



KEMIJA U NASTAVI

Uređuje: Nenad Raos

<https://doi.org/10.15255/KUI.2020.029>

KUI-16/2021

Stručni rad

Prispjelo 27. travnja 2020.

Prihvaćeno 9. lipnja 2020.

Fiksacija dušika: brzina i ravnoteža kemijskih reakcija

N. Raos*

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, p.p. 291, 10 001 Zagreb

Sažetak

Tehnološki postupci fiksacije dušika, dobivanja dušične kiseline (Birkeland-Eydeov) i amonijaka (Haber-Boschov) iz zraka primjeri su na kojima se može naučiti ne samo o važnosti kemije u svakodnevnom životu i njezinu utjecaju na svjetsko gospodarstvo i svjetsku povijest nego mogu poslužiti i za upoznavanje učenika s kemijskom kinetikom i termodinamikom. U oba postupka uspjeh (iskoristivost) ovisi o uspostavljanju ravnoteže pri najboljim uvjetima te ubrzanju i usporavanju reakcija. U Birkeland-Eydeovom postupku to se postiže promjenom temperature, a u Haber-Boschovom dobrim izborom temperature, tlaka i katalizatora.

Ključne riječi

Nastava kemije, Birkeland-Eydeov postupak, Haber-Boschov postupak, kemijska kinetika, kemijska termodinamika

Uvod

Kemijsku ravnotežu i brzinu kemijskih reakcija, drugim riječima razliku između termodinamičke i kinetičke stabilnosti, učenici i studenti često slabo razumiju a još češće brkaju. Najjednostavnije rečeno, tvar je stabilna zato što ima najnižu (Gibbsovu) energiju za dati skup atoma, pa bi njezina spontana promjena (dakle bez dovođenja energije izvana) pretpostavljala nastajanje energije *ex nihilo*, te tako proturječila najtemeljnijem prirodnom zakonu, zakonu očuvanja energije. Tako primjerice voda ne može gorjeti jer je H₂O najstabilniji spoj vodika i kisika, pa bi, da se voda spoji s kisikom, bilo isto, slikovito rečeno, kao da poteče uzbrdo. Gibbsova energija za reakcije nastajanja vodikova peroksida iz vode, 2 H₂O(l) + O₂(g) → 2 H₂O₂(g), i razlaganje vode, 2 H₂O(l) → 2 H₂(g) + O₂(g), je pozitivna (ΔG > 0), što znači da se oksidacija i razlaganje vode mogu dogoditi samo uz utrošak energije, dakle uz dovođenje energije u sustav. Stoga je "auto na vodu", u kojem bi izgarala voda (prva reakcija) ili koji bi sam proizvodio svoje gorivo (druga reakcija) – o kojem se u javnosti tako često čuje – drugo ime za perpetuum mobile.

Ako za razlaganje (analizu) vode na vodik i kisik treba utrošiti energiju (ΔG > 0, endergona reakcija), onda se pri spajanju vodika i kisika u vodu jednaka energija osloba-

đa (ΔG < 0). Drugim riječima, nastajanje vode, H₂O(g), iz elemenata je egzergona (Δ_rG° = –228 kJ mol^{–1}) a isto i egzotermna reakcija (Δ_rH° = –242 kJ mol^{–1}).** Voda je stabilnija od stehiometrijske smjese kisika i vodika, plina praskavca. Iz toga bi se moglo zaključiti da plin praskavac nije stabilna smjesa. Tako i jest, jer praskavac može – samo ime kaže – prasnuti. Pa ipak, moguće je kisik i vodik držati pomiješane danima, pa i godinama u boci a da se s njima baš ništa ne dogodi. Njihova je smjesa stabilna vjekovima.

No tu je riječ o jednoj drugoj vrsti stabilnosti. Voda se ni na koji način ne može prevesti u vodik i kisik a da se pri tome ne utroši energija. Razlog tome je što se vodik i kisik u njihovom kemijskom spoju, vodi, nalaze u stabilnoj ravnoteži. Tako nije i kada se nalaze u smjesi, u plinu praskavcu. U njemu se nalaze u stanju metastabilne ravnoteže, koja traje samo dotle dok se ne pojavi iskra ili komadić spužvaste platine (katalizator) da potaknu njihovo spajanje. Drugim riječima, smjesa vodika i kisika je pri sobnoj temperaturi stabilna ne zato što se vodik i kisik ne spajaju, nego zato što se neizmerno sporo spajaju: pri temperaturi od 9 °C trebalo bi pričekati, kažu, 10¹¹ godina da se 15 % volumena praskavca pretvori u vodu!

energija koja proizlazi iz kemijske ravnoteže (ΔG = –RT lnK), dok je ΔH energija, u obliku topline (entalpija), koja se troši na kidanje, a oslobađa stvaranjem kemijskih veza. Gibbsova energija ovisi o entalpiji, ali s njom nije identična (ΔG = ΔH – TΔS), jer treba pribrojiti entropijski član, –TΔS: Gibbsova energija reakcije ne ovisi samo o tome koje i kakve kemijske veze nastaju ili nestaju nego i o tome kako se atomi preraspodjeljuju (preslaguju) unutar i između molekula, o čemu govori upravo promjena entropije, ΔS.

* Dr. sc. Nenad Raos

e-pošta: raos@imi.hr

** Treba znati jasno razlikovati Gibbsovu energiju reakcije, ΔG, od topline koja se pri reakciji troši ili oslobađa, ΔH. Promjena Gibbsove energije je

Problem dobivanja dušikovih spojeva iz zraka

Zašto je želja da se dušikovi spojevi dobivaju iz najdostupnijeg nalazišta dušika, iz zraka, ostala neispunjena sve do početka prošloga stoljeća, pitanje je na koje ima dva odgovora. Prvi je odgovor čisto kemijski: dušik u elementarnom stanju, u kakvom se nalazi u zraku (N_2), izuzetno je inertan (pa se upotrebljava i u zaštiti od požara, primjerice za punjenje pneumatika za zrakoplove). Drugi je odgovor tehnološki: dugo za to nije bilo prave potrebe, a bez velike nužde tehnologija se ne razvija, a još manje primjenjuje. Pogotovo ako znanost za nju još nije sasvim sazrela.

Unatoč tome, važnost dušikovih spojeva u poljoprivredi (dušična gnojiva), a još više u ratu (eksplozivi), rano je uočena. Ta druga, vojna primjena je složenija, jer dok se za gnojidbu stajskim gnojem zna otkako postoje polja, salitra, KNO_3 – ključni sastojak baruta² – bila je u Europi nepoznata do 13. stoljeća premda su za nju znali još drevni Asirci.³ Salitra je bila *sal murale* (zidna sol), no to nije bio kalijev nitrat (bengalska ili indijska salitra), nego kalcijev. Nastajao je na zidovima staja te se s njih strugao i otapao u lukšiji (otopini K_2CO_3) kako bi se preveo u kalijev nitrat. Drugi je način dobivanja salitre bilo njezino izdvajanje kristalizacijom iz gnojnice. Iz toga je jasno da su salitra i dušikovi spojevi bili vrlo vrijedne sirovine, to vrednije što su se dobivale iz stajskog gnoja: što se više gnojnice trošilo za rat (proizvodnju baruta) to ju je manje ostajalo za mir (gnojidbu).

Stvari su za dušik krenule na bolje kada su 1809. u pustinjama sjevernog Čilea pronađena bogata ležišta natrijeva nitrata, čilske salitre (minerala nitrata u stijeni *caliche*). Nalazište, koje se prostiralo 724 kilometara u dužinu i 16 do 80 kilometara u širinu, počelo se industrijski iskorištavati 1830. godine. Prekristalizacijom s kalijevim kloridom (mineral silvit) od natrijeva se dobivao kalijev nitrat, “konverziona salitra”. (Razlog zašto u barut ide KNO_3 , a ne $NaNO_3$ je higroskopnost natrijeva nitrata.) Djelovanjem sumporne kiseline na $NaNO_3$ proizvodila se dušična kiselina a od nje eksplozivi, prije svega nitroglicerol i dinamit (glicerol-trinitrat), nitroceluloza i pikrinska kiselina, 2,4,6-trinitrofenol. Drugi je izvor dušika bio amonijak, koji se dobivao destilacijom kamenog ugljena. Wilhelm Ostwald (1853. – 1932.) je 1901. godine pronašao postupak za njegovo prevođenje u dušičnu kiselinu, katalitičkom oksidacijom na platinskoj mrežici. Taj se tehnološki postupak i danas primjenjuje.

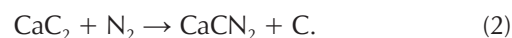
Iz rečenoga je jasno da je kako vojna tako i gospodarska snaga zemlje ovisila o dostupnosti dušikovih spojeva. U njima je naročito oskudijevala Njemačka jer je s kolonijama slabo stajala, a ustoj joj je pomorska trgovina ovisila o dobroj volji Engleske, koja je svojom moćnom flotom mogla lako uspostaviti pomorsku blokadu. Stoga je upravo nevolja, nemogućnost da dođe do “kolonijalnih” sirovina (šećera, indiga, gume, na kraju i čilske salitre) bila glavna pokretačka snaga koja je Njemačku dovela na mjesto prve kemijske velesile, na kojem se zadržala sve do kraja Prvoga svjetskog rata.*

* Na Njemačku je otpadalo od 50 (1877.) do 80 % (1913.) svjetske proizvodnje bojila. Od 1901. do 1964. godine 21 njemački kemičar dobio je Nobelovu nagradu, od ukupno 70 dodijeljenih nagrada za kemiju (odmah iza Njemačke bile su SAD i Velika Britanija s po 14 nagrada). Uspon

Prvi postupak za dobivanje dušika iz zraka bilo je cijanamidni postupak. Za njega su bile potrebne lako dostupne sirovine (vapnenac, ugljen, zrak), no i obilje energije ponajviše u obliku električne struje iz hidroelektrana. Postupak se temeljio na dobivanju kalcijeva karbida, CaC_2 , iz živoga vapna, CaO , i ugljena, C , u lučnoj peći:⁴



Kalcijev karbid bi se potom žario uz propuhivanje dušikom (Frank-Carov postupak):⁵



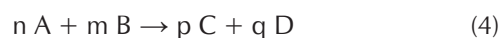
Dobivena smjesa kalcijeva cijanamida i ugljika upotrebljavala se kao umjetno gnojivo (vapneni dušik), jer hidrolizom od njega nastaje amonijak:



Ta se reakcija primjenjivala, posebice u Njemačkoj za Prvoga svjetskog rata, i za proizvodnju amonijaka. No da bi se dušikovi spojevi mogli dobivati iz zraka na izravniji (i jeftiniji) način, trebalo je riješiti mnoge što kemijske što tehničke probleme. Svi su ti problemi u većoj ili manjoj mjeri bili povezani s brzinom i ravnotežom kemijskih reakcija.

Brzina i ravnoteža kemijskih reakcija

Fizičkokemijski model za izračunavanje brzine i ravnoteže kemijskih reakcija⁶⁻⁸ temelji se na zakonu o djelovanju masa (ZDM) što su ga 1863. godine postavili norveški kemičari Cato Maximilian Guldberg (1836. – 1902.) i Peter Waage (1833. – 1900.). ZDM polazi od pretpostavke da je brzina reakcije proporcionalna umnošku aktivnih koncentracija reaktanata (“aktivnih masa”, prema Guldberg-Waageovoj terminologiji). Za reakciju:

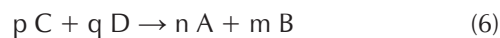


može se napisati:

$$v_+ = -d[A]/dt = k_+ [A]^n [B]^m, \quad (5)$$

gdje je k_+ konstanta brzine reakcije (4).

No reakcija (4) teče i u suprotnom (\leftarrow) smjeru:



pa se za brzinu te, povratne (reverzne) reakcije može napisati:

$$v_- = d[A]/dt = k_- [C]^p [D]^q, \quad (7)$$

gdje je k_- konstanta brzine reakcije (6).

njemačke kemije počinje u 1830-im godinama s Justusom von Liebigom (1803. – 1873.), za koga je kemija “prava majka svake industrije” (ref. 21).

U stanju ravnoteže brzine reakcije (4) i (6) bit će jednake ($v_+ = v_-$): u svakom će vremenskom intervalu jednak broj molekula tvari A nastajati i nestajati (dinamička ravnoteža). Isto će biti i s drugim sudionicima u reakciji, naime B, C i D. Iz jedn. (5) i (7) slijedi:

$$k_+ [A]^n [B]^m = k_- [C]^p [D]^q \quad (8)$$

Ako konstante prebacimo na lijevu, a aktivne koncentracije na desnu stranu jednadžbe, dobivamo:

$$\frac{k_+}{k_-} = K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} \quad (9)$$

a to je opća jednadžba kemijske ravnoteže. Važno je uočiti da konstanta ravnoteže, K , nije – za razliku od konstanti brzine reakcije, k_+ i k_- – ovisna o vremenu. Stoga nam ni konstanta K ni jedn. (9) ništa ne govore o tome koliko vremena treba proteći da se ravnoteža uspostavi, jednu milisekundu ili 10^{12} godina. Drugim riječima, konstanta K je mjera termodinamičke, a konstanta k kinetičke stabilnosti.

Drugo što treba uočiti je da je ovdje riječ o “aktivnoj koncentraciji”, dakle koncentraciji, $[A]$, koja sudjeluje u reakciji, a ne o koncentraciji koja se određuje analitički, $c(A)$. Aktivnu je koncentraciju izuzetno teško definirati, ako ju je uopće moguće definirati, što se ponajbolje vidi na primjeru mjerenja pH otopina.⁹ Na sreću teme ovoga članka, kemijsku ravnotežu za plinove mnogo je jednostavnije definirati (a konstantu K lakše odrediti) jer se u plinovima aktivna koncentracija može zamijeniti parcijalnim tlakom reaktanta. Stoga se jedn. (9) za reakcije u plinskoj fazi može napisati:

$$K_p = \frac{p_C^p p_D^q}{p_A^n p_B^m} \quad (10)$$

gdje p_C , p_B ... označavaju parcijalne tlakove reaktanata C, B...

Izravno dobivanje dušične kiseline iz zraka

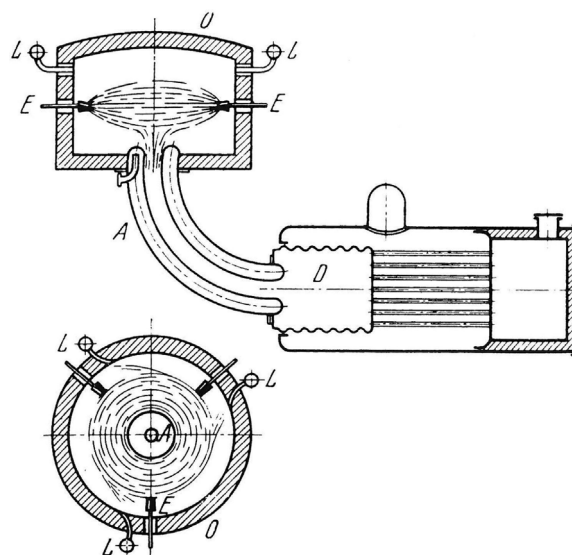
Da dušik ne gori, tj. da se dušik ne spaja s kisikom, nije točno. U to se možemo uvjeriti već time što svakodnevno slušamo izvještaje o onečišćenju zraka dušikovim oksidima. Oni nastaju pri visokim temperaturama na koje se zrak zagrijava u motorima s unutarnjim izgaranjem. To je svojstvo dušika, da se spaja s kisikom, otkrio još 1785. godine Henry Cavendish (1731. – 1810.) kada je uočio da pri električnom iskrenju kroz zrak nastaje dušična kiselina, jer dušikovi oksidi nastali u električnom luku reagiraju s vodom. Ta reakcija:



koju ovdje nisam bez razloga napisao kao povratnu, postala je osnova za prvi tehnološki postupak dobivanja dušične kiseline iz zraka.

Birkelandov ili, bolje rečeno, Birkeland-Eydeov postupak,^{10,11} nazvan tako po Norvežanima Kristianu Birkelandu (1867. – 1917.) i Samuelu Eydeu (1866. – 1940.), temelji se na zagrijavanju zraka (2000 – 3000 °C) propuštanjem

kroz električni luk. Pri tome se samo 2 – 3 % dušika pretvara u NO uz teoretski utrošak 1 kWh električne energije po 93,5 g HNO₃ (u praksi se međutim postizalo najviše 80 – 90 g kWh⁻¹). Da bi se postupak isplatio, trebalo je propuhivati enormne količine zraka kroz isto tako enormno velike električne lukove. Riječ je o kružnim lukovima, bolje rečeno električnim pločama ili diskovima: u jednom takvom, tri metra u promjeru, stvarao se sedam metara visok stup užarenog plina (slika 1).



Slika 1 – Shema električnog luka (diska) u Birkeland-Eydeovom postupku za proizvodnju dušične kiseline gorenjem dušika (ref. 11, str. 326)

Fig. 1 – Scheme of electrical arc (disc) in Birkeland-Eyde process for the production of nitric acid by burning of nitrogen (Ref. 11, p. 326)

Ono što nas ovdje najviše zanima je kinetika procesa. Za reakciju (11) može se napisati jednadžba ravnoteže:

$$K_p = \frac{p^2 NO}{p N_2 p O_2} \quad (12)$$

no vrijednost konstante ravnoteže, K_p , te reakcije ovisi o temperaturi (tablica 1). Iz tablice vidimo da vrijednost konstante raste s temperaturom, što dovodi do sve veće iskoristivosti reakcije, tj. do bolje proizvodnje dušikova monoksida. Drugim riječima, zrak treba zagrijati na što višu temperaturu da bi se dobilo što više dušikova monoksida, a s njime i dušične kiseline.

Nakon prolaska kroz električni luk zrak se hladio, pri čemu se NO oksidirao u NO₂. Plin se potom otapao u vodi da bi se dobila dušična kiselina, ili u gašenom vapnu da bi se proizvela “zračna” ili “norveška” salitra (Norge-salitra, njem. Norgesalpeter), tj. kalcijev nitrat koji je služio kao umjetno gnojivo.

Da bi se postupak do kraja razumio, treba uzeti u obzir i druge termodinamičke parametre, a ne samo konstantu ravnoteže. Kao prvo, reakcija (11) je endotermna ($\Delta H^\circ(NO) = +90,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), što se vidi već po utrošku

struje.* Drugo, što je u kontekstu ovog članka najvažnije, je da iskoristivost postupka ne ovisi samo o najvišoj temperaturi na koju se zrak zagrijava (tablica 1) nego i o brzini hlađenja plinske smjese nakon reakcije. Ako bi se polako hladila, bila bi uvijek u stanju ravnoteže, što bi dovelo do postupnog smanjivanja udjela NO. Brzina reakcije ovisi o temperaturi (Arrheniusova jednadžba!) pa se na višim temperaturama ravnoteža uspostavlja brže nego na nižim. Stoga tehnološki proces treba optimalizirati tako da se s jedne strane postigne što veći udjel dušikova monoksida u plinu što izlazi iz električnog luka, a s druge omogućiti njegovo što brže hlađenje kako bi se spriječilo raspadanje produkta reakcije. Pri temperaturama nižim od 700 °C brzina raspada dušikova oksida vrlo je mala, pa se može reći da se NO nalazi u metastabilnom stanju.

Dobivanje amonijaka iz elemenata

Dobivanje amonijaka izravnim spajanjem elemenata,^{6,12} vodika i dušika, vrh je vrhova kemijske tehnologije, i po tehnološkim rješenjima i po važnosti postupka kako za mir

* Nije slučajno da je Birkeland-Eydeov postupak otkupila norveška tvrtka Norsk Hydro a potom podignula tvornicu u Notoddenu s godišnjom proizvodnjom 100 – 120 tisuća tona HNO₃ ili 160 tisuća tona kalcijeva nitrata. Postupak su poslije modificirale druge tvrtke (Nitrum AG, Salpetersäure-Industrie AG, BASF) i po njemu proizvode.

Tablica 1 – Konstanta ravnoteže reakcije oksidacije dušika i volumni udjel dušikova monoksida u zraku pri visokim temperaturama (ref. 11, 23)

Table 1 – Equilibrium constant for the reaction of nitrogen oxidation and volume ratio of nitrogen monoxide in air at high temperatures (Refs 11, 23)

Temperatura/°C Temperature/°C	K_p (= $p^2_{\text{NO}}/p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}$)	Volumni udjel NO/% Volume ratio of NO/%
1227	6,1 · 10 ⁻⁶	0,10
1727	2,3 · 10 ⁻⁴	0,61
2227	2,0 · 10 ⁻³	1,79
2727	8,4 · 10 ⁻³	3,57
3227	2,2 · 10 ⁻²	5,8
3727	4,6 · 10 ⁻²	8,0

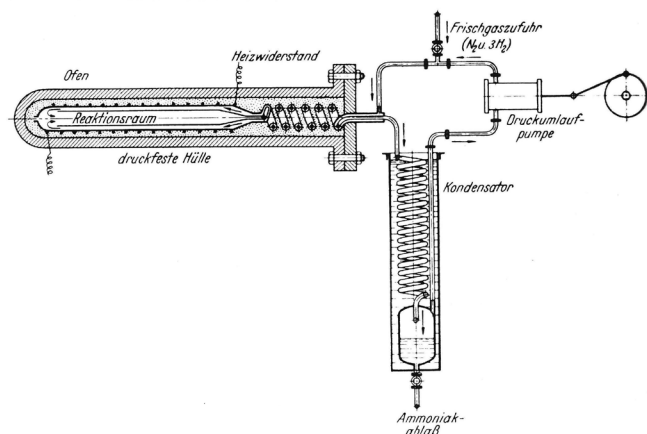
tako i za rat. Bila je to tehnologija koja je promijenila povijest svijeta. Da nje nije bilo, Prvi svjetski rat bi završio koju godinu prije jer je Nijemcima zbog Antantine blokade ponestalo čilske salitre, sirovine za proizvodnju dušične kiseline, pa stoga i eksploziva.¹³ Iako je prvi pogon za proizvodnju amonijaka počeo s radom 1910. u Oppau, njegova je proizvodnja amonijaka bila nedovoljna za ratne potrebe, pa je početkom 1917. podignuta tvornica u Leuni (tablica 2).

Tablica 2 – Najvažniji događaji u razvoju tehnologije dobivanja amonijaka iz elemenata

Table 2 – Key events in the development of technology for ammonia production from the elements

Godina Year	Događaj Event
1903. – 1904.	F. Haber istražuje ravnotežu H ₂ + N ₂ pri atmosferskom tlaku. F. Haber studied equilibrium H ₂ + N ₂ at atmospheric pressure.
1906. – 1908.	F. Haber, W. Nernst i drugi određuju konstante ravnoteže za sustav H ₂ + N ₂ pri visokim tlakovima. F. Haber, W. Nernst and others determined equilibrium constants for H ₂ + N ₂ system at elevated pressures.
1908.	F. Haber i tvrtka Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF) patentiraju postupak za dobivanje amonijaka iz elemenata. F. Haber and Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF) patented the process of ammonia synthesis from the elements.
1910.	Počinje industrijska proizvodnja amonijaka u Oppau. Industrial production of ammonia started in Oppau.
1912.	Pogon u Oppau proizvodi 1000 kg amonijaka dnevno. Oppau facility was producing 1000 kg ammonia a day.
1913.	Pogon u Oppau proizvodi 30 t amonijaka dnevno. Oppau facility was producing 30 metric tons ammonia a day.
1915.	Počela izgradnja nove tvornice amonijaka u Leuni. The building of new factory for ammonia production began in Leuna.
1917.	Počinje proizvodnja u novoj tvornici u Leuni. Dnevno proizvodi 100 t amonijaka. Industrial production of ammonia started in Leuna with a daily production of 100 metric tons of ammonia.
1918.	Oppau i Leuna proizvode 75 tisuća tona amonijaka godišnje. Oppau and Leuna were producing 75 000 metric tons of ammonia a year.
1921.	Oppau i Leuna proizvode 425 tisuća tona amonijaka godišnje. Tvornica u Oppau leti u zrak pri eksploziji 4500 t uskladištenog amonijeva nitrata. Oppau and Leuna were producing 425 000 metric tons of ammonia a year. Oppau factory was blown to pieces by explosion of 4500 metric tons of stocked ammonium nitrate.
1968.	Počela proizvodnja amonijaka Haber-Boschovim postupkom u Hrvatskoj (Petrokemija d. d. Kutina). Beginning of ammonia production in Croatia by Haber-Bosch synthesis (Petrokemija d. d. Kutina).

Uz postupak dobivanja amonijaka izravnim spajanjem elemenata vežu se imena dvojice Nijemaca, Fritza Habera (1868. – 1934.) i Carla Boscha (1874. – 1940.), čiji je rad poslije okrunjen Nobelovom nagradom (Haber 1918., Bosch 1931.). Najjednostavnije rečeno, Haber je istražio reakciju (slika 2), a Bosch konstruirao reaktor za njezinu tehnološku primjenu. Najveći je problem bio, koji je Bosch uspio riješiti, kako spriječiti da vodik ne reagira s ugljikom u željezu i tako uništi reaktor.



Slika 2 – Nacrtna shema laboratorijskog uređaja za sintezu amonijaka (ref. 11, str. 402).

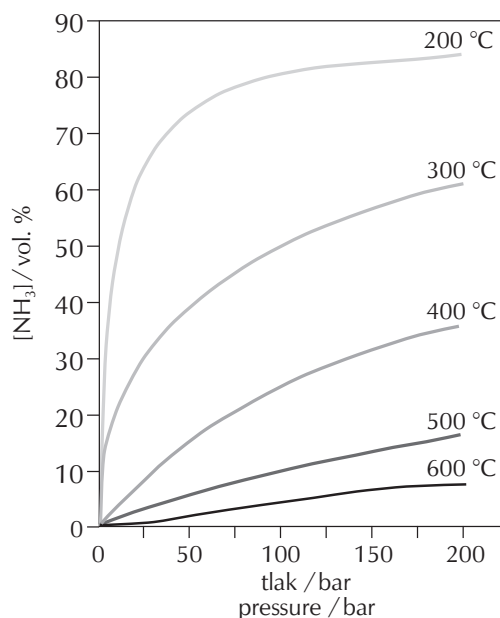
Fig. 2 – Scheme of Haber's laboratory device for ammonia synthesis (Ref. 11, p. 402)

Postupak izravnog spajanja vodika i dušika u amonijak, Haber-Boschov postupak, temelji se na jednostavnoj reakciji, točnije kemijskoj ravnoteži:



Reakcija je egzotermna ($\Delta_r H^\circ(\text{NH}_3) = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) i egzergona ($\Delta_r G^\circ(\text{NH}_3) = -16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$) te ovisna o tlaku i temperaturi (slika 3). Da bi se postigla što veća iskoristivost reakcije, sintezu treba raditi pri što većem tlaku i što nižoj temperaturi. U tom je pogledu Bosch napravio ključan korak, jer je konstruirao reaktor koji je mogao raditi pri tlaku 150 – 250 bar i temperaturi 400 – 500 °C, dok je granica tadašnje tehnologije bio tlak od 50 bar pri temperaturi 250 °C. No to je tehnički dio problema. Drugi dio je suštinski.

Suštinski dio problema odnosi se na temperaturu: niža temperatura – veća iskoristivost. Znači li to da bi se vodik mogao spajati s dušikom i pri sobnoj temperaturi? Mogao bi, ali se to ipak ne događa. Ne događa se zato jer slika 3 govori o termodinamici, a ne i o kinetici procesa. Spajanje dušika s vodikom pri sobnoj temperaturi izuzetno je spor proces. Da bi se proces bez grijanja ubrzao, tj. ravnoteža brzo uspostavila, treba imati katalizator. I tako se cijela priča oko proizvodnje amonijaka iz elemenata vrti oko katalizatora.



Slika 3 – Ravnotežni udjel amonijaka u stehiometrijskoj smjesi vodika i dušika u ovisnosti o tlaku i temperaturi (ref. 12, str. 481)

Fig. 3 – Equilibrium ratios of ammonia in the stoichiometric mixture of hydrogen and nitrogen as a function of temperature and pressure (Ref. 12, p. 481)

Upravo zbog toga, zbog katalizatora trebamo u priču uz Habera i Boscha uvesti još jednog kemičara, Alwina Mittascha (1869. – 1953.). On je nakon 20 tisuća testiranja 4000 katalizatora na kraju igrom slučaja pronašao najbolji, katalizator od spužvastog željeza. Krajem 1909. godine priređen je katalizator pogodan za industrijsku primjenu na bazi željeza uz primjese aluminijske i drugih oksida. On je pri temperaturi od 500 °C i tlaku od 350 bar postizao iskoristivost od 17,8 %.

No potraga za novim katalizatorima ne prestaje. Traže se takve tvari koje bi mogle toliko ubrzati spajanje vodika i dušika da bi se amonijak mogao proizvoditi pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi.¹⁴ Taj cilj ne proturječi termodinamici, a u prilog njegove ostvarivosti govori i to da se sinteza amonijaka, zahvaljujući enzimima (nitrogenazama), događa u živoj prirodi, u svijetu modrozelenih algi (cijanobakterija). Štoviše, smatra se da se zbog starosti cijanobakterija, a i reduktivne prvobitne Zemljine atmosfere metabolizam prvih živih bića na našem planetu temeljio upravo na fiksaciji dušika. Takva su razmišljanja u skladu s kamoautotrofnom (željezo-sumpornom) teorijom o postanku života,¹⁵ a na neki su način i eksperimentalno potvrđena. Naime, reakcijom čestica FeS s dušikom i sumporovodikom nastaje amonijak i to pri atmosferskom tlaku i malo povišenoj temperaturi (70 – 80 °C): $\text{N}_2 + 3 \text{FeS} + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{FeS}_2 + 2 \text{NH}_3$.¹⁶ Stoga se iskuvavaju kompleksni spojevi koji oponašaju aktivno mjesto nitrogenaza, ali i katalizatori drugih struktura, među njima i derivati grafena.¹⁷

Zaključak

Povijesni pristup nastavi kemije treba poticati iz dva razloga. Prvi je što se kemija na taj način veže s konkretnim, sa životnim. Kemijski procesi i reakcije dobivaju svrhu i smisao. To olakšava učenje jer učenik povezuje nepoznato s poznatim, kemijske formule i reakcije s onime o čemu je već čuo (u ovom slučaju: umjetna gnojiva, eksplozivi, električna iskra, tlačenje plinova, zelena gnojidba). Usto se nastava kemije može oživjeti pričanjem zgodna iz života kemičara, izumitelja tehnoloških postupaka. (Naročito je zanimljiv životni put Fritza Habera, koji je pao u nemilost nove vlasti jer je bio Židov – u njemačkom srednjoškolskom udžbeniku kemije iz toga doba Haber se uopće ne spominje nego samo Bosch.¹⁸⁾

Drugi je razlog što povijesni pristup daje kemiji važnost koju ona ne bi imala ako bi se učila posve formalno. Reakcija spajanja vodika s dušikom je, kada se gleda jednadžba, reakcija kao i svaka druga, no o $H_2 + N_2$ ovisila je sudbina milijunâ ljudi u Prvom svjetskom ratu, a danas bi bilo mnogo više gladi u svijetu da nije bilo Boscha i Habera: svjetska proizvodnja amonijaka, a s njime i umjetnih gnojiva, porasla je na više od 150 milijuna tona godišnje.^{12,19} Tako se kemiju smješta u širi društveni, pravo rečeno povijesni kontekst te joj se daje važnost koju zaslužuje – mjesto središnje prirodne znanosti. No na društvenu se važnost kemije počesto zaboravlja: konačni se cilj učenja vidi, na žalost, u dobrom pamćenju formula i umijeću rješavanja zadataka.

Razmatranje ravnoteže i brzine kemijskih reakcija, što sam učinio u ovome radu, daje priliku za postavljanje pitanja koja bi učenicima olakšala njihovo razumijevanje. Evo nekih:

1. Zašto se sporim hlađenjem otopine (ili taline) dobivaju veliki, a brzim hlađenjem mali kristali?
2. Granit i riolit su eruptivne stijene istog mineralnog sastava, no razlikuju se po veličini zrnaca minerala. U granitu se nalaze zrnca i od 5 mm, dok su u riolitu mineralna zrnca vidljiva samo mikroskopom. Možete li iz toga zaključiti kako je nastao granit, a kako riolit?
3. Nalazi li se naše tijelo u stabilnoj ili metastabilnoj kemijskoj ravnoteži s kisikom u zraku?
4. Navedite primjere dinamičke ravnoteže iz svakodnevnog života. Ovisi li ravnoteža o brzini procesa?

Usto bi se mogli postavljati kemijski zadatci "sa smislom":²⁰

1. Ako treba, kao što smo rekli, 10^{11} godina da se 15 % plina praskavca pri temperaturi od 9 °C pretvori u vodu,

koliko molekula vode pri 9 °C nastaje svake sekunde u litri praskavca?

2. Koliko treba propuhati zraka kroz električni luk u Birkerland-Eydeovom postupku da bi se dobio 1 kg dušične kiseline, uz pretpostavku da se zrak zagrije na 2727 °C?
3. Kolika je gustoća stehiometrijske smjese vodika i dušika u reaktoru za sintezu amonijaka pri uobičajenim radnim uvjetima (400 °C, 200 bar)?
4. Reakcija spajanja dušika s vodikom zove se i redukcija dušika. Zašto?
5. U biološkom procesu fiksacije dušika od dušika (N_2) i vodikovih iona (H^+) nastaju amonijevi ioni (NH_4^+) i plinoviti vodik (H_2). Napišite jednadžbe oksidacije i redukcije za oba procesa.

Predani će nastavnik znati postaviti još više od tih deset pitanja te tako približiti učeniku kemiju, a kemiju svakodnevnom životu.

Literatura

References

1. V. Njegovan, Osnove hemije, 5. izdanje, Naučna knjiga, Beograd, 1965., str. 45.
2. D. Grdenić, Barut, Povijest kemije, Novi Liber i Školska knjiga, Zagreb, 2003., str. 114–116.
3. D. Grdenić, Salitra, Povijest kemije, Novi Liber i Školska knjiga, Zagreb, 2003., str. 87–88.
4. N. Raos, Proizvodnja kalcijeva karbida u Hrvatskoj (1897. – 1945.), Kem. Ind. 67 (5-6) (2018) 235–240, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2017.039>.
5. A. Frank, Die Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Landwirtschaft und Industrie, Angew. Chem. 16 (23) (1903) 536–539, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.19030162303>.
6. D. Grdenić, Kemijska ravnoteža, Povijest kemije, Novi Liber i Školska knjiga, Zagreb, 2003., str. 821–834.
7. Sol W. Weller, Napoleon Bonaparte, French scientists, chemical equilibrium, and mass action, Bull. Hist. Chem. 24 (1999) 61–65.
8. W. B. Jensen, J. Kuhlmann, Leopold Pfaundler and the origins of the kinetic theory of chemical reactions, Bull. Hist. Chem. 37 (1) (2012) 29–41.
9. D. Dabić, D. Petrin, Puferi u nastavi. I. Mjerenje vrijednosti pH i osnove teorije pufera, Kem. Ind. 69 (3-4) (2020) 183–94, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.054>.
10. E. Wiberg, Nitrogen-oksid, Anorganska kemija (prev. H. Iveković), Školska knjiga, Zagreb, 1967., str. 266–268.
11. B. Neumann, Die Herstellung von Salpetersäure aus Luft, Lehrbuch der Chemischen Technologie und Metallurgie, Band I, Brennstoffe und Anorganische Industriezweige, 2. Ausfl., Springer, Berlin, 1939., str. 325–326.
12. Z. Janović, A. Jukić, Sto godina Haber-Boschova postupka dobivanja amonijaka izravnom sintezom od sastavnih elemenata, Kem. Ind. 67 (11-12) (2018) 479–493, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2018.029>.
13. K. H. Roth, The role of the German chemical industry in the First World War, The History of IG Farbenindustrie AG from Its Founding to the End of the Weimar Republic, http://www.wollheim-memorial.de/en/chemieindustrie_im_ersten_weltkrieg_en.

¹⁸ Fritz Haber: "Moramo se zadovoljiti skromnim ponosom, da je naše znanje moglo očuvati u minulom ratu našu zemlju od najteže gladi s obzirom na dušikove spojeve i da nam je sada moguće da nezavisno od stranog dovoza mi sami pokrивamo potrebu našega tla što se tiče dušika. Time smo se uklonili u našem gospodarstvu sa sirovinama neprilikama, koje su prijetele, da će se iscrpiti čilenska skladišta" (citirano prema ref. 22). U razumijevanju ovog citata treba uzeti u obzir da je Antanta, suprotno međunarodnom pravu, uvela embargo na izvoz hrane u Njemačku i Austro-Ugarsku ("gladna blokada"). Blokada je proglašena odmah na početku rata, no postala je totalna 1. ožujka 1915., kao odgovor na njemačku blokadu britanskih luka u veljači iste godine.

14. S. Ašperger, B. Cetina-Čizmek, Sinteza amonijaka (fiksacija dušika) – “Priča kojoj se ne nazire kraj”, Kem. Ind. **54** (3) (2005) 149–153.
15. G. Wächterhäuser, From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eukarya, Phil. Trans. Roy. Soc. B. **361** (2006) 1787–1808, doi: <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1904>.
16. M. Dörr, J. Käßbohrer, R. Grunert, G. Kreisel, W. A. Brand, R. A. Werner, H. Geilmann, C. Apfel, C. Robl, W. Weigand, Eine mögliche präbiotische Bildung von Ammoniak aus molekularem Stickstoff auf Eisensulfidoberflächen, Angew. Chem. **115** (2003) 1579–1581, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.200250371>.
17. X. Yu, P. Han, Z. Wei, L. Huang, Z. Gu, S. Peng, J. Ma, G. Zheng, Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction, Joule **2** (2018) 2010–2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.007>.
18. M. Mittar, W. Schäfer, Grundzüge der Chemie, Band 2a, 2. Auflage, August Lax Verlagsbuchhandlung, Leipzig, 1941., str. 69–73.
19. R. Schlögl, Catalytic synthesis of ammonia – a “never-ending story”?, Angew. Chem. Int. Edn. Engl. **42** (2003) 2004–2008, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200301553>.
20. N. Raos, Stehiometrija sa smislom, Kem. Ind. **66** (9-10) (2017) 529–533, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2017.002>.
21. M. Blondel-Mégrelis, Liebig or how to popularize chemistry, Hyle **12** (1) (2007) 41–42, doi: https://doi.org/10.1142/9789812775856_0007.
22. F. Bubanović, Iz moderne kemije, Matica Hrvatska, Zagreb, 1929., str. 163.
23. W. Nernst, Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit beim Stickoxyd, Z. Electrochem. **12** (31) (1906) 527–529, doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19060123103>.

SUMMARY

Nitrogen Fixation: Rate and Equilibria of Chemical Reactions

Nenad Raos

Presentation of technological processes for the production of nitric acid (Birkeland-Eyde) and ammonia (Haber-Bosch) by nitrogen fixation points not only to the importance of chemical technology in world economy and politics, but it could also provide a way for the teaching of chemical kinetics and thermodynamics. The success (yield) of both processes depends mostly on establishing chemical equilibrium at the best conditions and with the proper rate of reaction. In Birkeland-Eyde process, a good yield is managed by regulation of temperature, while in Haber-Bosch synthesis, it is obtained by a fine interplay of temperature and pressure along with a good choice of catalyst.

Keywords

Chemistry education, Birkeland-Eyde process, Haber-Bosch process, chemical kinetics, chemical thermodynamics

Institute for Medical Research
and Occupational Health
Ksaverska c. 2
10 000 Zagreb, Croatia

Professional paper
Received April 27, 2020
Accepted June 9, 2020