CAPITOLO

6

I legami chimici

Un legame non è un gancio fra due palline: è una coppia di elettroni che due nuclei si contendono e, alla fine, si dividono.

OBIETTIVI

1. Spiegare la formazione di un legame con la curva dell'energia potenziale e distinguere lunghezza ed energia di legame.
2. Usare la regola dell'ottetto come strumento di previsione, riconoscendone le eccezioni.
3. Scrivere formule di Lewis di molecole e ioni, calcolare le cariche formali e riconoscere la risonanza.
4. Distinguere legame covalente puro, polare, dativo, ionico e metallico e classificare un legame in base alla ΔEN.
5. Spiegare con il tipo di legame le proprietà di composti ionici, metalli e sostanze molecolari.

INDICE DEL CAPITOLO

6.1 Perché gli atomi si legano 2
6.2 Il legame covalente 5
6.3 Le formule di Lewis 8
6.4 Il legame ionico 12
6.5 Il legame metallico 14
6.6 Dal legame covalente al legame ionico 16

Scienze naturali 3 · Parte II · Legami e composti · versione 1.0
Capitolo 6: I legami chimici · pagine 141–164 del volume completo · estratto per lo studio

Il sale da cucina è duro e si sbriciola sotto il pestello; un filo di rame si piega senza rompersi e conduce la corrente; lo zucchero si scioglie in acqua, ma la soluzione non accende una lampadina; l'azoto, che forma quasi quattro quinti dell'aria, attraversa i nostri polmoni senza reagire. Sono comportamenti diversissimi, eppure le sostanze sono fatte degli stessi ingredienti: nuclei ed elettroni. A fare la differenza è il modo in cui gli atomi restano uniti, cioè il tipo di legame chimico. In questo capitolo usi ciò che hai imparato sulla struttura dell'atomo e sulle proprietà periodiche per capire perché gli atomi si legano, in quanti modi possono farlo e come il tipo di legame spiega le proprietà delle sostanze che incontri ogni giorno.

6.1 Perché gli atomi si legano

6.1.1 Una questione di energia

Due atomi di idrogeno lontani fra loro non si «sentono»: ciascuno ha il suo protone e il suo elettrone, e l'energia del sistema si assume uguale a zero. Quando si avvicinano, ogni elettrone comincia a essere attratto anche dal nucleo dell'altro atomo, e l'energia del sistema diminuisce. Se però i nuclei si avvicinano troppo, prevale la repulsione fra le due cariche positive e l'energia risale rapidamente. Esiste quindi una distanza alla quale l'energia è minima: è la condizione più stabile, e a quella distanza i due atomi formano una molecola di H_2 (Figura 6.1).

Un **legame chimico** è proprio questo: un'interazione fra atomi (o ioni) che porta il sistema a un'energia più bassa di quella degli atomi separati. Nel caso dell'idrogeno la distanza di minima energia fra i nuclei è 74 pm: è la **lunghezza di legame**. La profondità del minimo è l'**energia di legame**, cioè l'energia che bisogna fornire per rompere il legame e separare gli atomi; per una mole di molecole di H_2 vale 436 kJ. Nella molecola i nuclei non stanno fermi: vibrano attorno alla distanza di equilibrio, come due palline unite da una molla.

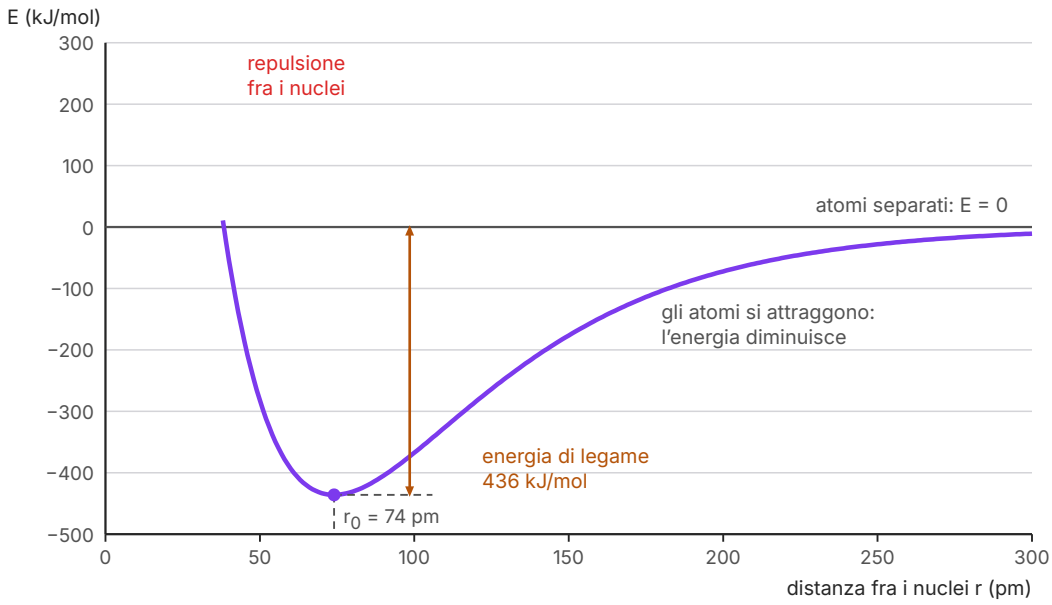


Figura 6.1 Energia di due atomi di idrogeno in funzione della distanza fra i nuclei. La curva è calcolata con il modello di Morse, con lunghezza di legame 74 pm ed energia di legame 436 kJ/mol (valori sperimentali arrotondati, NIST). A grandi distanze l'energia è zero; al minimo i due atomi formano la molecola H_2; a distanze più piccole prevale la repulsione fra i nuclei.

Dalla curva si legge una regola che vale per ogni legame: **rompere un legame richiede sempre energia; formarlo ne libera la stessa quantità**. Se in una reazione si libera energia, come in una combustione, è perché i legami che si formano nei prodotti sono, nel complesso, più forti di quelli che si rompono nei reagenti. Il bilancio energetico delle reazioni è il tema della termochimica, che studierai il prossimo anno.

ERRORE FREQUENTE

«Quando si rompe un legame si libera energia». È il contrario: per rompere un legame bisogna fornire energia, come per staccare due calamite. L'errore nasce spesso dall'ATP (*Scienze naturali 2*, cap. 5): si dice che «l'energia sta nei legami fosfato», ma l'energia utile si libera perché nell'idrolisi dell'ATP i legami che si formano nei prodotti sono più stabili di quelli che si rompono. Nessun legame, rompendosi, cede energia.

6.1.2 Gli elettroni di valenza e la regola dell'ottetto

DA RICORDARE

Richiamo. Nel cap. 4 hai visto che gli elettroni del livello più esterno, gli elettroni di valenza, sono quelli che partecipano ai legami, e che si rappresentano con il simbolo di Lewis: il simbolo dell'elemento circondato da tanti punti quanti sono gli elettroni di valenza (H·, ·C· con quattro punti, ·N· con cinque...). Nel cap. 5 hai studiato l'elettronegatività, cioè la tendenza di un atomo legato ad attirare verso di sé gli elettroni di legame, che nella scala di Pauling (appendice, Tabella B.1) va da circa 0,7 a 3,98: il fluoro è l'elemento più elettronegativo, i metalli alcalini sono fra i meno elettronegativi.

I gas nobili sono quasi del tutto inerti, e tutti, tranne l'elio, hanno otto elettroni nel livello di valenza (configurazione $ns^2\ np^6$). Nel 1916, in modo indipendente, il chimico statunitense Gilbert N. Lewis e il fisico tedesco Walther Kossel notarono che moltissimi composti si spiegano supponendo che gli atomi, legandosi, raggiungano la stessa configurazione esterna di un gas nobile. Ne nacque la **regola dell'ottetto**: **nei composti, gli atomi degli elementi dei gruppi principali tendono a circondarsi di otto elettroni di valenza**, condividendone alcuni con altri atomi oppure cedendone o acquistandone. L'idrogeno fa eccezione e si ferma a due elettroni, come l'elio.

La regola dell'ottetto è uno strumento potentissimo per prevedere le formule e scrivere le strutture delle molecole, ma resta una **regola empirica**, non una legge di natura: vedrai più avanti molecole stabili che non la rispettano. Soprattutto, non spiega perché il legame si forma. La ragione è sempre energetica: la configurazione con otto elettroni è spesso quella di energia più bassa per il sistema nel suo insieme.

ERRORE FREQUENTE

«Gli atomi vogliono completare l'ottetto». Gli atomi non vogliono niente: non hanno desideri né scopi. Il linguaggio figurato è comodo, ma porta a ragionamenti sbagliati, per esempio a pensare che un atomo di sodio «ceda volentieri» il suo elettrone: per strappare l'elettrone a un atomo di sodio isolato occorre energia. Un legame si forma quando il sistema nel suo complesso raggiunge un'energia più bassa; la regola dell'ottetto è un modo rapido di prevedere quando questo accade.

6.2 Il legame covalente

6.2.1 Elettroni in comune

Nella molecola di idrogeno nessuno dei due atomi può strappare l'elettrone all'altro: i due elettroni vengono condivisi e passano la maggior parte del tempo nella regione fra i due nuclei, attirati da entrambi. Il **legame covalente** è il legame formato da una o più coppie di elettroni condivise fra due atomi. Nelle formule di Lewis ogni coppia condivisa si scrive con un trattino, H–H, e il trattino vale due elettroni.

Nel cloro, Cl_2, ogni atomo ha sette elettroni di valenza: mettendone in comune uno ciascuno, entrambi si circondano di otto elettroni. Gli altri sei elettroni di ogni atomo restano a quell'atomo, divisi in tre coppie che non partecipano al legame: sono le **coppie solitarie** (o coppie non condivise). Nelle molecole formate da due atomi uguali, come H_2 e Cl_2, la coppia di legame è condivisa in modo perfettamente simmetrico: si parla di **legame covalente puro**, o apolare.

6.2.2 Legami semplici, doppi e tripli

Due atomi possono condividere più di una coppia di elettroni. L'ossigeno ha sei elettroni di valenza: nella molecola O_2 ogni atomo ne mette in comune due, e si forma un legame doppio, O=O. L'azoto ne ha cinque: in N_2 si forma un legame triplo, N≡N, e a ciascun atomo resta una coppia solitaria (Figura 6.2). Il numero di coppie condivise fra due atomi è l'**ordine di legame**: 1 per un legame semplice, 2 per un doppio, 3 per un triplo.

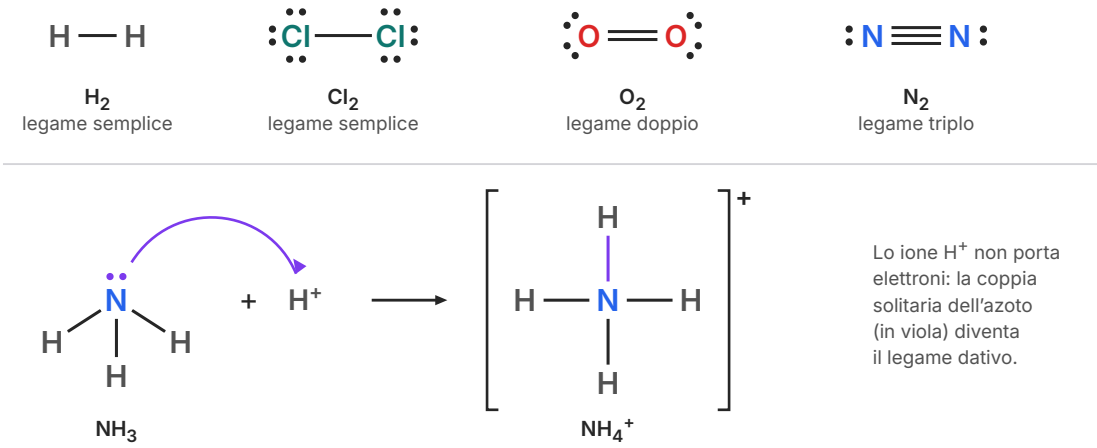


Figura 6.2 In alto: formule di Lewis di quattro molecole biatomiche, con legame semplice, doppio e triplo; i punti sono gli elettroni delle coppie solitarie. In basso: formazione del legame dativo nello ione ammonio. Una volta formato, il quarto legame N–H è identico agli altri tre e la carica positiva appartiene all'intero ione.

Più alto è l'ordine di legame, più gli atomi sono vicini e più il legame è forte. Lo mostrano i dati della Tabella 6.1: passando dal legame semplice al triplo fra due atomi di carbonio, la lunghezza diminuisce da 154 a 120 pm e l'energia aumenta da circa 350 a circa 840 kJ/mol. Il legame triplo dell'azoto, con 945 kJ/mol, è uno dei più forti che si conoscano: per questo l'azoto dell'aria reagisce con grande difficoltà, e le piante non possono usarlo direttamente, ma dipendono dai batteri che lo fissano (*Scienze naturali 2*, cap. 12).

Tabella 6.1 Ordine, lunghezza ed energia di alcuni legami covalenti. Molecole biatomiche: valori sperimentali arrotondati (NIST; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*), energia a 25 °C. Legami fra atomi di carbonio: valori medi su molti composti (OpenStax, *Chemistry 2e*, 2019, tab. 7.3); le tabelle dei diversi manuali differiscono di qualche kJ/mol.

Legame	Dove	Ordine	Lunghezza (pm)	Energia (kJ/mol)
H–H	H_2	1	74	436
Cl–Cl	Cl_2	1	199	243
O=O	O_2	2	121	498
N≡N	N_2	3	110	945
H–F	HF	1	92	570
H–Cl	HCl	1	127	432
C–C	valore medio	1	154	345
C=C	valore medio	2	134	611
C≡C	valore medio	3	120	837

Un legame doppio, però, non è forte il doppio di uno semplice: 611 kJ/mol contro 345 per il carbonio. Le due coppie di un legame doppio non sono equivalenti, e un approfondimento del cap. 7 spiega perché, con il modello degli orbitali.

6.2.3 Il legame covalente polare

Quando due atomi diversi condividono una coppia di elettroni, la condivisione di solito non è alla pari: l'atomo più elettronegativo attira la coppia più vicino a sé. Nel cloruro di idrogeno, HCl, l'elettronegatività del cloro (3,16) è maggiore di quella dell'idrogeno (2,20): la nuvola elettronica è spostata verso il cloro, che acquista una piccola **carica parziale negativa**, indicata con δ−; l'idrogeno resta con una carica parziale positiva, δ+. Le cariche parziali sono frazioni della carica di un elettrone: nessun elettrone è stato trasferito del tutto. Un legame di questo tipo è un **legame covalente polare**.

Una coppia di cariche uguali e opposte, separate da una distanza, forma un **dipolo**. La sua intensità si misura con il **momento dipolare**, prodotto della carica per la distanza, che si esprime in debye (1 D = $3{,}336 \times 10^{-30}$ C·m). Il momento dipolare si misura, e conferma il modello: per gli alogenuri di idrogeno vale 1,83 D per HF, 1,09 D per HCl, 0,83 D per HBr e 0,45 D per HI (NIST, CCCBDB), e diminuisce nello stesso ordine in cui diminuisce la differenza di elettronegatività fra i due atomi. Questa differenza si indica con ΔEN: per H–F vale 3,98 − 2,20 = 1,78, per H–I soltanto 2,66 − 2,20 = 0,46.

Un legame polare in una molecola non basta a rendere polare la molecola intera: conta anche la sua forma, perché i dipoli dei legami si possono annullare a vicenda. È il tema del prossimo capitolo, insieme alle forze fra molecola e molecola che dalla polarità dipendono.

6.2.4 Il legame dativo

Di solito ciascuno dei due atomi mette nel legame un elettrone. A volte però la coppia viene fornita da uno solo dei due: si parla allora di **legame dativo** (o di coordinazione). L'esempio classico è lo ione ammonio, NH_4^+. Nell'ammoniaca, NH_3, l'azoto ha tre legami con l'idrogeno e una coppia solitaria; uno ione H^+, cioè un protone senza elettroni, si lega a questa coppia (Figura 6.2). Allo stesso modo l'acqua, con una delle due coppie solitarie dell'ossigeno, lega uno ione H^+ e forma lo ione ossonio, H_3O^+, presente in tutte le soluzioni acide.

Il legame dativo differisce dagli altri solo per la «storia» della sua formazione. Una volta formato, è un normale legame covalente: nello ione ammonio i quattro legami N–H hanno la stessa lunghezza e la stessa energia, e non c'è modo di riconoscere quale sia nato per ultimo. Per questo molti chimici preferiscono non distinguerlo nelle formule.

COLLEGAMENTI

Fisica · La forza di Coulomb. Tutti i legami chimici hanno un'origine elettrica. Due cariche si attraggono se sono di segno opposto e si respingono se sono dello stesso segno, con una forza proporzionale al prodotto delle cariche e inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza: è la legge di Coulomb, che in Fisica studierai nei prossimi anni. Nel legame covalente gli elettroni condivisi attirano entrambi i nuclei e li tengono uniti; nel legame ionico si attraggono ioni di carica opposta. La repulsione fra nuclei, invece, spiega perché gli atomi non si avvicinano oltre la lunghezza di legame.

6.3 Le formule di Lewis

6.3.1 Scrivere una formula passo per passo

Una **formula di Lewis** (o struttura di Lewis) mostra come sono legati gli atomi di una molecola o di uno ione poliatomico: i legami come trattini, le coppie solitarie come coppie di punti. Non dice nulla sulla forma tridimensionale della molecola, che vedrai nel cap. 7, ma è il punto di partenza per prevederla. Per le molecole semplici si procede così:

1. **conta gli elettroni di valenza** di tutti gli atomi; per uno ione aggiungi un elettrone per ogni carica negativa e togline uno per ogni carica positiva;
2. **scrivi lo scheletro**: l'atomo centrale è di solito il meno elettronegativo (mai l'idrogeno, che forma un solo legame); collega ogni atomo al centrale con un legame semplice;

3. **completa gli ottetti degli atomi esterni** con coppie solitarie (l'idrogeno ne ha già due), poi metti gli elettroni rimasti sull'atomo centrale;
4. **se l'atomo centrale non ha l'ottetto**, trasforma una coppia solitaria di un atomo esterno in un legame doppio (o due coppie in un triplo);
5. **controlla** che il numero totale di elettroni disegnati sia quello contato all'inizio.

La Figura 6.3 applica il metodo al diossido di carbonio, CO_2. Gli elettroni di valenza sono $4 + 2 \times 6 = 16$. Lo scheletro O–C–O ne usa 4; i 12 rimasti completano gli ottetti dei due ossigeni, ma il carbonio resta con soli quattro elettroni. Trasformando una coppia solitaria di ciascun ossigeno in un secondo legame si ottiene O=C=O, in cui tutti e tre gli atomi hanno l'ottetto.

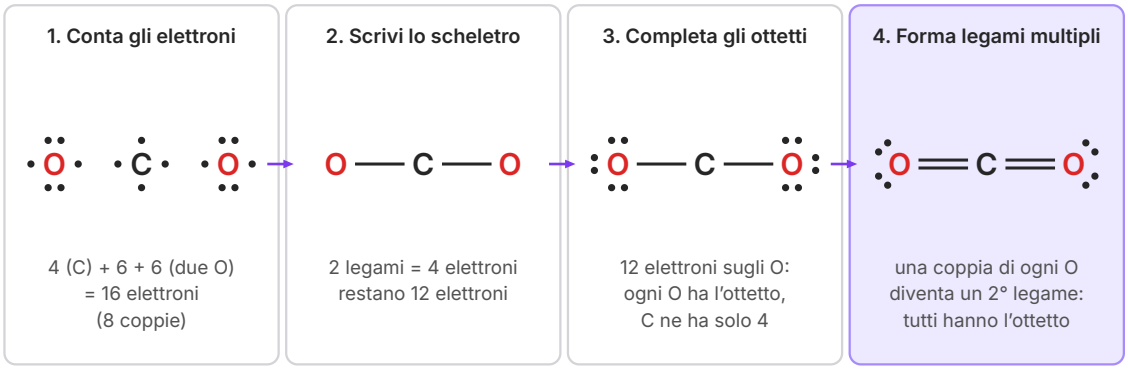


Figura 6.3 La formula di Lewis del diossido di carbonio, CO_2, costruita in quattro passaggi. Nella formula finale gli elettroni disegnati sono 16, come quelli contati al passaggio 1: due per ogni trattino e due per ogni coppia di punti.

ESEMPIO SVOLTO

La formula di Lewis del metanale

Problema. Scrivi la formula di Lewis del metanale (formaldeide), CH_2O, sapendo che il carbonio è l'atomo centrale.

Soluzione. Elettroni di valenza: $4\ (C) + 2 \times 1\ (H) + 6\ (O) = 12$. Scheletro: il carbonio legato ai due idrogeni e all'ossigeno con tre legami semplici, 6 elettroni. I 6 rimasti vanno sull'ossigeno, che ha così l'ottetto (tre coppie solitarie più il legame). Il carbonio ha però solo 6 elettroni: una coppia solitaria dell'ossigeno diventa un secondo legame C=O.

Risultato. Due legami C–H, un legame C=O e due coppie solitarie sull'ossigeno; in tutto $2 \times 2 + 4 + 4 = 12$ elettroni, e sia C sia O hanno l'ottetto.

6.3.2 La carica formale

Per alcune molecole si possono scrivere più formule che rispettano l'ottetto. Per CO_2, per esempio, oltre a O=C=O si potrebbe scrivere O≡C–O, con un legame triplo e uno semplice. Per scegliere si usa la **carica formale**: la carica che un atomo avrebbe se gli elettroni di ogni legame fossero divisi esattamente a metà fra i due atomi. Si calcola così:

carica formale = elettroni di valenza dell'atomo libero − (elettroni delle coppie solitarie + numero di legami)

In O=C=O tutte le cariche formali sono zero: il carbonio ha 4 legami (4 − 4 = 0), ogni ossigeno 2 coppie solitarie e 2 legami (6 − 4 − 2 = 0). In O≡C–O l'ossigeno del legame triplo ha 6 − 2 − 3 = +1, l'altro 6 − 6 − 1 = −1. Fra due formule possibili è di solito più vicina alla realtà quella con le cariche formali più piccole e, se ce ne sono, con la carica negativa sull'atomo più elettronegativo: per CO_2 è O=C=O, e infatti i due legami C–O della molecola sono uguali. La somma delle cariche formali è sempre uguale alla carica della specie: zero per una molecola, +1 per lo ione NH_4^+, nel quale la carica formale +1 sta sull'azoto (5 − 0 − 4).

La carica formale è uno strumento di contabilità, non una carica reale: dove stiano davvero gli elettroni lo dice l'elettronegatività. Nello ione ammonio la carica positiva è distribuita sull'intero ione, e gli idrogeni, meno elettronegativi dell'azoto, ne portano una parte consistente.

IN SINTESI

elettroni da disegnare = Σ elettroni di valenza − carica dello ione

carica formale = elettroni di valenza − (elettroni non condivisi + legami)

Σ cariche formali = carica della molecola o dello ione

6.3.3 La risonanza

Per l'ozono, O_3, il metodo porta a una formula con un legame doppio e uno semplice: O=O–O. Ma il doppio legame può stare indifferentemente a sinistra o a destra, e le due formule sono equivalenti. Le misure dicono che entrambi i legami dell'ozono sono lunghi 128 pm: più corti del legame semplice O–O (circa 148 pm nel perossido di idrogeno, H_2O_2) e più lunghi del doppio legame di O_2 (121 pm). Nessuna delle due formule descrive dunque la molecola reale, che sta «in mezzo», con due legami identici di ordine 1,5.

Quando una sola formula di Lewis non basta, si scrivono tutte le formule possibili, dette *formule limite*, unite da una freccia a due punte (↔). Questa descrizione si chiama **risonanza**, e la struttura reale è l'*ibrido di risonanza*. Lo ione carbonato, CO_3^{2-}, ha tre formule limite: il legame doppio può stare su ognuno dei tre ossigeni (Figura 6.4). Nello ione reale i tre legami C–O sono uguali, ciascuno con ordine 4/3, e la carica 2− è distribuita su tutti e tre gli ossigeni. Lo stesso

vale per lo ione nitrato, NO_3^-. L'idea di risonanza fu sviluppata soprattutto da Linus Pauling all'inizio degli anni Trenta del Novecento.

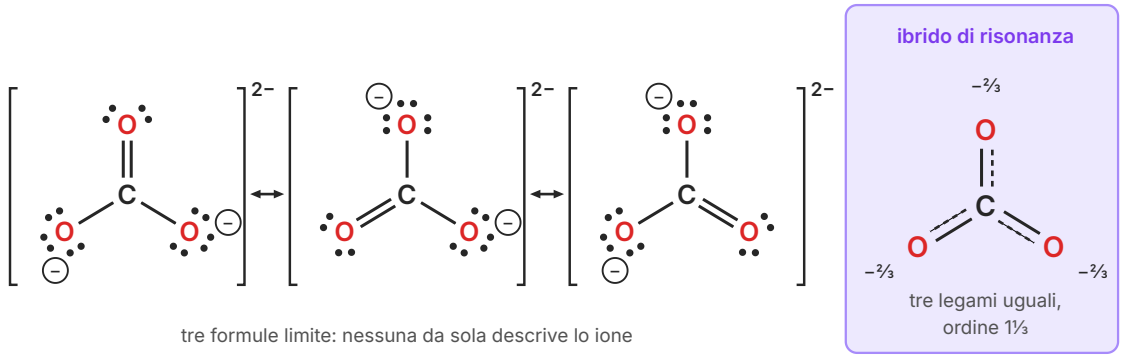


Figura 6.4 Lo ione carbonato, CO_3^{2-}: tre formule limite equivalenti e l'ibrido di risonanza. Le cariche formali diverse da zero sono cerchiate. Nell'ibrido, la linea tratteggiata indica che ogni legame C–O è intermedio fra semplice e doppio, e ogni ossigeno porta in media 2/3 della carica negativa.

ERRORE FREQUENTE

La risonanza non è un'oscillazione. Lo ione carbonato non passa rapidamente da una formula limite all'altra, come se il doppio legame saltasse da un ossigeno all'altro: è sempre lo stesso ione, con tre legami uguali. Le formule limite sono solo un limite del nostro modo di scrivere, che con trattini e punti non sa rappresentare una coppia di elettroni distribuita su più di due atomi. Un mulo non è un po' cavallo e un po' asino a giorni alterni: è sempre un mulo.

6.3.4 Le eccezioni all'ottetto

Alcune molecole stabili non rispettano la regola dell'ottetto. Nel trifluoruro di boro, BF_3, il boro ha solo tre elettroni di valenza e forma tre legami: attorno al boro ci sono **sei** elettroni, un *ottetto incompleto*. Gli elementi del terzo periodo e dei successivi possono invece avere attorno a sé più di otto elettroni (*ottetto espanso*): nel pentacloruro di fosforo, PCl_5, il fosforo forma cinque legami (10 elettroni) e nell'esafluoruro di zolfo, SF_6, lo zolfo ne forma sei (12 elettroni). Infine, una molecola con un numero dispari di elettroni non può averli tutti in coppie: il monossido di azoto, NO, ne ha 5 + 6 = 11, e uno resta spaiato. Le specie con un elettrone spaiato si chiamano **radicali**, e di solito sono molto reattive.

6.4 Il legame ionico

6.4.1 Il trasferimento di elettroni

Quando la differenza di elettronegatività fra due atomi è grande, come fra un metallo alcalino e un alogeno, la coppia di elettroni non viene più condivisa: un elettrone passa quasi del tutto da un atomo all'altro. Il sodio (configurazione [Ne] $3s^1$) perde il suo elettrone di valenza e diventa lo ione Na^+, con la configurazione del neon; il cloro ([Ne] $3s^2\ 3p^5$) lo acquista e diventa lo ione cloruro, Cl^-, con la configurazione dell'argon (Figura 6.5). Il **legame ionico** è l'attrazione elettrostatica fra ioni di carica opposta.

Il trasferimento da solo non conviene, dal punto di vista energetico. Per strappare l'elettrone a una mole di atomi di sodio isolati servono circa 496 kJ (l'energia di prima ionizzazione, cap. 5), mentre una mole di atomi di cloro, acquistando un elettrone, libera solo circa 349 kJ (l'affinità elettronica). Il bilancio è sfavorevole: mancano circa 147 kJ/mol. Il guadagno decisivo arriva dopo, quando gli ioni positivi e negativi si avvicinano e si dispongono in un solido ordinato: l'attrazione fra cariche opposte abbassa l'energia del sistema di diverse centinaia di kJ per mole, molto più del costo del trasferimento. L'energia necessaria per separare completamente gli ioni di una mole di composto ionico solido, portandoli allo stato gassoso, si chiama **energia reticolare**. È tanto più grande quanto più alte sono le cariche degli ioni e quanto più piccoli sono gli ioni: l'ossido di magnesio, MgO, formato da ioni Mg^{2+} e O^{2-}, ha un'energia reticolare molto maggiore del cloruro di sodio e fonde a oltre 2800 °C, contro gli 801 °C di NaCl.

Anche con gli altri ioni dei gruppi principali la regola dell'ottetto aiuta a prevedere le cariche: i metalli dei gruppi 1, 2 e 13 formano ioni 1+, 2+ e 3+, i non metalli dei gruppi 15, 16 e 17 ioni 3−, 2− e 1−. Poiché un composto ionico è elettricamente neutro, le cariche fissano i rapporti fra gli ioni: nel cloruro di magnesio ogni Mg^{2+} si accompagna a due Cl^- ($MgCl_2$); nell'ossido di alluminio due ioni Al^{3+} (6 cariche positive) si accompagnano a tre ioni O^{2-} (6 negative), Al_2O_3. Come si ricava sistematicamente una formula dalle cariche lo vedrai nel cap. 8.

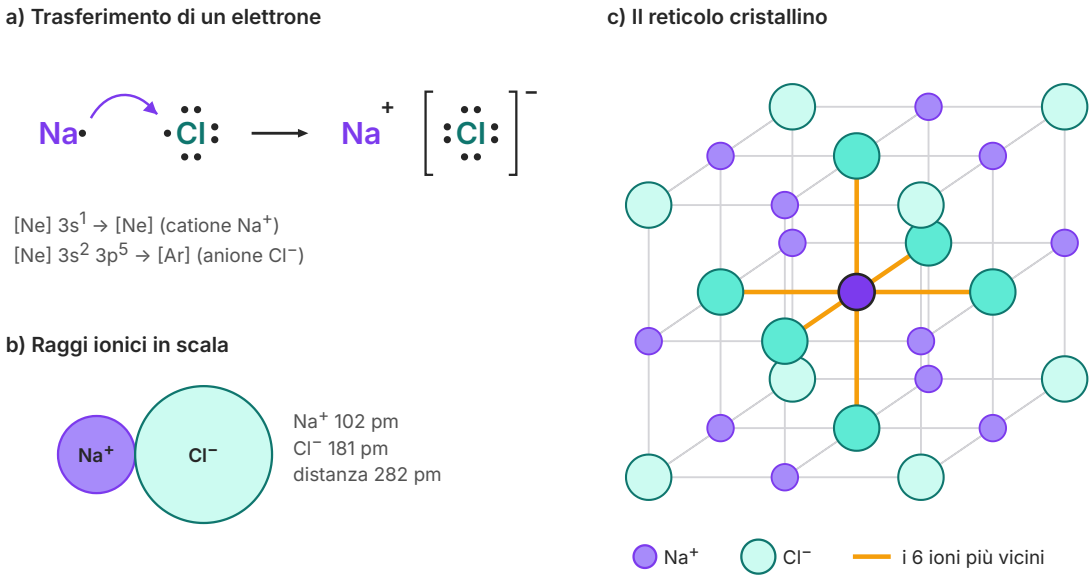


Figura 6.5 Il cloruro di sodio. a) Con i simboli di Lewis: l'elettrone di valenza del sodio passa al cloro e si formano due ioni con la configurazione di un gas nobile. b) I raggi degli ioni in scala (Shannon, 1976, per ioni circondati da sei vicini). c) Una porzione del reticolo: gli ioni si alternano nelle tre direzioni degli spigoli del cubo e ogni ione ha sei vicini di carica opposta (evidenziati per lo ione centrale). Nel disegno c gli ioni sono rappresentati più piccoli del reale; in un cristallo vero sono a contatto, come in b.

6.4.2 Il reticolo cristallino

In un cristallo di cloruro di sodio gli ioni Na^+ e Cl^- si alternano in tutte e tre le direzioni dello spazio, formando un *reticolo cristallino* cubico. Ogni ione Na^+ è circondato da sei ioni Cl^- alla distanza di 282 pm, disposti ai vertici di un ottaedro, e ogni Cl^- da sei Na^+. Il numero di ioni di carica opposta più vicini a un dato ione è il suo **numero di coordinazione**: nel cloruro di sodio vale 6. Questa disposizione, che si ripete milioni di volte in ogni granello di sale, spiega perché i cristalli di salgemma hanno spesso forma cubica: ci tornerai studiando i minerali, nel cap. 9.

In un reticolo ionico nessuno ione appartiene a un compagno particolare: ognuno è attratto da tutti i vicini di carica opposta. Per questo, come hai visto nel cap. 1, la formula NaCl indica soltanto il rapporto 1 : 1 fra gli ioni, cioè l'unità formula, e non una molecola.

6.4.3 Le proprietà dei composti ionici

Il modello del reticolo spiega le proprietà tipiche dei composti ionici. Sono **solidi a temperatura ambiente, duri e con temperature di fusione elevate**, perché per separare gli ioni bisogna vincere l'attrazione di tutto il reticolo. Sono però **fragili**: se un colpo fa scorrere uno strato di ioni rispetto a quello vicino anche solo di una posizione, ioni con la stessa carica si trovano affacciati, si respingono e il cristallo si spacca lungo superfici piane (Figura 6.6). Infine **allo stato**

solido non conducono la corrente elettrica, perché gli ioni sono bloccati nel reticolo; la conducono invece quando sono fusi o sciolti in acqua, perché gli ioni diventano liberi di muoversi. Che cosa accade agli ioni quando un sale si scioglie lo vedrai nel cap. 7 e, più in dettaglio, il prossimo anno.

6.5 Il legame metallico

Gli atomi dei metalli hanno pochi elettroni di valenza, trattenuti debolmente (energie di ionizzazione basse), e basse elettronegatività. Fra atomi così non può formarsi né un legame ionico, che richiederebbe un atomo capace di attirare gli elettroni, né una rete di coppie localizzate, perché gli elettroni sarebbero troppo pochi. In un pezzo di metallo gli atomi mettono in comune gli elettroni di valenza con **tutto** il cristallo: gli elettroni non appartengono più a un atomo o a una coppia di atomi, ma sono *delocalizzati* e si muovono liberamente fra gli ioni positivi, disposti in un reticolo ordinato. È il modello del *mare di elettroni*: il **legame metallico** è l'attrazione fra il reticolo di ioni positivi e la nuvola di elettroni delocalizzati che li avvolge.

Il modello spiega le proprietà caratteristiche dei metalli:

- **conducibilità elettrica**: gli elettroni delocalizzati si spostano tutti nella stessa direzione appena si applica una differenza di potenziale, e anche allo stato solido i metalli conducono benissimo;
- **conducibilità termica**: gli stessi elettroni mobili trasportano rapidamente l'energia da una zona calda a una fredda (una pentola di metallo si scalda in fretta);
- **malleabilità e duttilità**: se uno strato di ioni scorre sull'altro, ogni ione resta immerso nel mare di elettroni e il legame non si rompe; il metallo si deforma senza spezzarsi, e si può ridurre in lamine o tirare in fili (Figura 6.6);
- **lucentezza**: gli elettroni liberi assorbono e riemettono la luce visibile di quasi tutte le lunghezze d'onda, e la superficie appare riflettente.

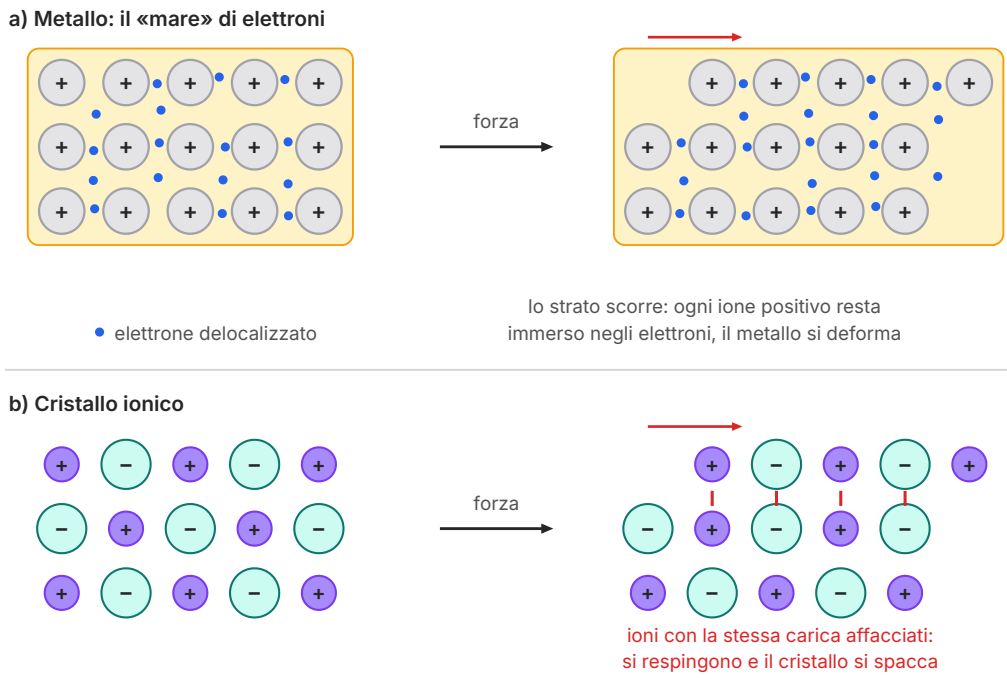


Figura 6.6 Perché un metallo si piega e un cristallo ionico si spezza (schema non in scala). a) In un metallo gli ioni positivi sono immersi negli elettroni delocalizzati: se uno strato scorre, l'ambiente di ogni ione non cambia. b) In un cristallo ionico lo scorrimento di uno strato di una posizione porta ioni con la stessa carica uno di fronte all'altro: la repulsione spacca il cristallo.

Il legame metallico non è legato a un rapporto fisso fra atomi: per questo i metalli si mescolano facilmente fra loro allo stato fuso e formano le leghe (*Scienze naturali 1*, cap. 3). Nell'ottone, una lega di rame e zinco, gli atomi di zinco prendono il posto di alcuni atomi di rame nel reticolo, e il mare di elettroni li tiene uniti tutti.

Tabella 6.2 Tre tipi di sostanze a confronto. Temperature di fusione da *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (il saccarosio non fonde: si decompone).

Proprietà	Composto ionico (NaCl)	Metallo (Cu)	Sostanza molecolare (saccarosio)
particelle	ioni Na^+ e Cl^-	ioni positivi di rame ed elettroni delocalizzati	molecole $C_{12}H_{22}O_{11}$
legame	ionico, in tutto il reticolo	metallico, in tutto il reticolo	covalente dentro le molecole
fusione	801 °C	1085 °C	si decompone intorno a 186 °C
conduce da solido?	no	sì	no
conduce fuso o in acqua?	sì (ioni liberi)	sì, da fuso	no
sotto un colpo	si spezza	si deforma	si sbriciola

Nelle sostanze molecolari, come lo zucchero, i legami covalenti tengono uniti gli atomi dentro ogni molecola, ma fra una molecola e l'altra agiscono forze molto più deboli: le studierai nel cap. 7, insieme alla classificazione completa dei solidi. Non ci sono ioni né elettroni liberi, e per questo una soluzione di zucchero non conduce la corrente.

6.6 Dal legame covalente al legame ionico

Covalente puro, covalente polare e ionico non sono tre scatole separate, ma tre zone di uno stesso continuo. Ciò che cambia è quanto la coppia di elettroni di legame si sposta verso uno dei due atomi, e la differenza di elettronegatività ΔEN ne è una buona guida (Figura 6.7). Con $\Delta EN = 0$ la coppia è condivisa alla pari; al crescere di ΔEN si sposta sempre più; quando ΔEN è grande, il trasferimento è quasi completo e si formano ioni. Anche nei composti ionici più tipici la separazione delle cariche non è mai totale: si parla per questo di legame «prevalentemente» ionico.

Per orientarsi, molti manuali adottano due soglie: **ΔEN minore di circa 0,4**, legame covalente apolare (o quasi); **fra 0,4 e 1,9**, covalente polare; **oltre 1,9**, prevalentemente ionico. Sono **soglie convenzionali**: alcuni libri usano 0,5 e 1,7, o 2,0, e nessuna regola numerica separa nettamente i tipi di legame. Il tipo di legame si giudica anche dalle proprietà della sostanza. Due esempi mostrano i limiti delle soglie: nel trifluoruro di boro ΔEN vale 1,94, eppure BF_3 è un gas formato da molecole; nel cloruro di magnesio ΔEN vale 1,85, eppure $MgCl_2$ è un tipico solido ionico, che fonde a 714 °C e conduce allo stato fuso.

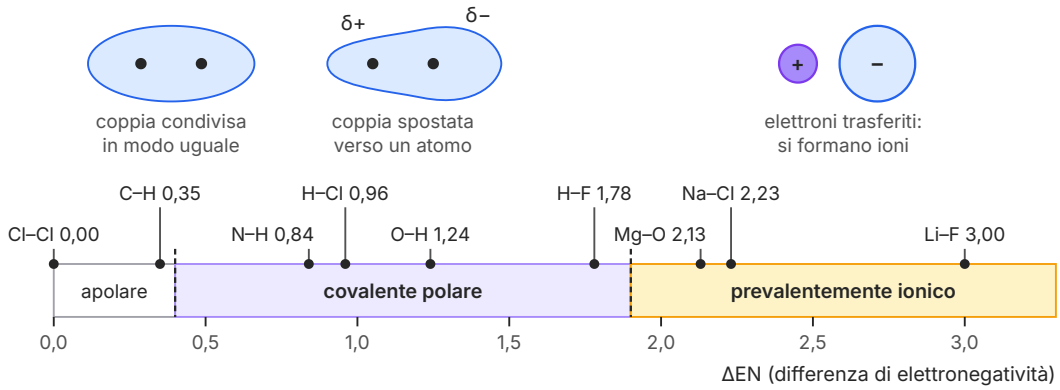


Figura 6.7 Il continuo fra legame covalente e ionico. In alto, tre schemi della nuvola elettronica di legame; in basso, la differenza di elettronegatività di alcuni legami (valori di Pauling, appendice, Tabella B.1). Le soglie 0,4 e 1,9 sono convenzionali.

ESEMPIO SVOLTO

Classificare un legame con la ΔEN

Problema. Classifica i legami C–H, O–H, H–Cl e K–Cl e indica, per quelli polari, quale atomo porta la carica parziale negativa.

Soluzione. Con i valori dell'appendice: C–H: 2,55 − 2,20 = 0,35, covalente quasi apolare. O–H: 3,44 − 2,20 = 1,24, covalente polare, δ− sull'ossigeno. H–Cl: 3,16 − 2,20 = 0,96, covalente polare, δ− sul cloro. K–Cl: 3,16 − 0,82 = 2,34, prevalentemente ionico.

Risultato. C–H quasi apolare; O–H e H–Cl covalenti polari (δ− su O e su Cl); K–Cl ionico, formato da ioni K^+ e Cl^-. Il legame O–H, molto polare, è responsabile di gran parte delle proprietà dell'acqua (cap. 7).

DA RICORDARE

Come riconoscere il legame a colpo d'occhio. Fra due non metalli il legame è covalente (puro se gli atomi sono uguali, polare se diversi); fra un metallo e un non metallo è di solito ionico; fra atomi di metalli è metallico. La ΔEN affina questa prima stima, ma non la sostituisce: alla fine decidono le proprietà della sostanza.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Da Lewis a Pauling

Gilbert Newton Lewis, chimico all'Università della California a Berkeley, raccontò di aver immaginato fin dal 1902 un atomo «cubico», con gli elettroni di valenza ai vertici di un cubo: otto vertici, otto elettroni. Nell'articolo *The Atom and the Molecule*, pubblicato nel 1916, propose che due atomi potessero condividere uno spigolo del cubo, cioè una coppia di elettroni: era la prima descrizione del legame covalente. Nello stesso anno Walther Kossel spiegò la formazione dei composti ionici con il trasferimento di elettroni verso configurazioni di gas nobile. Il cubo fu presto abbandonato, ma la coppia condivisa e i punti delle formule di Lewis sono rimasti. A diffondere queste idee contribuì molto Irving Langmuir, che nel 1919 le riprese e le sviluppò in un lungo articolo dedicato proprio all'«ottetto».

Negli anni Trenta Linus Pauling unì l'idea di Lewis alla nuova meccanica quantistica: introdusse la scala di elettronegatività (1932), sviluppò la teoria della risonanza e raccolse tutto in un libro, *The Nature of the Chemical Bond* (1939), che ha formato generazioni di chimici. Pauling ricevette il premio Nobel per la chimica nel 1954 e quello per la pace nel 1962, per il suo impegno contro gli esperimenti nucleari nell'atmosfera. Lewis, invece, pur essendo stato candidato moltissime volte, non ricevette mai il Nobel.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Chi conduce la corrente?

Obiettivo. Riconoscere il tipo di legame dalla conducibilità elettrica di solidi, liquidi e soluzioni.

Materiale. Una pila da 9 V; un LED con una resistenza in serie da circa 1 kΩ (o una lampadina da 6 V con una pila adatta); cavetti con pinze a coccodrillo; due elettrodi di grafite (mine di matita spesse) o di rame fissati a circa 1 cm di distanza; becher da 100 mL; acqua distillata, acqua di rubinetto; cloruro di sodio in grossi cristalli; soluzione di NaCl (circa 5 g in 100 mL di acqua distillata); soluzione di saccarosio (circa 5 g in 100 mL); un filo di rame; un pezzo di plastica.

1. Monta il circuito pila–resistenza–LED–elettrodi e verifica che il LED si accenda quando gli elettrodi si toccano.
2. Appoggia gli elettrodi su ogni campione solido (sale, filo di rame, plastica), sempre alla stessa distanza, e annota se il LED si accende.
3. Immergi gli elettrodi, alla stessa profondità, in ogni campione liquido: acqua distillata (il controllo), acqua di rubinetto, soluzione di zucchero, soluzione di sale. Annota la luminosità del LED.
4. Fra un campione e l'altro sciacqua gli elettrodi con acqua distillata e asciugali.

Sicurezza. Occhiali di protezione; usa solo pile, **mai** la corrente di rete; non toccare gli elettrodi con le mani bagnate; nella soluzione di sale tieni il circuito chiuso solo per pochi secondi, perché sugli elettrodi si formano piccole quantità di gas (fra cui un po' di cloro), e lavora in un locale aerato. Smaltimento: le soluzioni di sale e di zucchero si possono scaricare nel lavandino con molta acqua.

Risultato atteso. Il LED si accende con il filo di rame e con la soluzione di NaCl; resta spento (o quasi) con il sale solido, la soluzione di zucchero, l'acqua distillata e la plastica; con l'acqua di rubinetto si accende debolmente o per nulla, a seconda dei sali disciolti. La conducibilità del sale fuso (801 °C) non si misura in classe: si può mostrare con un video.

Domande. Perché lo stesso sale non conduce da solido e conduce in soluzione? Perché la soluzione di zucchero si comporta come l'acqua distillata? Perché il rame conduce anche da solido? A che cosa serve la prova con l'acqua distillata?

COLLEGAMENTI

Sicurezza in casa · Acqua e corrente. L'acqua pura conduce pochissimo, ma l'acqua del rubinetto, quella del bagno e soprattutto il sudore contengono ioni disciolti, e conducono abbastanza da far passare una corrente pericolosa attraverso il corpo. Per questo non si usano asciugacapelli o altri apparecchi collegati alla rete vicino alla vasca o con le mani bagnate, e negli impianti domestici è obbligatorio un interruttore differenziale («salvavita») che interrompe la corrente quando una parte di essa si disperde verso terra.

SINTESI

- Un legame chimico si forma quando gli atomi, avvicinandosi, raggiungono un'energia più bassa di quella degli atomi separati; rompere un legame richiede sempre energia.
- La lunghezza di legame è la distanza di minima energia fra i nuclei; l'energia di legame è l'energia necessaria per rompere il legame (436 kJ/mol per H–H).
- La regola dell'ottetto (Lewis e Kossel, 1916) prevede che gli atomi dei gruppi principali si circondino di otto elettroni di valenza: è una regola utile, con eccezioni, non una legge.
- Nel legame covalente due atomi condividono una o più coppie di elettroni; all'aumentare dell'ordine di legame (semplice, doppio, triplo) il legame si accorcia e si rafforza.
- Se gli atomi hanno elettronegatività diversa il legame è polare: l'atomo più elettronegativo porta una carica parziale δ−; il momento dipolare misura la polarità.
- Nel legame dativo la coppia è fornita da un solo atomo (NH_4^+, H_3O^+); una volta formato è identico agli altri legami covalenti.
- Le formule di Lewis si scrivono contando gli elettroni di valenza, costruendo lo scheletro e completando gli ottetti; la carica formale aiuta a scegliere fra più formule.
- Quando servono più formule limite si parla di risonanza: la molecola reale è un ibrido con legami uguali, non un'oscillazione fra le formule.
- BF_3 (ottetto incompleto), PCl_5 e SF_6 (ottetto espanso) e NO (radicale) non rispettano la regola dell'ottetto.
- Nel legame ionico gli elettroni passano da un metallo a un non metallo; gli ioni formano un reticolo cristallino (NaCl: numero di coordinazione 6) tenuto insieme dall'energia reticolare.
- I composti ionici sono duri, fragili, fondono ad alta temperatura e conducono solo fusi o in soluzione; i metalli, grazie al mare di elettroni delocalizzati, conducono anche da solidi e sono malleabili.
- Fra legame covalente e ionico c'è un continuo: la ΔEN orienta (soglie convenzionali 0,4 e 1,9), ma il tipo di legame si giudica anche dalle proprietà della sostanza.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Quando due atomi di idrogeno si trovano alla distanza di 74 pm, l'energia del sistema è:
   A. massima, perché i nuclei si respingono
   B. uguale a zero, come per gli atomi separati
   C. minima: è la distanza di legame
   D. positiva, perché si è rotto un legame

2. ● L'ordine di legame nella molecola di azoto, N_2, è:

   A. 3
   B. 1
   C. 2
   D. 5

3. ● Quale dei seguenti legami è il più polare?

   A. C–H
   B. H–Cl
   C. H–Br
   D. H–F

4. ● In quale delle seguenti specie è presente un legame dativo?

   A. CH_4
   B. NH_4^+
   C. Cl_2
   D. NaCl

5. ●● Che cosa significa che lo ione nitrato è descritto da tre formule limite di risonanza?

   A. Lo ione passa velocemente da una formula all'altra
   B. Esistono tre tipi diversi di ione nitrato
   C. I tre legami N–O dello ione reale sono uguali e intermedi fra semplice e doppio
   D. Uno dei tre legami N–O è doppio e gli altri due semplici

6. ● Un composto ionico allo stato solido:

   A. conduce la corrente perché contiene ioni
   B. non conduce la corrente perché gli ioni sono bloccati nel reticolo
   C. conduce la corrente perché ha elettroni delocalizzati
   D. conduce solo se è fragile

7. ● Nel cristallo di cloruro di sodio, quanti ioni Cl^- circondano ogni ione Na^+ alla distanza minima?

   A. 6
   B. 1
   C. 4
   D. 8

8. ●● I metalli si possono ridurre in fili e lamine perché:

   A. i loro atomi formano coppie di elettroni localizzate
   B. hanno temperature di fusione basse
   C. i loro ioni hanno tutti la stessa carica negativa
   D. gli strati di ioni possono scorrere restando immersi negli elettroni delocalizzati

9. ●● Quale molecola ha un atomo con l'ottetto incompleto?

   A. BF_3
   B. NH_3
   C. CO_2
   D. CH_4

Vero o falso

10. ● Rompere un legame chimico libera energia.

11. ● Nella molecola N_2 gli atomi sono più vicini e più fortemente legati che nella molecola O_2.

12. ● Un cristallo di cloruro di sodio conduce la corrente elettrica perché è formato da ioni.

13. ●● Le soglie di ΔEN 0,4 e 1,9 sono valori esatti che separano nettamente i tipi di legame.

14. ●● Nello ione ammonio, NH_4^+, non è possibile distinguere il legame dativo dagli altri tre legami N–H.

15. ●● Nello ione carbonato, CO_3^{2-}, il doppio legame salta continuamente da un ossigeno all'altro.

Applicare

16. ● Calcola il numero di elettroni di valenza da disegnare nella formula di Lewis di: a) NH_3; b) CO_2; c) SO_4^{2-}; d) NH_4^+.

17. ●● Scrivi la formula di Lewis dell'acido cianidrico, HCN (atomo centrale C), e calcola la carica formale di ogni atomo.

18. ●● Scrivi la formula di Lewis dell'acqua, H_2O, e quella dell'ammoniaca, NH_3. Quante coppie solitarie ha l'atomo centrale in ciascuna?

19. ●● Il monossido di carbonio, CO, ha la formula di Lewis :C≡O: (una coppia solitaria su ciascun atomo). Calcola le cariche formali di C e di O e verifica che la loro somma sia zero.

20. ●● Calcola la ΔEN dei legami H–Br, Cl–Cl, K–Br, C–S, N–O e classificali con le soglie del capitolo. Per i legami polari indica l'atomo che porta δ−.

21. ●●● Usando i simboli di Lewis, descrivi la formazione del composto ionico fra magnesio e cloro e quella del composto fra alluminio e ossigeno. Scrivi le formule e indica quanti elettroni vengono trasferiti per ogni unità formula.

22. ●●● Lo ione nitrito, NO_2^-, ha l'azoto come atomo centrale. Conta gli elettroni di valenza, scrivi le formule limite di risonanza con le cariche formali e indica l'ordine di legame N–O nello ione reale.

23. ●●● Per CO_2 confronta le formule O=C=O e O≡C–O: calcola le cariche formali di tutti gli atomi e spiega quale formula è preferibile. Quale delle due è coerente con il dato sperimentale che i due legami C–O della molecola hanno la stessa lunghezza?

24. ●●● Scrivi le formule di Lewis di BCl_3, PCl_5 e SF_6 (atomi centrali B, P e S; ogni alogeno con tre coppie solitarie) e conta gli elettroni attorno all'atomo centrale. Quale ha l'ottetto incompleto e quali l'ottetto espanso?

Leggere dati e figure

25. ●● Usa la Tabella 6.1. a) Come variano lunghezza ed energia dei legami fra atomi di carbonio passando da semplice a doppio a triplo? b) Calcola il rapporto fra l'energia del legame C≡C e quella del legame C–C. Il legame triplo è forte il triplo di quello semplice?

26. ●● L'energia di legame di H_2 è 436 kJ/mol (Figura 6.1). Calcola l'energia necessaria per rompere il legame di una sola molecola, in joule e in elettronvolt ($1\ eV = 1{,}602 \times 10^{-19}\ J$).

27. ●●● I momenti dipolari degli alogenuri di idrogeno sono: HF 1,83 D; HCl 1,09 D; HBr 0,83 D; HI 0,45 D (NIST). Calcola la ΔEN di ciascun legame con i valori dell'appendice e descrivi la relazione fra le due grandezze. Che cosa ti aspetti per l'ordine delle cariche parziali sull'idrogeno?

Indagare e argomentare

28. ●●● Ti vengono dati due solidi bianchi in polvere, senza etichetta: uno è un sale, l'altro è zucchero. Progetta un esperimento basato sulla conducibilità elettrica per riconoscerli. Indica le variabili da tenere costanti, il controllo, i risultati attesi e le norme di sicurezza.

29. ●● Spiega con i modelli del capitolo perché un cristallo di sale da cucina si frantuma sotto un colpo di martello, mentre una lamina di rame si deforma senza rompersi.

30. ●●● Un compagno scrive: «Il sodio cede l'elettrone al cloro perché vuole avere l'ottetto, e così libera energia». Individua gli errori di questa frase e riscrivila in modo corretto, usando le energie di ionizzazione e di affinità elettronica citate nel capitolo e il ruolo del reticolo cristallino.

PER APPROFONDIRE

- [PAU] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*: il libro che ha fissato i concetti di elettronegatività e di risonanza; i primi capitoli sono leggibili anche con le conoscenze di questo volume.
- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sui legami ionico e covalente, con molti esempi di formule di Lewis, cariche formali ed eccezioni all'ottetto.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: il capitolo sul legame chimico, con le tabelle di lunghezze ed energie di legame e il continuo fra legame covalente e ionico.

Glossario del capitolo

Carica formale
Carica che un atomo avrebbe se gli elettroni di ogni legame fossero divisi a metà fra i due atomi; serve a scegliere fra più formule di Lewis.

Coppia solitaria
Coppia di elettroni di valenza che appartiene a un solo atomo e non partecipa a un legame.

Dipolo
Coppia di cariche uguali e di segno opposto separate da una distanza.

Energia di legame
Energia necessaria per rompere un legame e separare gli atomi; si esprime in kJ per mole di legami.

Energia reticolare
Energia necessaria per separare completamente gli ioni di una mole di composto ionico solido, portandoli allo stato gassoso.

Formula di Lewis
Rappresentazione di una molecola o di uno ione in cui i legami sono trattini e le coppie solitarie coppie di punti.

Legame chimico
Interazione fra atomi o ioni che porta il sistema a un'energia più bassa di quella delle particelle separate.

Legame covalente
Legame formato da una o più coppie di elettroni condivise fra due atomi.

Legame covalente polare
Legame covalente in cui la coppia di elettroni è spostata verso l'atomo più elettronegativo, che acquista una carica parziale negativa.

Legame covalente puro
Legame covalente in cui la coppia di elettroni è condivisa in modo uguale, come fra due atomi dello stesso elemento; detto anche apolare.

Legame dativo
Legame covalente in cui la coppia di elettroni è fornita da uno solo dei due atomi; detto anche di coordinazione.

Legame ionico
Attrazione elettrostatica fra ioni di carica opposta, formati per trasferimento di elettroni.

Legame metallico
Attrazione fra un reticolo di ioni positivi e gli elettroni di valenza delocalizzati che si muovono liberamente fra essi.

Lunghezza di legame
Distanza fra i nuclei di due atomi legati alla quale l'energia del sistema è minima.

Momento dipolare
Grandezza che misura la polarità di un dipolo: prodotto della carica per la distanza fra le cariche; si esprime in debye (D).

Numero di coordinazione
Numero di particelle più vicine che circondano un dato ione o atomo in un cristallo.

Ordine di legame
Numero di coppie di elettroni condivise fra due atomi: 1 nel legame semplice, 2 nel doppio, 3 nel triplo.

Radicale
Specie chimica con almeno un elettrone spaiato, di solito molto reattiva.

Regola dell'ottetto
Regola empirica secondo cui, nei composti, gli atomi dei gruppi principali tendono a circondarsi di otto elettroni di valenza (due per l'idrogeno).

Risonanza
Descrizione di una molecola o di uno ione con più formule di Lewis (formule limite); la struttura reale è un ibrido intermedio fra queste.

Soluzioni

1. C. Al minimo della curva di energia la molecola è più stabile degli atomi separati.

2. A. Gli atomi di azoto condividono tre coppie di elettroni: N≡N.

3. D. ΔEN: C–H 0,35; H–Br 0,76; H–Cl 0,96; H–F 1,78.

4. B. La coppia solitaria dell'azoto di NH_3 lega lo ione H^+, che non porta elettroni.

5. C. Le formule limite sono un artificio di scrittura; lo ione reale ha tre legami uguali di ordine 4/3.

6. B. Gli ioni non sono liberi di muoversi; il composto conduce da fuso o in soluzione.

7. A. Numero di coordinazione 6: i sei Cl^- stanno ai vertici di un ottaedro.

8. D. Lo scorrimento non porta cariche uguali a contatto: il legame metallico non si rompe.

9. A. Il boro forma tre legami: attorno ha 6 elettroni.

10. F. Rompere un legame richiede sempre energia; la si libera quando il legame si forma.

11. V. N≡N: 110 pm e 945 kJ/mol; O=O: 121 pm e 498 kJ/mol (dati della tabella dei legami).

12. F. Nel solido gli ioni sono bloccati nel reticolo; il cloruro di sodio conduce solo fuso o sciolto in acqua.

13. F. Sono soglie convenzionali, e i manuali ne usano di diverse; il tipo di legame si giudica anche dalle proprietà (BF_3, con ΔEN 1,94, è molecolare).

14. V. Una volta formati, i quattro legami N–H sono identici.

15. F. La risonanza non è un'oscillazione: lo ione ha sempre tre legami C–O uguali.

16. a) 5 + 3 × 1 = 8; b) 4 + 2 × 6 = 16; c) 6 + 4 × 6 + 2 = 32; d) 5 + 4 × 1 − 1 = 8.

17. Elettroni: 1 + 4 + 5 = 10. Formula: H–C≡N: (una coppia solitaria sull'azoto). Cariche formali: H 1 − 0 − 1 = 0; C 4 − 0 − 4 = 0; N 5 − 2 − 3 = 0.

18. Acqua: 8 elettroni, O al centro con due legami O–H e 2 coppie solitarie. Ammoniaca: 8 elettroni, N al centro con tre legami N–H e 1 coppia solitaria.

19. C: 4 − 2 − 3 = −1; O: 6 − 2 − 3 = +1; somma 0. In questo caso la carica negativa sta sull'atomo meno elettronegativo: la formula resta la migliore perché è l'unica che dà l'ottetto a entrambi gli atomi.

20. H–Br: 2,96 − 2,20 = 0,76, polare, δ− su Br. Cl–Cl: 0, apolare (puro). K–Br: 2,96 − 0,82 = 2,14, prevalentemente ionico. C–S: 2,58 − 2,55 = 0,03, apolare. N–O: 3,44 − 3,04 = 0,40, al limite fra apolare e polare: debolmente polare, δ− su O.

21. Mg (2 elettroni di valenza) cede un elettrone a ciascuno di due atomi di Cl: Mg^{2+} e 2 Cl^-, formula $MgCl_2$, 2 elettroni trasferiti per unità formula. Ogni Al cede 3 elettroni, ogni O ne acquista 2: per la neutralità servono 2 Al e 3 O, formula Al_2O_3, 6 elettroni trasferiti per unità formula.

22. Elettroni: 5 + 2 × 6 + 1 = 18. Due formule limite: O=N–O ↔ O–N=O, con una coppia solitaria sull'azoto, due sull'ossigeno del doppio legame e tre su quello del legame semplice. Cariche formali: N 5 − 2 − 3 = 0; O doppio 6 − 4 − 2 = 0; O semplice 6 − 6 − 1 = −1 (somma −1, la carica dello ione). Ordine di legame N–O nello ione reale: (2 + 1)/2 = 1,5.

23. O=C=O: tutte le cariche formali 0. O≡C–O: O del triplo 6 − 2 − 3 = +1; C 4 − 0 − 4 = 0; O del semplice 6 − 6 − 1 = −1. È preferibile O=C=O (cariche formali nulle); è anche l'unica coerente con due legami di uguale lunghezza, mentre O≡C–O avrebbe un legame corto e uno lungo.

24. BCl_3: 24 elettroni, tre legami B–Cl, 6 elettroni attorno a B (ottetto incompleto). PCl_5: 40 elettroni, cinque legami, 10 elettroni attorno a P (ottetto espanso). SF_6: 48 elettroni, sei legami, 12 elettroni attorno a S (ottetto espanso).

25. a) All'aumentare dell'ordine di legame la lunghezza diminuisce (154 → 134 → 120 pm) e l'energia aumenta (345 → 611 → 837 kJ/mol). b) 837/345 = 2,43: il triplo legame è più forte, ma non il triplo del semplice.

26. 436×10^3 J/mol ÷ $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1} = $7{,}24 \times 10^{-19}$ J; $7{,}24 \times 10^{-19}$ J ÷ $1{,}602 \times 10^{-19}$ J/eV = 4,52 eV.

27. ΔEN: H–F 1,78; H–Cl 0,96; H–Br 0,76; H–I 0,46. Il momento dipolare diminuisce nello stesso ordine della ΔEN: più grande è la differenza di elettronegatività, più la coppia di legame è spostata verso l'alogeno. La carica parziale δ+ sull'idrogeno è quindi massima in HF e minima in HI (il momento dipolare dipende però anche dalla lunghezza del legame, che cresce da HF a HI).

28. Traccia di risposta. Si sciolgono quantità uguali (per esempio 5 g) dei due solidi in volumi uguali (100 mL) di acqua distillata, alla stessa temperatura, e si misura la conducibilità con lo stesso circuito e gli elettrodi alla stessa distanza. Controllo: acqua distillata senza soluto. Il LED si accende con la soluzione del sale (ioni liberi) e non con quella dello zucchero (molecole neutre, come il controllo). Si può provare anche il solido secco: nessuno dei due conduce. Sicurezza: occhiali, pila e mai corrente di rete, non assaggiare le sostanze, elettrodi sciacquati fra una prova e l'altra.

29. Traccia di risposta. Nel cristallo ionico gli ioni si alternano: un colpo che fa scorrere uno strato di una posizione porta ioni della stessa carica uno di fronte all'altro, la repulsione prevale e il cristallo si spacca. Nel rame gli ioni positivi sono immersi in un mare di elettroni delocalizzati: dopo lo scorrimento ogni ione è ancora circondato da elettroni e da ioni uguali, il legame metallico non si rompe e la lamina si deforma.

30. Traccia di risposta. Errori: gli atomi non «vogliono» nulla; strappare l'elettrone a un atomo di sodio richiede energia (circa 496 kJ/mol) e il cloro, acquistandolo, ne restituisce meno (circa 349 kJ/mol), quindi il trasferimento da solo costa circa 147 kJ/mol e non libera energia. Frase corretta: «Nella formazione del cloruro di sodio un elettrone passa dal sodio al cloro; il trasferimento richiede energia, ma gli ioni Na^+ e Cl^- che si formano si attraggono e si dispongono in un reticolo cristallino, e questa attrazione abbassa l'energia del sistema molto più del costo del trasferimento. Gli ioni che si formano hanno la configurazione di un gas nobile, come prevede la regola dell'ottetto.»