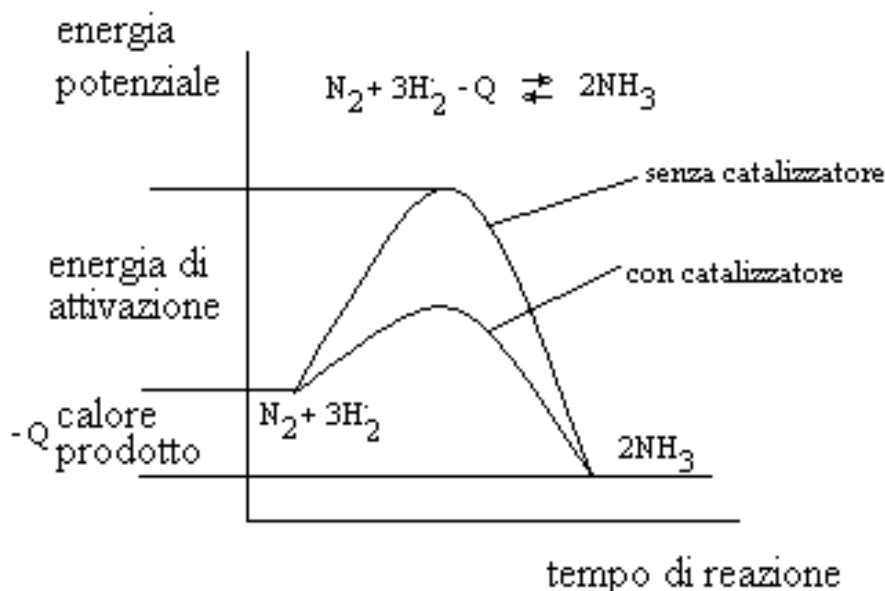


L'ottimo delle condizioni realizzate con un catalizzatore efficace è a 450° , temperatura alla quale senza catalizzatore le rese sarebbero non convenienti. Alcuni processi come il Mont Cenis sono resi possibili a 400° e 100atm per l'utilizzo di un catalizzatore a base di cianuro di ferro

(obiettivo 3)

- **catalisi della reazione**

catalizzatore = sostanza che non partecipando alla reazione (restando inalterato) ne aumenta le velocità dirette e inverse sino al raggiungimento dell'equilibrio che avverrà in tempi più rapidi ma alle stesse condizioni della reazione senza catalizzatore



k1

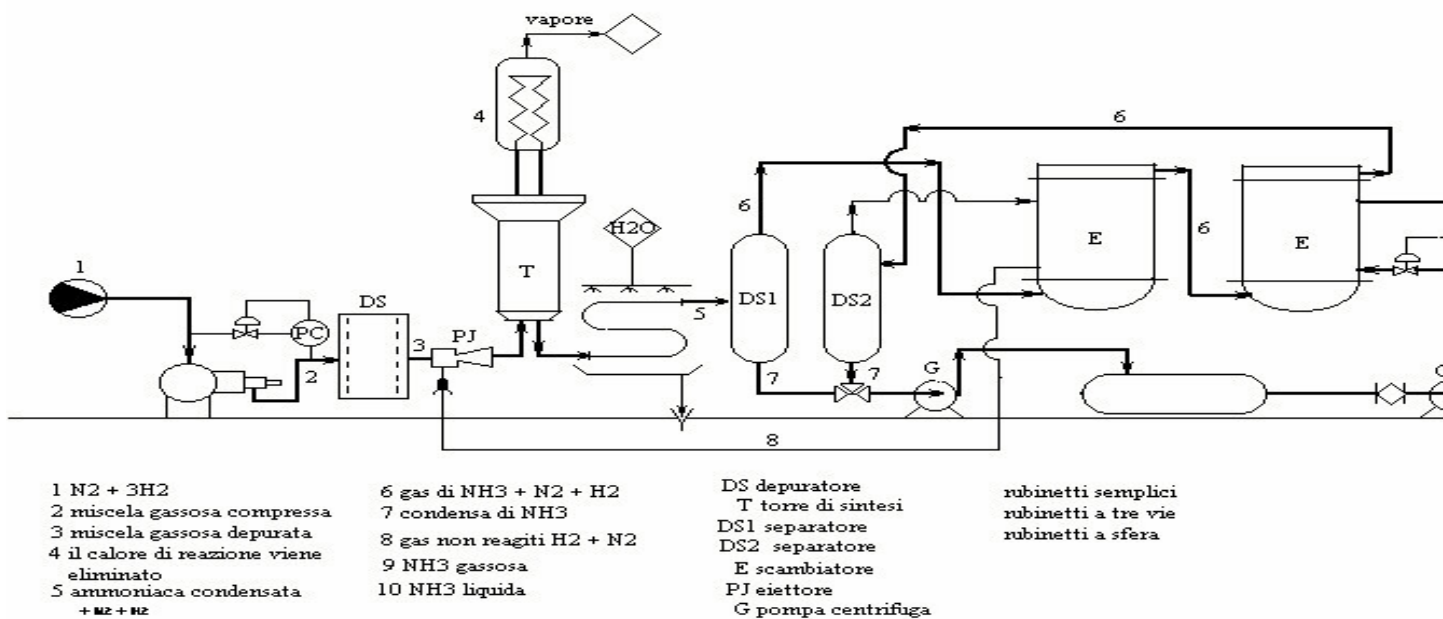
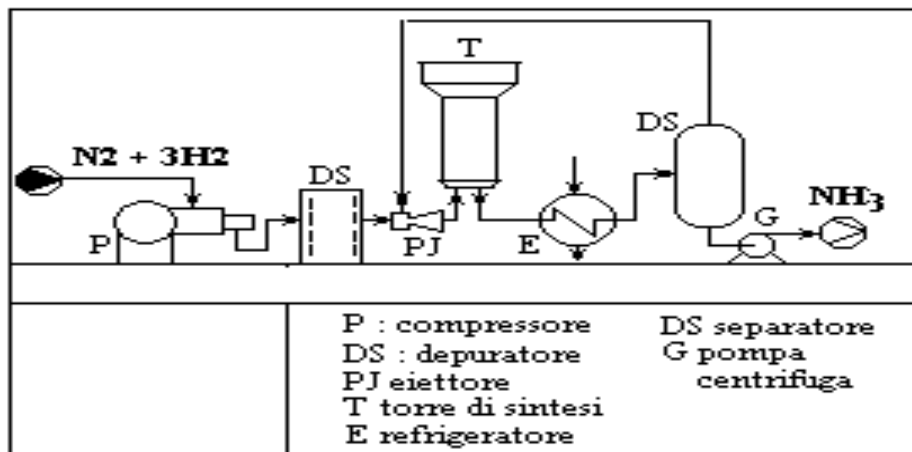
- **catalizzatore nella sintesi dell'ammoniaca**

Il catalizzatore è essenzialmente ottenuto da metalli di transizione del VIB, VIIB e VIII che hanno la proprietà di adsorbire " dissociativamente" sia l'idrogeno che l'azoto restituendoli in forma atomica (gli adsorbimenti sono di tre tipi e corrispondono a 1 adsorbimento di tipo fisico e 2 di tipo chimico

le condizioni di reazione raggiungono l'ottimo usando un catalizzatore (ferro ottenuto riducendo a bassa T° un ossido di ferro come magnetite Fe_3O_4 e il cui effetto catalitico è aumentato da particolari impurezze composte da ossidi di Mg, Ti, Si, Al, Cr, e K, Ca dette " attivatori" (Ferro ridotto = Fe^a) e che variano in % a seconda che si adotti il processo a bassa, media o alta pressione

(obiettivo 4) saper disegnare lo schema semplificato di processo,

Schema di principio della sintesi dell'ammoniaca



obiettivo 5 (trasversale formativo)

cenni sui suoi derivati (ac nitrico, Nylon, esplosivi, coloranti, materie plastiche, idrazina(propellente per razzi), ac cianidrico) e due esempi di utilizzazione dell'ammoniaca riferiti alle attività del territorio(petroliera e agraria)

Nell'industria petrolifera l'ammoniaca trova impiego nella neutralizzazione dei gas (acido solforoso) di testa nelle colonne di topping e ciò permette di costruire colonne di acciaio meno costose rispetto a colonne di rame o nickel richieste quando vi sia presenza di sostanze corrosive.

La ammoniaca è base di alcune sostanze usate nell'agricoltura come fertilizzanti. Il nitrato di ammonio ad esempio rappresenta un'importante base fertilizzante in agricoltura per il basso prezzo e la possibilità di fornire al terreno le due componenti azotate (ammoniacale e nitrica) sia lenta che immediatamente disponibile per l'utilizzazione delle piante.

Strumenti

Libro di testo, strumenti di disegno, materiale di laboratorio, carta millimetrata , computer e prodotti multimediali

Tempi

ore 2 di teoria, ore 3 di disegno dell'impianto e relazione scritta, ore 1 verifica sommativa , ore 2 recupero individualizzato(i tempi sono regolati dalla programmazione ma saranno funzionali ai ritmi di apprendimento degli studenti)

Valutazione e verifiche o accertamenti

- - Una valutazione formativa per la lezione in oggetto può essere di tipo orale e svolgersi durante le ore dedicate alla esecuzione del disegno in classe .Il controllo e feed back ha lo scopo di inserire elementi di individualizzazione dell' insegnamento

- - La verifica sommativa scritta sarà della durata di 1h, valuterà gli obiettivi e seguirà una serie di criteri legati a sequenza tassonomica di base: conoscere comprendere applicare (si potrà ad ogni domanda fissare un punteggio con pesi diversi a seconda del livello tassonomico raggiunto e ciò dovrà essere comunicato agli studenti))

- verifica interdisciplinare : riguarderà argomenti in comune tra la disciplina di tecnologie e chimica fisica , sarà progettata in collaborazione con l'insegnante di chimica fisica e gli obiettivi sarà di tipo cognitivo sulle conoscenze e comportamentale inducendo l'allievo a non trascurare le discipline ma comprendere il concetto di modularità

Compiti a casa

Esercizi di termodinamica

Recupero

Il recupero può riguardare il contesto(informazioni aggiuntive e relazioni con argomenti di analitica e chimica fisica riguardanti il modulo, esercizi in gruppo, o singoli, itinerari alternativi con uso di internet), il comportamento (controllo del quaderno di appunti e discussione su punti del libro o della trattazione didattica che risulta poco chiara) o il metodo (elaborazione di schemi di tipo algoritmico, controllo del contenuto degli appunti e della esposizione orale)

Recupero in situazioni di svantaggio : si può partire da un recupero del metodo di studio(ordine dei quaderni e della esposizione) per passare ad una riflessione con l'alunno che porti ad una definizione di obiettivi minimi (l'argomento potrebbe essere suddiviso dall'allievo con l'aiuto dell'insegnante in tanti microobiettivi sotto forma di domande specifiche che lo accompagnino nel percorso elaborativo e che saranno l'oggetto della verifica scritta o orale)

1. scrivi l'equazione esotermica di sintesi dell'ammoniaca 2) scrivi la costante di equilibrio delle concentrazioni 3) cosa succede quando aumento $[H_2][N_2]^3$ a K costante? Aumenta $[NH_3]$ 4) cosa succede quando aumenta la pressione ? aumenta NH_3 perché diminuisce il volume; 5) cosa succede quando aumento la temperatura ? gli urti tra molecole sono maggiori e maggiore è la probabilità che si formi NH_3 6) quale altro elemento favorisce l'aumento di NH_3 ? L'uso del catalizzatore
2. Dunque variando temperatura, pressione e concentrazione e usando un catalizzatore si possono avere alte rese di ammoniaca per l'industria

Appendice con Materiale riguardante la sintesi dell' NH_3

Proprietà chimico fisiche : l'ammoniaca ha un alta **temperatura critica** (132°) e ciò permette all'ammoniaca di essere liquefatta anche a T° ambiente (non potrà essere liquefatta evidentemente al di sopra dei 132°) e avendo un **calore di evaporazione** elevato può essere usata nella produzione del freddo; è base di lewis e bronsted ; è solubile in acqua formando idrossido di alluminio e può esplodere a una concentrazione > del 16% in presenza di alogeni o Hg,Ag,Ch,Zn

Compendio sintetico dei concetti in discussione nella sintesi dell'ammoniaca: Le condizioni da realizzarsi nel processo derivano da un compromesso tra l'evoluzione termodinamica e cinetica della reazione

E cioè devo mantenere K alta maggior% di prodotto, D G negativa reazione spontanea, Energia di attivazione bassa alta velocità di reazione

	ottimo	Alta T°	Bassa T°	Media T° e aumento di pressione	Media T° con catalizzatore e aumento di pressione
K	Alta $\Rightarrow NH_3$	Bassa $\neg NH_3$	Alta $\Rightarrow NH_3$	Media $\Rightarrow NH_3$	Media $\Rightarrow NH_3$
Equilibrio di $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$\Rightarrow NH_3$	$\neg NH_3$ (decompone facilmente)	(velocità di reazione bassissima nei due sensi)	$\Rightarrow NH_3$	$\Rightarrow NH_3$
D G	Spontanea(-) $\Rightarrow NH_3$	Non spontanea $\neg NH_3$	Spontanea $\Rightarrow NH_3$	Non spontanea $\neg NH_3$	Non spontanea $\neg NH_3$
E attivazione	Bassa $\Rightarrow NH_3$	Alta $\neg NH_3$	Alta (velocità di	Alta $\neg NH_3$	Bassa per effetto

			reazione bassissima nei due sensi)		catalitico ⇒ NH ₃
Resa NH ₃	altissima	bassa	bassa	media	alta

Sintesi dell'ammoniaca

Reazione esotermica : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + 21880 \text{ cal}$ manuali cremonese (o 21,6 Kcal meneghini o 24000 cal o 15 kcal galzigna, o 88Kjoule rippa, 22100 cal bruni , $D H = - 22 \text{ Kcal schaum}$, $D H = - 10,68 \text{ Kcal/mole di NH}_3 \text{ a } 25^\circ$) (attenzione il calore di formazione dell'NH₃ è 11,04 Kcal /mole infatti la reazione andrebbe scritta $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3 + 11,04 \text{ Kcal/mole}$,)

termodinamica della reazione

1)calcolo del valore di entalpia D H nella reazione $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + ?? \text{ cal}$

conoscendo i valori della entalpia di legame di $D H_{N_2} = 946 \text{ KJ}$; $D H_{H_2} = 436 \text{ KJ}$; $D H_{N-H} = 391 \text{ KJ}$;

dunque $D H_{N_2} + 3D H_{H_2} - 2 (3 \cdot D H_{N-H}) = 946 + 1308 - 2346 = 92 \text{ KJ} = 22 \text{ Kcal}$

1)calcolo del valore di entalpia D H nella reazione $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + ?? \text{ cal}$

E' possibile calcolare il calore di formazione dell'NH₃ conoscendo altri calori di reazione (utilizzando la legge di Hess che dice che la variazione di calore è la stessa se la reazione avviene in uno o più stadi) esempio sapendo che

Poiché la reazione è $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

$2NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow N_2 + 3 H_2O + 181 \text{ Kcal}$

$3H_2 + 3/2O_2 \rightarrow 3H_2O + 205 \text{ Kcal}$

$205,2 - 181 = 24,2 \text{ Kcal}$ per due moli di NH₃

3)valutazione della spontaneità della reazione calcolando energia libera D G

l'entalpia standard è sempre comunque misurata a 25° (298°K) e 1Atm (101Kpa) in Kcal o KJ (sapendo che 1 caloria sono 4,184 Joule)

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + 22084 \text{ cal}$ (oppure $92400 \text{ J} = 92,4 \text{ KJ}$)

Se Q della reazione esotermica è = 92,4 KJ /mole

allora l'entalpia D H sarà = - 92,4 KJ e quindi l'entalpia D H° sarà 46,2KJ/mole

l'entropia sarà $\Delta S = S \text{ prodotti} - S \text{ reagenti} = - 0,198 \text{ KJ} / \text{. K}$ e $\Delta S^\circ = - 0,099 \text{ KJ/mole K}$

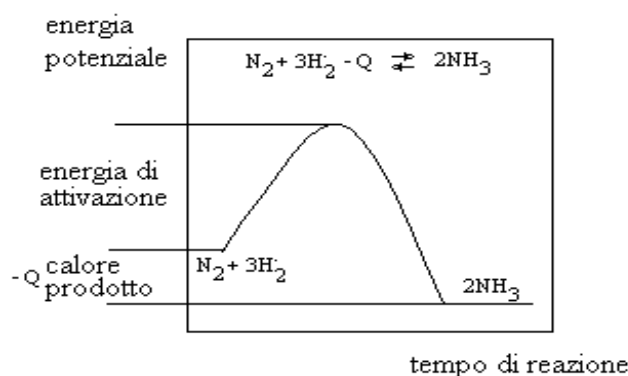
per cui a $25^\circ = (298)^\circ \text{K}$ sarà

energia libera $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = - 46,2 - (- 0,099 \cdot 298) = -46,2 + 29,5 = - 16,8 \text{ KJ/mole}$

dunque la reazione è spontanea a 25°C

ΔH	ΔS	ΔG	spontaneità
-	+	-	Si
+	-	+	no
+	+	-	Si ad alta T°
-	-	--	Si a bassa T°

3) valutazione della energia di attivazione



La reazione avviene in laboratorio per azione della scarica elettrica infatti procederà verso sinistra perché la reazione è esotermica e NH_3 tenderà a decomporsi, e verso destra perché N_2 e H_2 per formare NH_3 dovranno rompere i loro legami di molecola biatomica cioè dovranno acquisire energia di attivazione, (l'energia di attivazione necessaria per il proseguimento della reazione viene dal calore emesso esotermicamente) **Aspetti legati all'equilibrio di reazione**

Legge dell'azione delle masse :

la reazione $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ procede con velocità $v_1 = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$

la reazione $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ procede con velocità $v_2 = k_2[\text{NH}_3]^2$

si definisce $K = k_2/k_1 = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$

esempio : ad una certa temperatura ho un volume di 50 litri in cui sono presenti 10 moli NH_3 , 10 moli di N_2 , 30 moli di H_2 calcolare K_c

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{[10/50]^2}{[10/50][30/50]^3} = 0,93$$

L'equilibrio è funzione della concentrazione, temperatura, e della pressione secondo il Principio dell'equilibrio mobile o di Le Chatelier Braun.

- (**con D T°**) in pratica dunque la costante di equilibrio sarà diversa per ogni temperatura e quindi

$$K_{eq} = 4 \cdot 10^8 \text{ (a } 25^\circ \text{) , } 2,66 \cdot 10^{-2} \text{ (a } 350^\circ \text{)}$$

$$\text{mentre sarà } 0,66 \cdot 10^{-2} \text{ (a } 450^\circ \text{)}$$

ciò vale per reazione esotermica $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$ descritta : aumentando la temperatura la reazione procederà verso sinistra aumentando i reagenti e diminuendo K eq

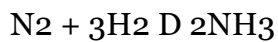
- (**con D []**) mentre a temperatura costante si potrà osservare il fenomeno della variazione della concentrazioni che troveranno un nuovo equilibrio per mantenere costante K_{eq} (esempio aumentando N_2 aumenterà NH_3 per mantenere costante K) ovvero diminuendo il valore di $[\text{NH}_3]^2$ diminuirà K_{eq}
- (**con D P**) a temperatura costante si potrà osservare il fenomeno della influenza della pressione su una reazione che procede con diminuzione del numero di molecole

Si possono valutare i due casi classici

- 1) aumento della pressione con diminuzione di volume : l'equilibrio si sposta verso destra con maggior produzione di ammoniaca) rimanendo costante K_c e K_p
2. aumento della pressione mantenendo il volume costante aggiungendo ad esempio argo : l'equilibrio in questo caso non sarà spostato perché non varieranno le [] e similmente le pressioni parziali dei componenti la reazione (se aggiungessi argo a pressione costante, si avrebbe aumento di volume e le concentrazioni cambierebbero nel senso che aumentando il volume la reaz si sposta verso sinistra con aumento di H_2 e N_2)

$$\begin{aligned}
 K_{eq} &= \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left[\frac{\text{moli}_{NH_3}}{V}\right]^2}{\left[\frac{\text{moli}_{N_2}}{V}\right]\left[\frac{\text{moli}_{H_2}}{V}\right]^3} = \\
 &= \frac{[\text{moli}_{NH_3}]^2}{[\text{moli}_{N_2}][\text{moli}_{H_2}]^3} \left(\frac{1}{V}\right)^{-1-3+2} = \\
 &= \frac{[\text{moli}_{NH_3}]^2}{[\text{moli}_{N_2}][\text{moli}_{H_2}]^3} V^2 =
 \end{aligned}$$

posso ricavare il Kp da Kc della reazione



E sapendo che le concentrazioni molari dei singoli componenti la reazione sono per la legge dei gas :

$$[A] = n^\circ \text{ moli} / \text{volume} = \text{press parziale } A / RT$$

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{RT}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{RT}\right)^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} (RT)^{+1+3-2} = K_p (RT)^2
 \end{aligned}$$

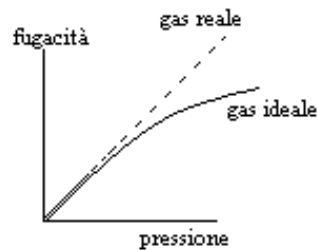
Dunque Kp (come Kc) rimane costante a temperatura costante e per gas ideali non subisce variazioni al variare della pressione e della concentrazione degli elementi della reazione (rispettando sempre il principio di Le Chatelier)

per gas reali invece si rileva che Kp varia con la pressione

Pressione Kp	
10	0,006
100	0,007
1000	0,02
3500	1,07

Ciò documenta come la resa di NH₃ aumenti per due motivi

1. principio di Le Chatelier : aumentando la pressione nella reazione $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ si ha diminuzione di volume e quindi la reazione si sposta verso destra
2. gas reali : aumentando la pressione aumenta K_p e dunque aumenterà ulteriormente la resa in NH_3



perché K_p aumenta con la pressione ? perché il valore di K_p viene corretto dal valore della **fugacità** (che è la variazione calcolata delle proprietà del gas reale rispetto a gas ideali)

Posso esprimere la costante in funzione delle frazioni molari $r = \text{mole} / \text{moli totali} = \text{press parziale} / \text{pressione totale} = \text{volume parziale} / \text{volume totale}$

$$K_r = \frac{r_{NH_3}^2}{r_{N_2} \cdot r_{H_2}^3} = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{P}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{P}\right) \left(\frac{p_{H_2}}{P}\right)^3} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} P^{+1+3-2} = K_p \cdot P^2$$

Si rileva che il valore di K_r funzione delle frazioni molari in questo tipo di reazione in cui le moli iniziali sono diverse dalle moli finali può variare in funzione della pressione totale a differenza della K_p e K_c che variano solo con la temperatura in gas reali (il rapporto r_{NH_3} / r_{N_2} cioè tra fraz molare finale e iniziale può rappresentare una esempio di calcolo di resa di una sintesi)

Esempio : all'equilibrio a 300° e 100 atm si rilevi che l'ammoniaca corrisponde al 55% in volume della miscela $3H_2 + N_2 + NH_3$

calcolare K_p : dunque 1) calcolo le frazioni molari dei reagenti e cioè

$$r_{H_2} = (1-0,55) \cdot 3/4 = 0,34$$

$$r_{N_2} = (1-0,55) \cdot 1/4 = 0,11$$

sapendo che le press parz sono $p = r \cdot P \text{ totale}$

$$p_{\text{NH}_3} = 0,55 \cdot 100 \text{ atm} = 55$$

$$p_{\text{H}_2} = 0,34 \cdot 100 \text{ atm} = 34$$

$$p_{\text{N}_2} = 0,11 \cdot 100 \text{ atm} = 11$$

$$\text{dunque } K_p = \frac{[p_{\text{NH}_3}]^2}{[p_{\text{N}_2}][p_{\text{H}_2}]^3} = \frac{(55)^2}{(11)(34)^3} = \frac{3025}{432344} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$$

altro esempio : calcolare la composizione iniziale di H_2 e N_2 che dia il massimo rendimento di NH_3 nella reazione $3/2\text{H}_2 + 1/2\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ all'inizio della reazione sarà $a\text{N}_2 + b\text{H}_2$ e all'equilibrio delle frazioni molari sarà : $r_{\text{NH}_3} = r$ $r_{\text{H}_2} = (a - 3/2r)$ $r_{\text{N}_2} = (b - 1/2r)$ $K_r = r^2 / (a - 3/2r)^3 (b - 1/2r)$ e ricordando che $a+b = 1$ posso ricavare r Sapendo che l'ottimo si raggiunge quando si annulla (diventa =0) il rapporto dr/da posso calcolare il valore di $a = 0,75$ Introducendo il valore di a e b nella K_r avrò : $K_r = r^2 / (a - 3/2r)^3 (b - 1/2r) = r^2 / (0,75 - 3/2r)^3 (0,25 - 1/2r)$ e a quel valore di K_r potrò valutare il valore di r nelle condizioni di ottimo

Posso esprimere la costante in funzione delle moli ricavando (da $[A] = n \text{ moli}/V = p_A/RT$) $p_A = n \text{ moli} \cdot RT/V$ e sostituendo nella K_p

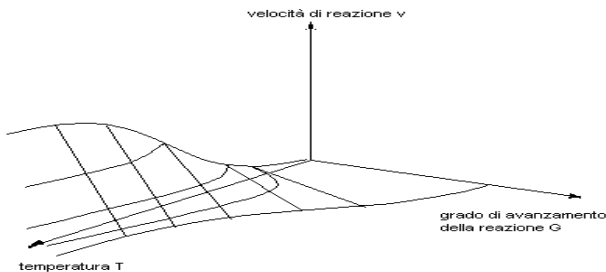
Rilevo che la costante dipende sia dalla temperatura che dalla pressione totale che dal numero di moli (anche di gas inerte)

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3} RT}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2} RT}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2} RT}{V}\right)^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{RT}{V}\right)^{+2-1-3} = K_n \left(\frac{P}{\sum n}\right)^2$$

DUNQUE queste sono le conseguenze pratiche che derivano dallo studio di un equilibrio gassoso come quello in oggetto:

1. una continua eliminazione di NH_3 sottratta a mano a mano che si forma facendo avvenire la reazione in presenza di acqua , favorisce la reaz a destra \Rightarrow
2. una concentrazione stechiometrica maggiore e un rapporto 1:3 dei reagenti favorisce la reazione a destra \Rightarrow
3. diminuendo la T° la reazione procede verso destra \Rightarrow
4. diminuendo la temperatura però la velocità di reazione rallenta perchè viene a mancare la necessaria energia di attivazione
5. poiché da 4 moli si passa a 2 un aumento di pressione favorisce la reazione verso destra \textcircled{R}
6. per le caratteristiche dei gas reali un aumento di pressione aumenta la resa di NH_3

- **Grafico della cinetica di reazione**



- **Tipi di processi industriali (a temperature variabili tra 400 e 500 °C)**

- a bassa pressione (90-150Atm) processi Mont Cenis; (200-300atm) processo Haber,
- a media pressione (200-300atm) processo casale , Haber Bosch, Fauser
- a alta pressione (600-1000atm) processo Claude

- **Materie prime :**

- l'idrogeno si produce dal gas d'acqua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$)
- l'azoto si ricava dall'aria bruciando l'ossigeno con H_2 e raggiungendo il rapporto $\text{N}_2/\text{H}_2=1/3$

processo FAUSER

condizioni operative pressione : 250Kg/cm² ;temperatura media 500°C, 15% riciclo gas che non hanno reagito

definizione dell'impianto : il processo è descritto da 1) schema a blocchi, 2) schema quantificato, 3) schema di principio 4) schema di processo

breve descrizione : i reagenti costituiti da gas di sintesi vengono compressi in fasi successive per smaltire il calore di compressione attraverso opportuni refrigeranti ; la sintesi avviene in " torre di sintesi" nei cui " tubi di sintesi" sono contenuti catalizzatore, scambiatore di calore per regolare il calore in entrata e il calore emesso dalla reazione esotermica ; le successive operazioni sono quelle relative alla eliminazione per dissoluzione e per raffreddamento della ammoniaca prodotta ; poiché si parte da aria spesso vi è un accumulo di gas nobili che verranno fatti sfiatare

<u>schema a blocchi</u>	<u>Schema quantificato</u>
- compressione del miscuglio gassoso	Compressore (press Kg/cm ²)

	(coeff di compressione)
- depurazione	
	Eiettore (m/s)
- sintesi	Torre di sintesi (temperatura °C)
- refrigerazione	Acqua i raffreddamento m3/h; °C Refrigerante Kcal/h
- separazione dell'ammoniaca liquida, gassosa	<u>Pompa m/s</u>
- riciclo dei reagenti in eccesso	

-
-
-
-

termodinamica della reazione

1) calcolo del valore di entalpia D H nella reazione $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + ?? \text{ cal}$

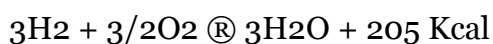
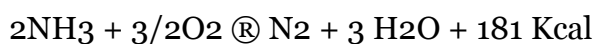
conoscendo i valori della entalpia di legame di $D H_{N_2} = 946 \text{ KJ}$; $D H_{H_2} = 436 \text{ KJ}$; $D H_{N-H} = 391 \text{ KJ}$;

$$\text{dunque } D H_{N_2} + 3D H_{H_2} - 2 (3 \cdot D H_{N-H}) = 946 + 1308 - 2346 = 92 \text{ KJ} = 22 \text{ Kcal}$$

1) calcolo del valore di entalpia D H nella reazione $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + ?? \text{ cal}$

E' possibile calcolare il calore di formazione dell' NH_3 conoscendo altri calori di reazione (utilizzando la legge di Hess che dice che la variazione di calore è la stessa se la reazione avviene in uno o più stadi) esempio sapendo che

Poiché la reazione è $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$



$205,2 - 181 = 24,2$ Kcal per due moli di NH_3

3) valutazione della spontaneità della reazione calcolando energia libera D G

l'entalpia standard è sempre comunque misurata a 25° (298°K) e 1Atm (101Kpa) in Kcal o KJ (sapendo che 1 caloria sono 4,184 Joule)



Se Q della reazione esotermica è = $92,4$ KJ /mole

allora l'entalpia ΔH sarà = $- 92,4$ KJ e quindi l'entalpia ΔH° sarà $46,2$ KJ/mole

l'entropia sarà $\Delta S = S \text{ prodotti} - S \text{ reagenti} = - 0,198$ KJ / . K e $\Delta S^\circ = - 0,099$ KJ/mole K

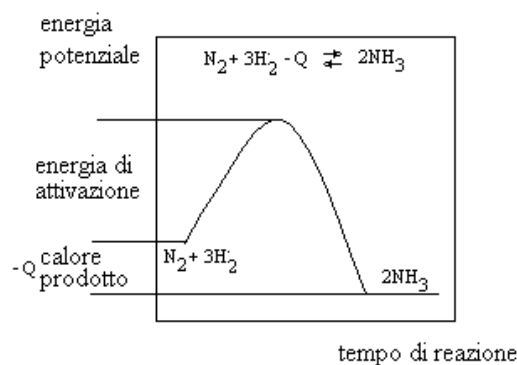
per cui a $25^\circ = (298)^\circ\text{K}$ sarà

energia libera ΔG = $\Delta H - T \Delta S = - 46,2 - (- 0,099 \cdot 298) = -46,2 + 29,5 = - 16,8$ KJ/mole

dunque la reazione è spontanea a 25°C

ΔH	ΔS	ΔG	spontaneità
-	+	-	Si
+	-	+	no
+	+	-	Si ad alta T°
-	-	--	Si a bassa T°

3) valutazione della energia di attivazione



La reazione avviene in laboratorio per azione della scarica elettrica infatti procederà verso sinistra perché la reazione è esotermica e NH_3 tenderà a decomporsi, e verso destra perché N_2 e H_2 per formare NH_3 dovranno rompere i loro legami di molecola biatomica cioè

dovranno acquisire energia di attivazione, (l'energia di attivazione necessaria per il proseguimento della reazione viene dal calore emesso esotermicamente)