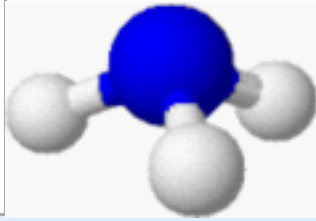
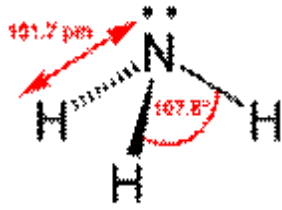


Ammoniaca



Nome [IUPAC](#)

tridruo di azoto

Caratteristiche generali

[Formula bruta](#) o
[molecolare](#)

NH₃

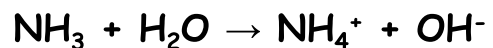
[Massa molecolare](#) (u)

17,03

[Aspetto](#)

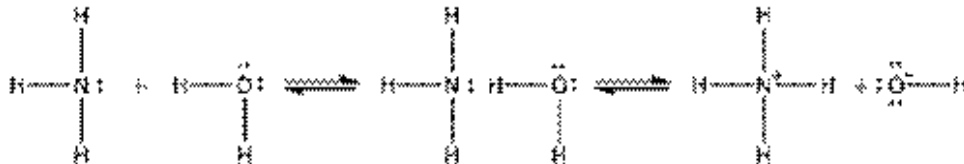
gas incolore

È un composto molto solubile in acqua: un litro di acqua riesce a sciogliere oltre 680 litri a c.n. di ammoniaca a 0 °C, che si dissocia molto debolmente nel seguente modo, dando luogo a soluzioni acquose basiche con $K_b = 1.85 \cdot 10^{-5}$ M a 25 °C:

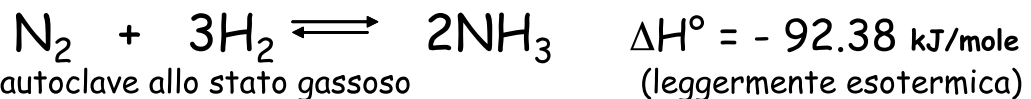


$T_{\text{critica}} = 132^\circ\text{C}$,

$P_{\text{critica}} = 111 \text{ Atm}$



Produzione dell'AMMONIACA - Metodo Haber



Condizioni ottimali: $T = 400\text{-}500^\circ\text{C}$

$P = 200\text{-}300 \text{ Atm}$

Uso di un catalizzatore (lega metallica)

La temperatura è mantenuta alta perché la reazione è lenta (meccanismo multi stadio)

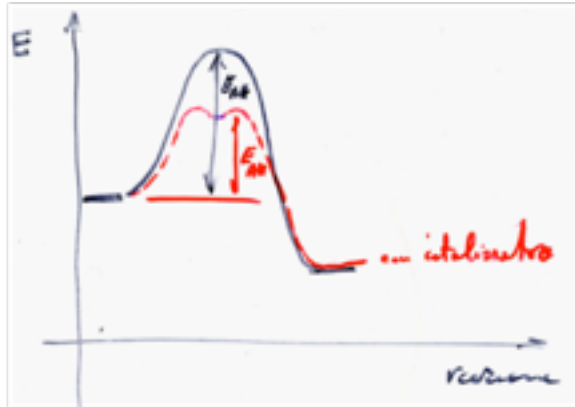
La pressione si mantiene alta perché un aumento di pressione totale fa sì che, per il principio di Lechatelier, il sistema si sposti verso la formazione di più ammoniaca, visto che nella trasformazione reagenti-prodotti le molecole nel sistema passano da 4 a 2, così opponendosi all'aumento di pressione.

Il catalizzatore fa aumentare la velocità di reazione alla temperatura più bassa possibile. La temperatura alta infatti, pur velocizzando la reazione, fa spostare il sistema verso i reagenti poiché la reazione è esotermica. Ad alta temperatura infatti si arriva più velocemente alla situazione di equilibrio, ma esso è più spostato verso i reagenti e quindi la resa in ammoniaca è molto bassa.

CATALIZZATORI

Sostanze che aumentano la velocità di una reazione.

Meccanismo: I catalizzatori abbassano l'Energia di attivazione.



Intervengono modificando lo stato attivato, ovvero cambiano il meccanismo della reazione formando un nuovo stato attivato a minor energia.

Infatti :

1. Non appaiono nella reazione
2. Non sono consumati nella reazione
3. Entrano ed escono in uno stadio della reazione favorendola nel suo processo.

Catalizzatori omogenei

Nella stessa fase in cui avviene la reazione

Catalizzatori biologici: enzimi.

Catalizzatori eterogenei

Di solito solidi (leghe metalliche)

Nella produzione di NH_3 il catalizzatore è costituito da una rete metallica di una lega a base di ferro

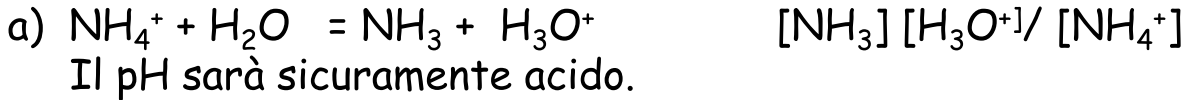
A condizioni normali l'ammoniaca è gassosa. Se in queste condizioni si aumenta la pressione della NH_3 essa diventa liquida o no? Perché ?

Risposta:

La T_{critica} dell' NH_3 è sicuramente maggiore della T ambiente (25°C) perché è sicuramente maggiore di quella della CO_2 ($\approx 31^\circ\text{C}$) $T_{\text{critica}}\text{NH}_3 = 132^\circ\text{C}$). Infatti, la T_{critica} è direttamente proporzionale al valore delle forze intermolecolari e mentre l'anidride carbonica è una molecola con momento dipolare uguale a zero e presenta deboli forze di van der Waals, l'ammoniaca presenta forze tipo legami ponte a idrogeno abbastanza forti in dipendenza dall'elettronegatività dell'azoto. Pertanto l' NH_3 sottoposta a pressione a T ambiente diventerà liquida. L' NH_3 infatti si conserva in bombole in cui si trova allo stato liquido.

Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di NH_4Cl .
 $K_b \text{ NH}_3 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ Se ad un litro di questa soluzione
 vengono aggiunte 0.05 moli di NaOH qual'è il nuovo pH?

Soluzione:



Trascurando la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ come termine addittivo ed essendo
 $c^\circ = 0.1$ e $K_a = 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.55 \times 10^{-10}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.55 \times 10^{-10} \times 10^{-1} = 7.45 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5.13$$

b) All'aggiunta di 0.05 moli di OH^- l'acido NH_4^+ reagisce
 formando 0.05 moli di NH_3 . Rimarranno ancora
 $0.1 - 0.05 = 0.05$ moli di NH_4^+ formando quindi una soluzione
 tampone il cui pH è determinato dal valore della pKa
 dell'acido della coppia tampone.

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{n\text{HA}}{n\text{A}^-}$$

ed essendo $n\text{HA} = n\text{A}^-$ il rapporto è 1 e $\log 1 = 0$

e quindi $\text{pH} = \text{pKa} = 9.2$

Infatti $\text{pKb} = 4.8$ e quindi $\text{pKa} = \text{pKw} - \text{pKb} = 14 - 4.8 = 9.2$

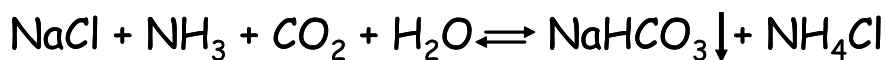
SODA SOLVAY - Na_2CO_3

Processo di Produzione

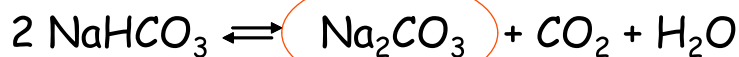
Primo stadio



Secondo stadio (Reazione in soluzione)



Terzo stadio (Riscaldamento)



RECUPERO

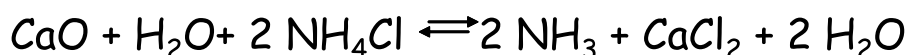


Tabella dati necessari per produrre la Soda Solvay

Sostanza	MM (uma)	Solubilità (M) a 30°C	Costanti di Equilibrio
CaCO ₃	100,09		Kps = 0.87×10⁻⁸
CaO	56,08	0,03 (reazione esotermica)	
CO ₂	44,01	0,032	
NH ₃	17,03	30,35	Kb = 1.8 10⁻⁵ (pKb = 4.8)
NaHCO ₃	84,01	1,136	Ka₁ = 4.3 10⁻⁷ (pKa ₁ = 6.37) Ka₂ = 5,6 10⁻¹¹ (pKa ₂ = 10.25)
NH ₄ Cl	53,49	5,55	
Na ₂ CO ₃	105,99	23,31	

Stadio di Produzione della CO₂



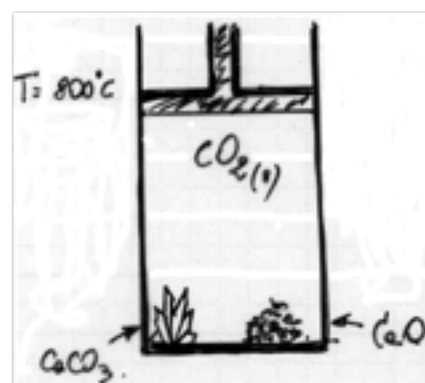
$$K_{\text{eq}} = [\text{CaO}(\text{s})][\text{CO}_2(\text{g})]/[\text{CaCO}_3(\text{s})]$$

Ma $a_{\text{CaO}} = 1$ e $a_{\text{CaCO}_3} = 1$

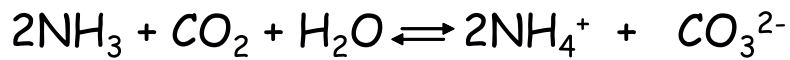
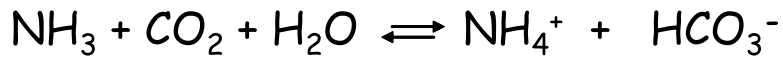
per cui $K_{\text{eq}} = [\text{CO}_2(\text{g})]$ o $K_p = p(\text{CO}_2)$

All'equilibrio a 800°C

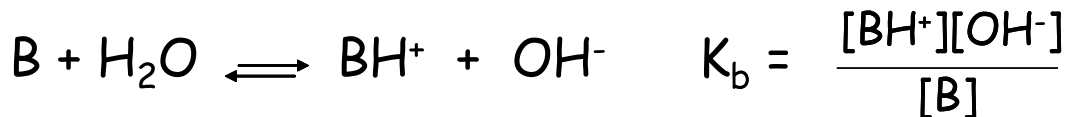
$p(\text{CO}_2) = 0.236 \text{ Atm}$



Secondo stadio produzione soda Solvay



pH di una soluzione di una base (B)



$$x = [\text{OH}^-] \quad K_b = \frac{x^2}{(c_b^\circ - x)} \quad x^2 + K_b x - K_b c_b^\circ = 0$$

Trascurando x come termine additivo si ha $x = K_b c_b^\circ$

$$[\text{OH}^-] = K_b c_b^\circ \quad -\log[\text{OH}^-] = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log c_b^\circ$$

Essendo $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ si avrà $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c_b^\circ$

Secondo stadio produzione soda Solvay (2)

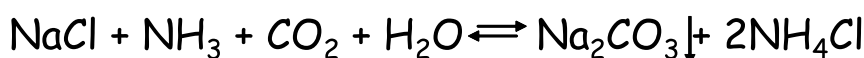
NH_3 , la cui solubilità è 30.35 M, produce in soluzione satura un pH massimo di

$$\text{pH} = 14 - 2.4 + \frac{1}{2} \log 30,35 = 14 - 2.4 + 0,74 = 12,34$$

A questo pH la specie presente in soluzione sarà $[\text{CO}_3^{2-}]$

$$12,34 = 14 - 3.81 + \frac{1}{2} \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad \log[\text{CO}_3^{2-}] = 1.02 \\ [\text{CO}_3^{2-}] \approx 10$$

Se si fosse in queste condizioni si produrrebbe direttamente Na_2CO_3 !!



Secondo stadio produzione soda Solvay (3)

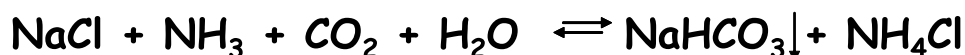
Però per avere una $[\text{NH}_3]$ così alta occorrerebbe una grandissima quantità di ammoniaca, molto di più della quantità necessaria per consumare CO_2

Per avere invece un pH al quale è presente l'anfolita HCO_3^-

$$\text{pH} = (\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2})/2 = (10,25 + 6,37)/2 = 8,31$$

$$\begin{aligned} \text{La } [\text{NH}_3] \text{ sarà } 8,31 &= 14 - 2,4 + \frac{1}{2} \log x \\ \log x &= -1,65 \quad [\text{NH}_3] = 2,2 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

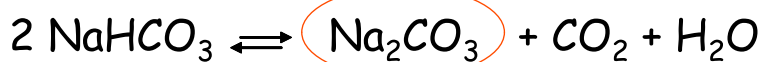
L'ammoniaca presente potrà quindi essere solo quella che serve per produrre HCO_3^- da H_2CO_3 !!



Inoltre NaHCO_3 è meno solubile di Na_2CO_3 !!!

Terzo stadio produzione soda Solvay

Riscaldamento

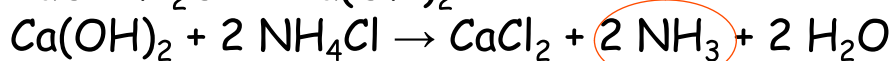
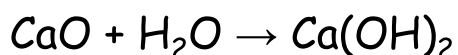


A temp controllata

Perché potrebbe anche avvenire:



Recupero:



CaCl_2 anidro forte disidratante (usato negli essicatori)