

## Soluzione preliminare del problema 17

### Problema 17) Determinare la forza del legame idrogeno con l'NMR

a)  $\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{h}} X_{\text{B}} + \delta_{\text{f}} X_{\text{A}}$  (introduco le frazioni molari, e ottengo dall'espressione uno spostamento chimico mediato).

b) Sfruttando queste due equazioni:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{h}} X_{\text{B}} + \delta_{\text{f}} X_{\text{A}} \quad \text{e} \quad X_{\text{A}} + X_{\text{B}} = 1$$

Ottengo :  $\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{h}} - \delta_{\text{h}} X_{\text{A}} + \delta_{\text{f}} X_{\text{A}}$

Raccogliendo  $X_{\text{A}}$  e isolandolo troviamo :  $X_{\text{A}} = (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{h}}) / (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{h}})$

ricaviamo pure  $X_{\text{B}} = (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{obs}}) / (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{h}})$  così otteniamo che

$$K_{\text{eq}} = (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{obs}}) / (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{h}})$$

c) Sfruttando l'equazione precedente ottengo:

$$a \ 220 = 0.56 ; a \ 240 = 0.42 ; a \ 260 = 0.33 ; a \ 280 = 0.27 ; a \ 300 = 0.22$$

d) Ricordiamo l'isobara di Van't Hoff:

$$d \ln K_{\text{p}} = \Delta H / RT^2 * dT ; \text{integrando in maniera indefinita otteniamo}$$

$$\ln K_{\text{p}} = - \Delta H / R * 1/T + \text{costante} \quad \text{che è l'equazione di una retta.}$$

Otteniamo la retta ponendo in ascissa  $1/T$ , e ponendo in ordinata  $\ln K_{\text{p}}$ ,  $-\Delta H/R$  rappresenta proprio il coefficiente angolare di tale retta.

Un metodo più diretto è quello di calcolare il  $\Delta H$  per varie coppie di valori e poi determinare un valore medio. Può essere plausibile un valore di  $\Delta H$  tra  $-6300$  e  $-6400$  J/mol.

A questo punto sfruttiamo la seguente equazione:  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{e ponendo } T = 300, K_{\text{eq}} = 0.22 \quad \text{otteniamo } \Delta G^{\circ} = 3774.7 \text{ J/mol}$$

$$\text{Da cui } \Delta S^{\circ} = -(\Delta G^{\circ} - \Delta H^{\circ}) / T \quad (\text{ponendo } T = 300 \text{ e } \Delta H^{\circ} = -6350) \text{ si ha}$$

$$\Delta S^{\circ} = -33.7 \text{ J/mol K} \quad (\text{il che è plausibile, in quanto l'ordine del sistema aumenta quando si formano i legami ad idrogeno}).$$

e) Dalla tabella si nota che a basse T ho lo spostamento chimico maggiore, e ciò si rispecchia giustamente in una maggior costante di equilibrio.

Infatti se ho una maggior costante di equilibrio, significa che ho una maggior quantità di B all'equilibrio e quindi uno spostamento chimico maggiore, in quanto in B l'idrogeno è meno legato all'azoto, e quindi è più elettrone povero. Inoltre potrebbe venire il dubbio del perché si vede un unico segnale mediato, invece che due distinti. Probabilmente perché l'equilibrio è molto rapido e nel tempo di misurazione riesco a vedere solo uno spostamento medio.

Soluzione proposta da

Luca Zucchini

medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008