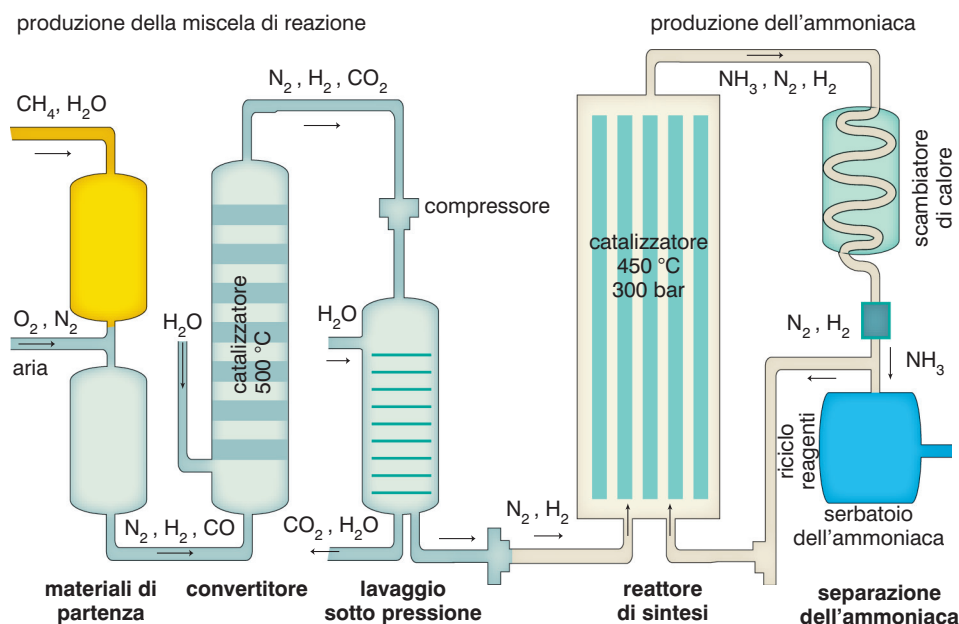
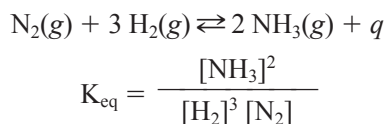


Una delle reazioni più importanti tra quelle messe a punto dai chimici nel secolo scorso è la sintesi dell'ammoniaca. La reazione di sintesi a partire dai due elementi rappresenta senz'altro il modo più conveniente per produrre questa sostanza, data la grande disponibilità di azoto, presente in abbondanza nell'aria, e la possibilità di ottenere idrogeno attraverso diversi metodi. Il procedimento per ottenere l'ammoniaca fu messo a punto negli anni della Prima guerra mondiale ed ebbe impulso proprio per motivi bellici. L'ammoniaca, infatti, è una materia prima fondamentale per produrre acido nitrico e, da questo, gli esplosivi. Venuto meno l'approvvigionamento dei giacimenti naturali dei composti azotati cileni (il cosiddetto salnitro o nitrato del Cile), che rappresentavano di fatto l'unica fonte per produrre su larga scala l'acido nitrico, si sviluppò rapidamente il processo di sintesi a partire dall'idrogeno e dall'azoto. Fortunatamente questa stessa invenzione fu messa a frutto per scopi pacifici e viene utilizzata oggi per produrre molti materiali di grande utilità. La sintesi dell'ammoniaca riassume efficacemente i vari aspetti delle reazioni chimiche di cui si deve tenere conto quando essa viene realizzata a livello industriale (figura ► 1).



◀ **Figura 1** Rappresentazione schematica di un impianto industriale per la produzione di ammoniaca. In questo schema compaiono anche le fasi di preparazione dei reagenti.

Scriviamo innanzi tutto l'equazione della reazione e la relativa espressione della costante di equilibrio:



A temperatura ambiente (25 °C) il valore della costante è molto alto ( $K_{\text{eq}} = 4,05 \cdot 10^8$ ) e ciò farebbe pensare che i reagenti (mescolati nei giusti rapporti stechiometrici) reagiscano quasi completamente. Nella realtà non è così: se si immettono questi due gas in un recipiente chiuso, non si rileva presenza di ammoniaca, neanche dopo mesi o addirittura anni! Ciò è dovuto al fatto che a questa temperatura la velocità della reazione è talmente bassa che, in pratica, la reazione non parte neppure.

Per aumentare la velocità della reazione si può allora innalzare la temperatura, ma dato che la reazione diretta è esotermica, ciò fa spostare l'equilibrio a sinistra: infatti a 450 °C la  $K_{\text{eq}}$  scende fino a  $2,74 \cdot 10^{-1}$ . In altre parole, aumentando la temperatura si raggiunge più rapidamente l'equilibrio ma la percentuale di prodotti diventa molto piccola (tabella ► 1).

## Per saperne di più



L'azoto è il principale componente dell'aria, ma la maggior parte degli organismi viventi non è in grado di assimilarlo direttamente per formare le proteine. Solo alcuni batteri che vivono in simbiosi con le radici delle leguminose possono svolgere questa funzione. La maggior parte delle piante assorbe l'azoto solo se presente come ione nitrato o, ancor meglio, come ione ammonio.

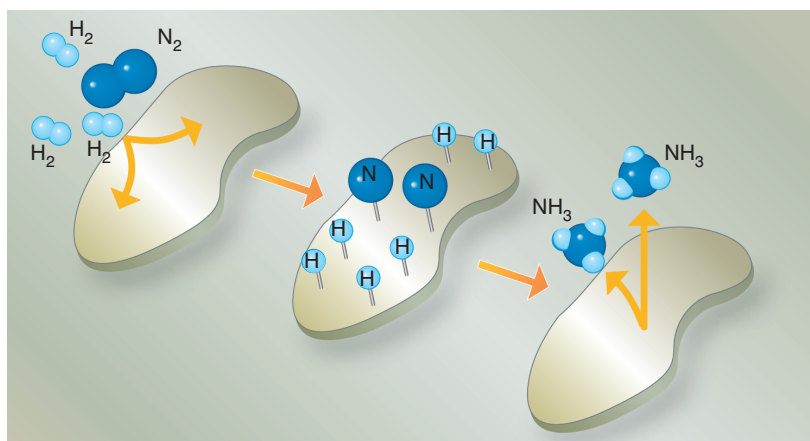
▼ **Tabella 1** Un aumento di temperatura provoca un aumento della velocità di sintesi dell'ammoniaca. Contemporaneamente, però, il valore di  $K_{eq}$  e quindi la percentuale dei reagenti trasformati diminuisce molto.

Temperatura	$K_{eq}$	Velocità
25 °C	$4,05 \cdot 10^8$	molto bassa
450 °C	$2,74 \cdot 10^{-1}$	alta
700 °C	$2,02 \cdot 10^{-2}$	molto alta

Si tratta dunque di trovare una soluzione di compromesso tra due opposte esigenze.

Il chimico tedesco F. Haber, dopo numerose prove, decise di far funzionare gli impianti a una temperatura comunque abbastanza alta, intorno ai 400-500 °C, per poter contare su una velocità di reazione accettabile.

Per aumentare ancora la velocità del processo, Haber riuscì a mettere a punto un catalizzatore specifico e anche relativamente economico, il ferro. Furono quindi realizzate sottili reticelle di questo metallo (insieme a tracce di ossidi di ferro e di potassio) e con esse furono ricoperte le pareti interne del reattore in cui avviene la reazione tra idrogeno e azoto (figura ►2).



◀ **Figura 2** L'azione del catalizzatore nella reazione di sintesi dell'ammoniaca.

Lo studio cinetico della sintesi dell'ammoniaca ha permesso di accertare che un passaggio decisivo del meccanismo di reazione è costituito dalla rottura dei legami tra gli atomi nella molecola di azoto:  $N_2 \rightleftharpoons 2 N$ .

Il catalizzatore interviene proprio in questa fase: esso trattiene (o adsorbe) sulla sua superficie le molecole di  $N_2$  e rende possibile la loro dissociazione in atomi, così come quella delle molecole di  $H_2$ . Gli atomi liberi possono reagire così più rapidamente per formare le molecole di  $NH_3$  che non vengono trattenute dagli atomi di ferro e che si staccano dalla superficie. In questo modo i centri attivi del catalizzatore si rendono liberi per adsorbire altre molecole di azoto e di idrogeno.

Nel processo di sintesi dell'ammoniaca così catalizzato, la reazione raggiunge l'equilibrio in minor tempo. Naturalmente viene accelerata anche la reazione inversa.

Ma Haber riuscì a migliorare ancora il rendimento economico del processo per altra via. Un passo decisivo per la definitiva messa a punto del processo fu compiuto infatti quando, con l'apporto fondamentale dell'ingegnere chimico tedesco Carl Bosch, si riuscì a costruire un impianto in grado di reggere pressioni elevate. Haber infatti sapeva che in questo modo, sulla base del principio di Le Châtelier, l'equilibrio della reazione di sintesi dell'ammoniaca si sposta nella direzione in cui diminuisce il numero di molecole, cioè a destra.

Si riuscì così ad aumentare moltissimo la percentuale di reagenti trasformati: infatti, operando alla pressione di 300 bar, si trasforma in ammoniaca più del 30% dei reagenti. Fu così possibile realizzare il primo grande impianto per la produzione chimica su larga scala dell'ammoniaca.

Questo processo costituisce anche un modo intelligente di sfruttare una risorsa pressoché illimitata (l'azoto dell'aria) per riuscire ad aumentare, attraverso l'uso di fertilizzanti azotati, la produttività dei terreni agricoli e soddisfare così i bisogni alimentari di una buona parte dell'umanità.

## I protagonisti della scienza



**Fritz Haber** (1868-1934) nacque a Breslavia (l'attuale Wrocław), figlio di un commerciante ebreo tedesco. Fin dall'inizio della sua carriera tenne in gran conto la stretta relazione tra tecnologia e scienza pura e l'esigenza di tenere legati progresso scientifico e vita pratica.

Haber cominciò i primi studi sulla sintesi dell'ammoniaca fin dal 1904. Unendo conoscenze scientifiche diverse (termodinamica, cinetica chimica, catalisi eterogenea) e grazie agli sviluppi della tecnologia, Haber riuscì a mettere a punto nel 1914 il processo che porta il suo nome. Il successo delle sue ricerche gli valse nel 1918 il premio Nobel. Purtroppo Haber ebbe un ruolo essenziale anche nello sviluppo delle armi chimiche che la Germania utilizzò nella Prima guerra mondiale.