

LEZIONE 4

REAZIONI CHIMICHE, REDOX E NON REDOX

Obiettivi di Apprendimento

Al termine della lezione gli studenti saranno in grado di:

- **Comprendere** cosa sono le reazioni chimiche e come vengono rappresentate tramite equazioni
- **Distinguere** tra reagenti e prodotti
- **Conoscere** i principi di conservazione della massa e della carica
- **Definire** l'equilibrio chimico e comprenderne la natura dinamica
- **Conoscere** il concetto di numero di ossidazione
- **Distinguere** tra reazioni redox e non redox



EQUAZIONI CHIMICHE



Quando il carbone brucia reagendo con l'ossigeno presente nell'aria, si forma anidride carbonica e si libera energia. Per descrivere questa reazione, vengono utilizzati i seguenti simboli e le seguenti formule:



La freccia indica la direzione della reazione. Le sostanze che reagiscono sono chiamate **reagenti** e sono scritte sulla sinistra dell'equazione. Le sostanze che si formano dalla reazione sono chiamate **prodotti** e si scrivono sulla destra dell'equazione.

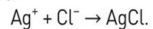


L'energia coinvolta nella reazione viene rappresentata sulla destra se viene prodotta (reazioni esotermiche o esoergoniche, si noti che i due termini non sono sinonimi) e sulla sinistra se occorre somministrarla ai reagenti della reazione (reazioni endotermiche o endoergoniche, anche in questo caso i due termini non sono sinonimi).

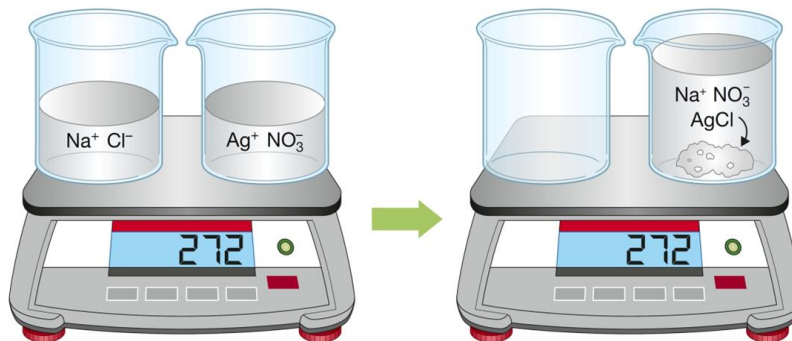


La presenza di un catalizzatore può essere indicata al di sopra o al di sotto della freccia.

Figura 5.1 Se si pone su una bilancia elettronica un becher contenente una soluzione di NaCl e un altro contenente una soluzione di AgNO_3 , e si aggiunge la prima soluzione alla seconda, si osserva la formazione di un precipitato bianco di AgCl , insolubile, sul fondo del secondo recipiente. La reazione è (Capitolo 10):



La massa totale rimane invariata.



▪ **Qualunque sia la reazione, la materia non si crea e non si distrugge, la massa dei prodotti è uguale alla massa dei reagenti.**

▪ nelle equazioni chimiche deve esserci lo stesso numero di atomi per ogni elemento (**Principio di conservazione della massa**), anche se in composti differenti, in ambedue i membri dell'equazione.

▪ se ci sono ioni anche le cariche le cariche devono essere bilanciate (**Principio di conservazione della carica**)





ANTOINE LAURENT LAVOISIER (1743-1794)

La **legge della conservazione della massa** afferma che in tutte le trasformazioni chimiche la massa delle sostanze che si formano è uguale alla massa delle sostanze che si trasformano, cioè la massa si conserva.



JOSEPH-LOUIS PROUST (1754-1826)

La **legge delle proporzioni definite** afferma che la composizione elementare di ogni composto, cioè la percentuale di ciascun elemento che lo costituisce, è definita, costante e caratteristica.

Riscaldando il magnesio in presenza di aria si ottiene l'ossido di magnesio. I dati in tabella mostrano le quantità di ossigeno, ottenute facendo una differenza, che reagiscono con diverse quantità di magnesio.

Prova	Massa magnesio	Massa ossido di magnesio	Massa ossigeno
1	1,8 g	3,0 g	1,2 g
2	3,9 g	6,5 g	2,6 g
3	4,8 g	8,0 g	3,2 g

Il magnesio è presente per il 60% e, dato che il composto è costituito da due soli elementi, l'ossigeno costituisce il restante 40%.

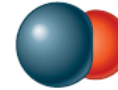




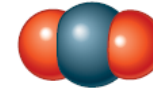
JOHN DALTON (1766-1844)

La **legge delle proporzioni multiple** afferma che quando due elementi formano più composti, le diverse masse di uno di essi che si combinano con la stessa massa dell'altro stanno tra loro in un rapporto espresso da numeri interi e generalmente piccoli.

composto I



composto II



	Massa carbonio	Massa ossigeno
composto I	1,00 g	1,33 g
composto II	1,00 g	2,66 g

I valori riportati in tabella confermano la legge di Dalton e indicano che se nel composto **I** con un atomo di carbonio si lega un atomo di ossigeno, allora nel composto **II** con un atomo di carbonio si legano due atomi di ossigeno.

L'acqua e l'acqua ossigenata sono un altro esempio di composti binari formati dagli stessi elementi: idrogeno e ossigeno. Anche in questo caso, i rapporti di combinazione (mO/mH) sono uno il doppio dell'altro (7,9 per l'acqua e 15,8 per l'acqua ossigenata) e infatti nell'acqua ossigenata gli atomi di ossigeno che si combinano con lo stesso numero di atomi di idrogeno sono il doppio.





Bilanciamento delle equazioni chimiche



Un'equazione chimica è bilanciata quando il numero degli atomi di ciascun elemento è uguale da entrambi i lati dell'equazione. L'equazione chimica (5.1) non è bilanciata, cioè il numero di atomi di idrogeno e di ossigeno presenti ai due lati dell'equazione non è uguale.



Per bilanciare un'equazione chimica, si utilizzano dei coefficienti numerici che vengono posti davanti alle formule dei composti che partecipano alla reazione. Questi coefficienti indicano quanti atomi o molecole occorrono per quella reazione chimica.

Nella reazione $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$, vi sono due atomi di idrogeno ad entrambi i lati dell'equazione, ma a sinistra vi è un atomo di ossigeno e a destra due. Per avere quindi due atomi di ossigeno a sinistra dell'equazione (cioè per bilanciare i due atomi di ossigeno a destra), si pone 2 davanti alla formula dell'acqua:



Ora però vi sono quattro atomi di idrogeno a sinistra dell'equazione e due a destra. Per bilanciare gli atomi di idrogeno a destra dell'equazione si pone 2 davanti alla formula dell'idrogeno. L'equazione bilanciata è:



REAZIONI DI EQUILIBRIO

In alcune reazioni chimiche accade che i prodotti della reazione reagiscono tra loro per riformare i reagenti:



queste reazioni sono definite reazioni reversibili.

•Esse sono rappresentate da una doppia freccia \rightleftharpoons che sta ad indicare che la reazione può procedere in entrambe le direzioni. Si consideri la reazione tra idrogeno e azoto. Ad una certa temperatura e in presenza di un catalizzatore, si forma ammoniaca, NH_3 . Man mano che si forma, essa si decompone di nuovo in N_2 e H_2 secondo la reazione:



- Quando la velocità di formazione dell'ammoniaca diventa uguale alla sua velocità di decomposizione, si raggiunge l'equilibrio.
- Questo non significa che la reazione si arresta, ma che la velocità della reazione diretta e quella della reazione inversa sono uguali e rimangono costanti.

Un equilibrio chimico si definisce come uno stato dinamico in cui la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa.



Due esempi di reazioni di equilibrio che avvengono nel nostro organismo sono:



Legge di azione di massa



La legge di azione di massa afferma che la velocità della reazione v è proporzionale alla concentrazione dei reagenti. L'espressione della velocità della reazione diretta può essere indicata dalla relazione

$$v = k_1[A][B]$$

dove k_1 è una costante di proporzionalità e le parentesi [] indicano le concentrazioni espresse in moli/litro.

Analogamente, la velocità della reazione inversa sarà

$$v_i = k_2 [C][D],$$

dove k_2 è un'altra costante di proporzionalità. Quando si raggiunge l'equilibrio, la velocità della reazione diretta v sarà uguale alla velocità della reazione inversa v_i , quindi:

$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

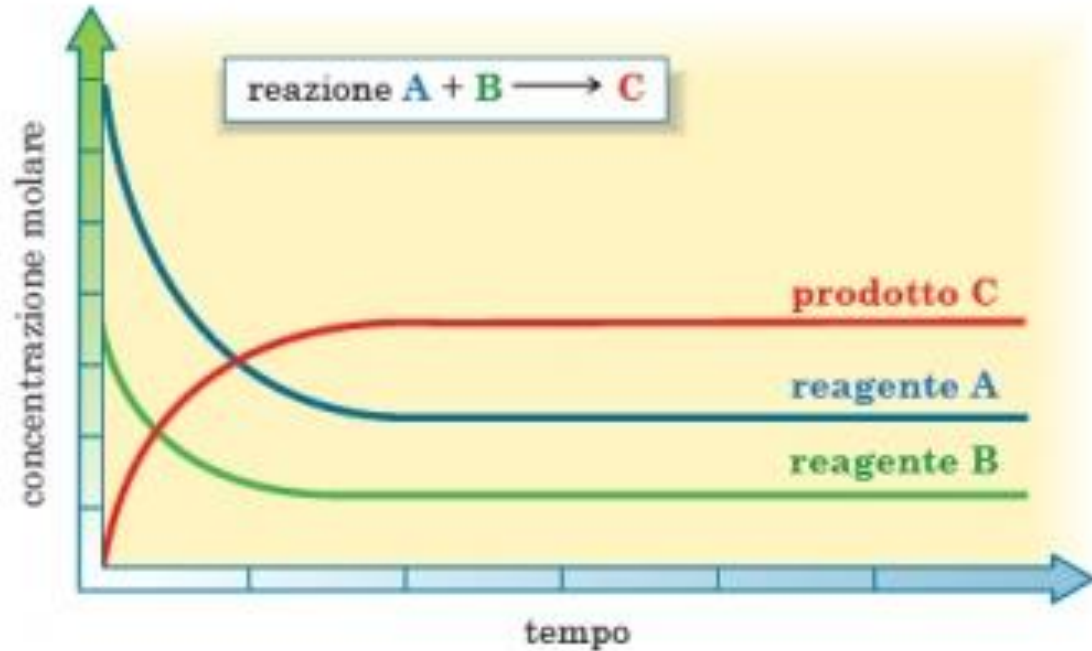
$$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K_{eq}$$

Costante di equilibrio

dove K_{eq} è la costante di equilibrio (il rapporto tra due costanti, k_1 e k_2 , è anch'esso una costante).



REAZIONI REVERSIBILI

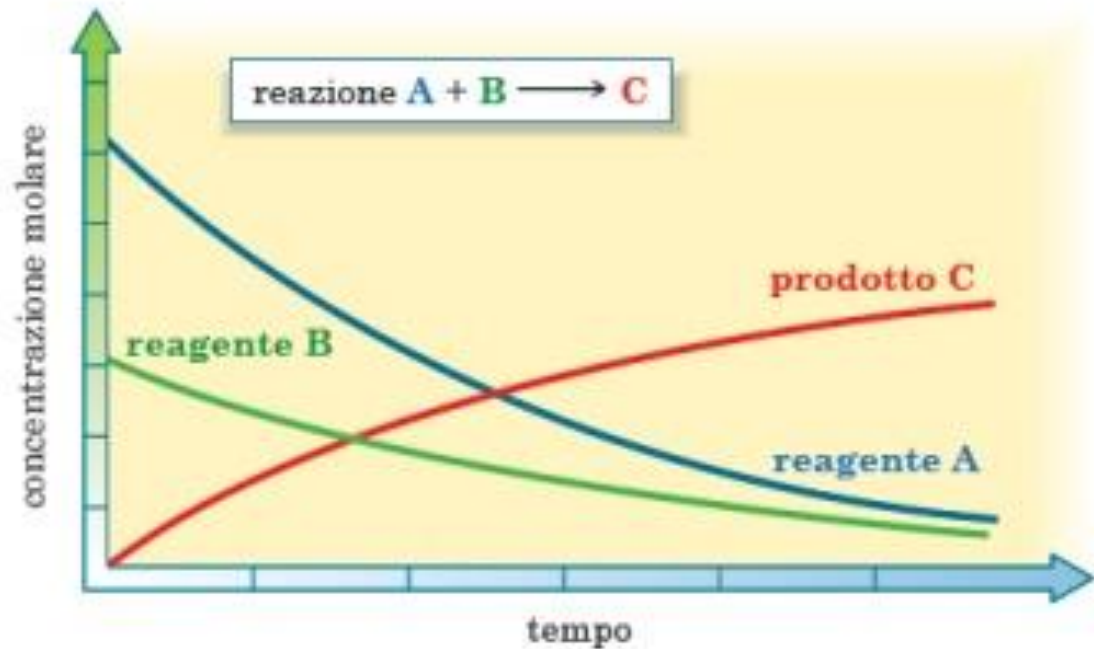


Reazioni reversibili

Le reazioni reversibili sono reazioni in cui le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti variano nel tempo fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui restano costanti.



REAZIONI IRREVERSIBILI



Reazioni irreversibili:

Le reazioni irreversibili sono reazioni in cui le concentrazioni dei reagenti diminuiscono nel tempo fino a diventare praticamente trascurabili.



ENERGIA DI ATTIVAZIONE E VELOCITÀ DI UNA REAZIONE

- Alcune reazioni procedono a bassa velocità. Ad esempio, il ferro forma la ruggine molto lentamente e il legno richiede anni per degradarsi. D'altra parte, vi sono reazioni che procedono più velocemente, come la combustione del carbone o il deterioramento degli alimenti (ad esempio il pesce o il latte lasciati a temperatura ambiente). Altre reazioni non solo sono velocissime, ma avvengono istantaneamente, come ad esempio l'esplosione della dinamite.

- **Affinché una reazione possa avvenire, occorre che le molecole dei reagenti si urtino con sufficiente energia per vincere le forze di repulsione tra le nuvole elettroniche.**



ENERGIA DI ATTIVAZIONE

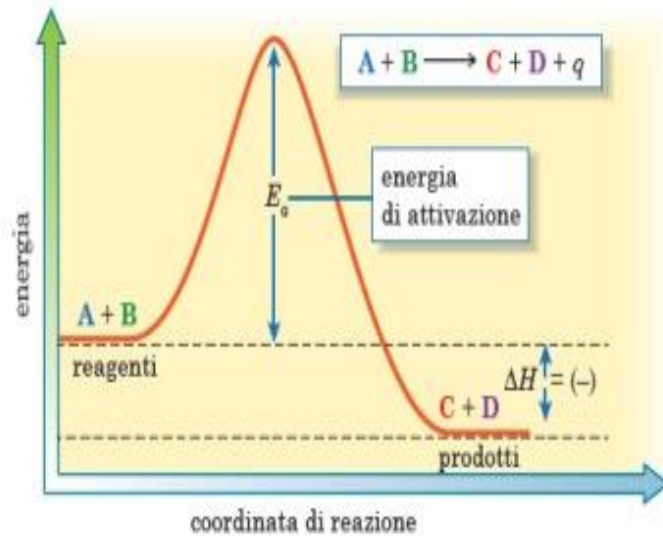


FIGURA 5.3
Energia di attivazione. La reazione rappresentata è esotermica, ovvero libera calore ($E_{\text{prodotti}} < E_{\text{reagenti}}$).

- La minima energia richiesta per produrre urti efficaci tra le molecole dei reagenti è definita **energia di attivazione**





▪ **La velocità di una reazione chimica dipende da diversi fattori:**

- (1) la natura dei reagenti,
- (2) la temperatura,
- (3) la concentrazione dei reagenti,
- (4) la presenza di un catalizzatore,
- (5) la superficie di contatto
- (6) il corretto orientamento nello spazio delle molecole dei reagenti durante l'urto.



PRINCIPALI FATTORI CHE INFLUENZANO LE REAZIONI CHIMICHE ALL'EQUILIBRIO



Principio di Le Châtelier



Il principio di Le Châtelier afferma che quando si modifica una reazione chimica in condizione di equilibrio, l'equilibrio si sposterà nella direzione opposta alla causa che lo ha modificato. Se pertanto viene modificato l'equilibrio di una reazione chimica, ad esempio variando la concentrazione di uno dei reagenti o la temperatura, è possibile predire come l'equilibrio reagirà alla modificazione apportata.

Effetto della concentrazione

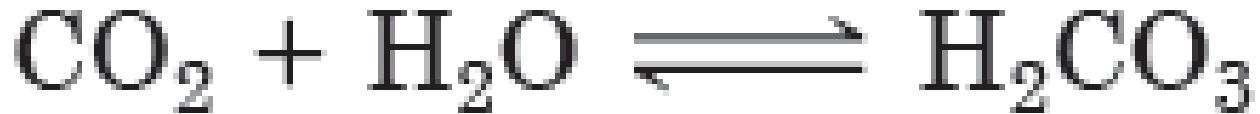


Se aumenta la concentrazione di uno dei reagenti, aumenta anche il numero delle collisioni tra le molecole dei reagenti e, quindi, la velocità della reazione diretta rispetto a quella della reazione inversa, per cui il sistema perde la sua condizione di equilibrio. Man mano che la reazione procede, la velocità della reazione diretta tenderà a diminuire, mentre quella della reazione inversa tenderà ad aumentare, fino a quando non viene ristabilito l'equilibrio.



Sempre in base al principio di Le Châtelier, la rimozione di un prodotto (o dei prodotti) dovrebbe spostare l'equilibrio verso destra.

Si consideri la reazione:



L'anidride carbonica è un prodotto di scarto delle nostre cellule e quando viene immessa nel sangue viene trasformata in acido carbonico. Man mano che la sua concentrazione nel sangue aumenta, in base al principio di Le Châtelier, l'equilibrio si sposta verso destra e aumenta la concentrazione di acido carbonico (di conseguenza diminuisce il pH). Sempre in base al principio di Le Châtelier, nei polmoni, dove la CO₂ viene eliminata, l'equilibrio si sposta invece verso sinistra, abbassando in questo caso la concentrazione di acido carbonico.



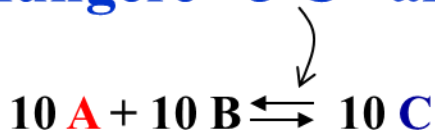
- **Modificazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto**

Consideriamo la generica reazione : $A + B \rightarrow C$

partendo con 20A e 20B si perviene all'equilibrio: $10 A + 10 B \rightleftharpoons 10 C$

$$K = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{[10]}{[10][10]} = 0.1$$

- **Immaginiamo di aggiungere 5 C alla miscela in equilibrio**



- **Quello che accade è che delle 5 moli di C, 2 vengono convertite in 2 A e 2B generando il nuovo equilibrio:**



Il trasporto dell'ossigeno da parte dell'emoglobina è un esempio di adattamento continuo dell'equilibrio alle differenti condizioni tissutali

- **Nei polmoni vi è abbondanza di ossigeno quindi:**



L'equilibrio è spostato a destra e l'ossigeno è legato all'emoglobina

- **Poi, il sangue raggiunge le cellule, dove vi è carenza di ossigeno:**



L'equilibrio si sposta a sinistra, e l'ossigeno viene rilasciato dall'ossiemoglobina



Effetto della temperatura

La velocità di una reazione aumenta all'aumentare della temperatura in quanto, a temperatura più elevata, le molecole di reagente hanno una velocità maggiore e, quindi, possono collidere tra loro più frequentemente.

Si consideri la reazione di equilibrio:



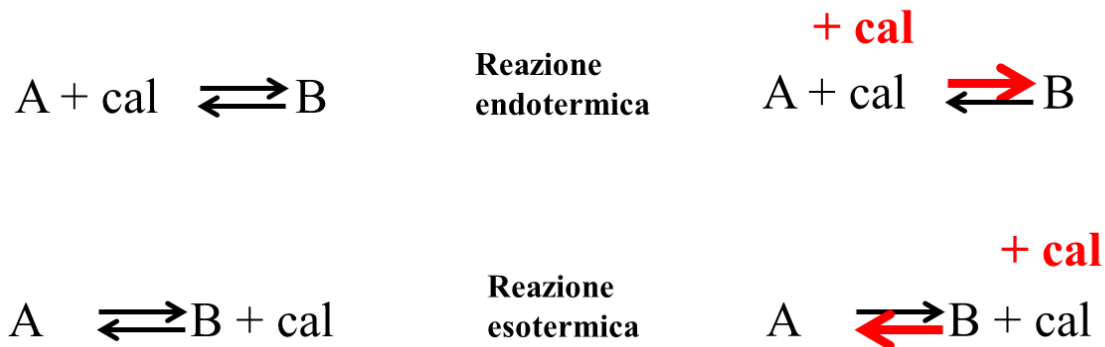
- In questa reazione si può avere produzione o assorbimento di calore a seconda che la reazione proceda verso destra o verso sinistra.
- Se si aumenta la temperatura, il sistema tende ad andare nella direzione opposta, favorendo la reazione nella quale si ha assorbimento di calore, quindi l'equilibrio si sposta verso sinistra.
- Se la temperatura diminuisce, l'equilibrio si sposta verso destra. Si osserva che una variazione della temperatura modifica il valore della costante di equilibrio della reazione.



Dipendenza dell'equilibrio dalla temperatura

- Se la reazione è **endotermica** un aumento della temperatura sposta a destra (verso i prodotti) l'equilibrio e la K_{eq} aumenta.
- Se una reazione è **esotermica** un aumento della temperatura sposta a sinistra (verso i reagenti) l'equilibrio e la K_{eq} diminuisce.

Tale comportamento comune alla maggior parte delle reazioni può essere spiegato immaginando il calore come una reagente.



Effetto di un catalizzatore



- L'aggiunta di un catalizzatore ad una reazione chimica porta ad un aumento sia della velocità della reazione diretta sia di quella della reazione inversa.
- Una reazione che avviene in presenza di un catalizzatore raggiunge l'equilibrio più velocemente rispetto alla reazione non catalizzata.
- Il catalizzatore, quindi, non ha alcun effetto sulla costante di equilibrio della reazione.

- ✓ **Una qualunque sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica senza subire modificazioni chimiche è definita catalizzatore.**
- ✓ **I catalizzatori aumentano la velocità di una reazione chimica in quanto ne abbassano l'energia di attivazione**



REAZIONI CHIMICHE	A - Senza variazione dei numeri di ossidazione
	- reazioni di neutralizzazione (acido-base)
	- reazioni di spostamento
	B - Con variazione dei numeri di ossidazione
	- reazioni di ossido-riduzione

REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

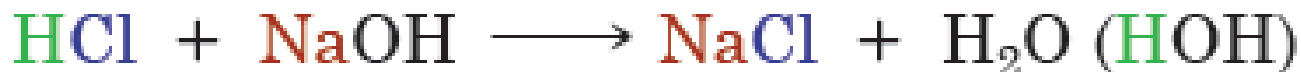
- Tutte le sostanze elementari hanno un numero di ossidazione (n.o.) = 0
- Tutti gli ioni monoatomici (K^+ , Cl^- , S^{2-} , Fe^{3+} , O^{2-} ecc) hanno n.o. uguale alla carica dello ione



Numero di ossidazione

Il termine numero di ossidazione, riferito ad un atomo legato ad altri uguali o diversi in un composto, indica il numero positivo, negativo o nullo delle cariche che l'atomo assume se le coppie di elettroni di legame vengono assegnate formalmente all'atomo più elettronegativo.

I seguenti sono esempi di reazioni senza processi di ossido-riduzione:



- Nelle reazioni con variazione dei numeri di ossidazione (reazioni di ossido-riduzione o redox), oltre alla rottura e alla formazione di nuovi legami chimici, si ha uno spostamento di elettroni da un atomo ad un altro.

Ad esempio, nella reazione:

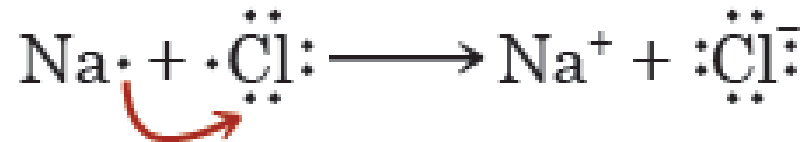


il ferro si ossida cedendo elettroni, mentre l'idrogeno si riduce acquistando elettroni.



Ossidazione

L'ossidazione può essere definita come “perdita di elettroni”. Si consideri la seguente reazione, in cui la configurazione elettronica esterna dei reagenti e dei prodotti è rappresentata mediante punti.



L'atomo di sodio ha un elettrone nello strato più esterno. Quando il sodio perde questo elettrone, forma lo ione sodio con carica +1. La perdita dell'elettrone da parte del sodio è definita ossidazione, pertanto l'atomo di sodio si ossida.



Una seconda definizione di ossidazione è quella di un **“aumento del numero di ossidazione”**. Ad esempio, si consideri la seguente reazione:



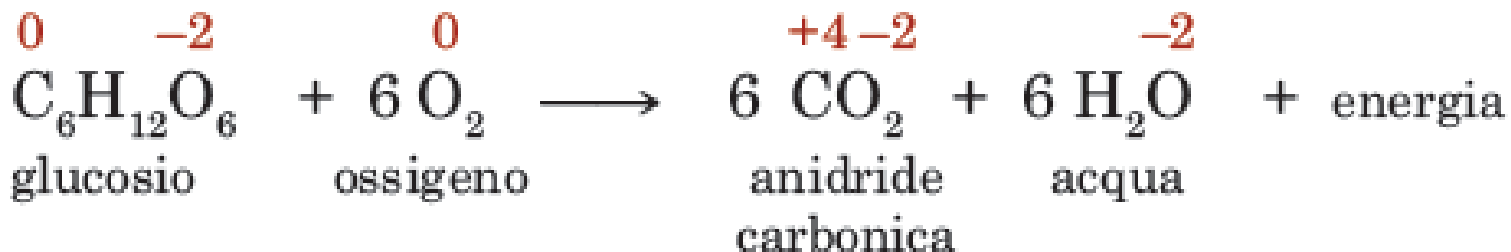
Un elemento allo stato elementare ha numero di ossidazione zero. Il numero di ossidazione del sodio è zero nel sodio metallico e +1 nel cloruro di sodio. Analogamente, il cloro ha numero di ossidazione zero nella molecola di cloro e -1 nel cloruro di sodio. Pertanto, la reazione può anche essere scritta come segue:



dove i valori numerici riportati al di sopra dei simboli degli elementi indicano i loro corrispondenti numeri di ossidazione. Il numero di ossidazione del sodio è aumentato da 0 a +1, pertanto il sodio si è ossidato.



Le nostre cellule “bruciano” glucosio producendo anidride carbonica, acqua ed energia:



Il numero di ossidazione medio degli atomi di carbonio nel glucosio è zero, mentre il numero di ossidazione del carbonio nella CO_2 è +4. Il carbonio ha, quindi, subito un aumento del suo numero di ossidazione, ovvero si è ossidato; ciò equivale a dire che il glucosio si è ossidato.



Riduzione

- La riduzione è l'opposto dell'ossidazione. Infatti, la riduzione è definita come un acquisto di elettroni e, quindi, si riflette in una diminuzione del numero di ossidazione.
- Una reazione di ossidazione non può mai avvenire senza una contemporanea reazione di riduzione. Se una sostanza si ossida, gli elettroni ceduti devono essere acquistati da un'altra sostanza, che si riduce, in quanto non possono esistere elettroni allo stato libero per lungo tempo.

Nella reazione del sodio con il cloro:



il sodio aumenta il suo numero di ossidazione da zero a +1, quindi si ossida. Allo stesso tempo, il cloro, acquistando l'elettrone del sodio, diminuisce il suo numero di ossidazione da zero a -1, quindi si riduce. Il cloro ha sette elettroni nello strato più esterno; nella reazione esso acquista un elettrone per formare uno ione con carica -1. Questo acquisto di elettroni è definito riduzione.



Nella reazione:



il glucosio si ossida in quanto il numero di ossidazione degli atomi di carbonio in esso contenuti passa da zero a +4. Allo stesso tempo, quello dell'ossigeno passa da zero a -2. Pertanto, l'ossigeno si riduce.



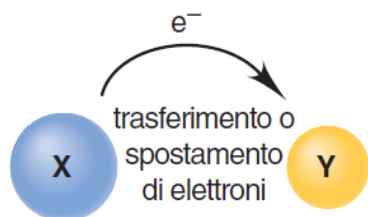
REAZIONE DI OSSIDO-RIDUZIONE	OSSIDAZIONE (<i>cessione di elettroni</i>)	
	Fe	→ Fe ⁺⁺ + 2 e ⁻
	Forma ridotta	Forma ossidata
	Riducente	Ossidante
	RIDUZIONE (<i>acquisto di elettroni</i>)	
	2 H ⁺ + 2 e ⁻	→ H ₂
	Forma ossidata	Forma ridotta
	Ossidante	Riducente



Autori vari

Elementi di chimica e biochimica

Edises Edizioni



X cede uno o più elettroni

X viene ossidato

X è l'agente riducente

X aumenta il suo numero di ossidazione

Y acquista uno o più elettroni

Y viene ridotto

Y è l'agente ossidante

Y diminuisce il suo numero di ossidazione

SOMMARIO TERMINOLOGIA DELLE REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE (REDOX)



Regole per assegnare i numeri di ossidazione agli elementi nei composti

□ Nei loro composti, i metalli hanno numeri di ossidazione positivi che corrispondono alla carica del metallo nel composto.

I metalli alcalini (gruppo 1A) sempre +1;

I metalli alcalino terrosi (gruppo 2A) sempre +2.

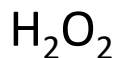
□ Il fluoro (F), che è l'elemento più elettronegativo della tavola periodica, ha sempre numero di ossidazione - 1

□ L'ossigeno ha numero di ossidazione -2 nella stragrande maggioranza dei composti.

Fanno eccezione: i perossidi (dove il numero di ossidazione è -1) e

i composti in cui O è combinato con F (es. OF₂ dove vale +2, dato che F è -1)

+1 -1

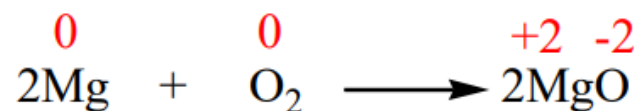


perossido di idrogeno (acqua ossigenata)₃



REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE (O REDOX)

Almeno due elementi che si trovano tra i reagenti cambiano il loro stato di ossidazione nel passare a prodotti => **TRASFERIMENTO DI ELETTRONI!**



Mg passa da 0 a +2 → perde due elettroni.

Ogni O passa da 0 a -2 → ogni O acquista due elettroni

L'elemento che **perde elettroni si ossida.**
L'elemento che **acquista elettroni si riduce.**

L'elemento che si ossida è un agente **RIDUCENTE.**
L'elemento che si riduce è un agente **OSSIDANTE.**

Il numero di elettroni ceduti da una specie in una reazione redox DEVE essere uguale al numero di elettroni acquistati dall'altra specie

Mg passa da 0 a +2 → perde due elettroni. Ha subito ossidazione. È l'agente riducente
Ogni O passa da 0 a -2 → ogni O acquista due elettroni, subendo riduzione. O₂ è l'agente ossidante

Regole per specifici atomi o gruppi della tavola periodica

1. Per il Gruppo 1A(1): numero di ossidazione = +1 in tutti i composti
2. Per il gruppo 2A(2): numero di ossidazione = +2 in tutti i composti
3. Per l'idrogeno: numero di ossidazione = +1 in combinazione con non metalli
numero di ossidazione = -1 in combinazione con metalli e boro
4. Per il fluoro: numero di ossidazione = -1 in tutti i composti
5. Per l'ossigeno: numero di ossidazione = -1 nei perossidi
numero di ossidazione = -2 in tutti gli altri composti (eccettuato F)
6. Per il gruppo 7A(17): numero di ossidazione = -1 in combinazione con metalli, non metalli (eccettuato O) e altri alogeni in posizione inferiore nel gruppo

Tavola Periodica degli Elementi

■ Metalli alcalini ■ Attinici C Solidi
■ Metalli alcalino terrosi ■ Metalli del blocco p Br Liquidi
■ Metalli del blocco d ■ Nonmetalli H Gas
■ Lantanidi ■ Gas nobili Tc Artificiali

Le masse atomiche tra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.

1959 il sotto gruppo III
 numeri 1-10 è stato adottato
 nel 1984 dalla International
 Union of Pure and Applied
 Chemistry (IUPAC). I nomi
 degli elementi 110-118 sono
 gli equivalenti IUPAC di quei
 nomi.

CONCETTI CHIAVE

- Nella rappresentazione di una reazione, le sostanze di partenza, dette reagenti, subiscono una ridistribuzione degli atomi o degli ioni, trasformandosi in sostanze di diversa natura, dette prodotti, con rottura e formazione di legami chimici e con variazioni di energia.
- La **legge di azione di massa** afferma che la velocità di una reazione è proporzionale alla concentrazione dei reagenti.
- Nelle **reazioni reversibili**, le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti variano nel tempo fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui restano costanti.
- Nelle **reazioni irreversibili**, le concentrazioni dei reagenti diminuiscono nel tempo fino a diventare praticamente trascurabili.
- Un **equilibrio chimico** si definisce come uno stato dinamico in cui la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa.
- Il **principio di Le Châtelier** afferma che, quando si modifica una reazione chimica in condizione di equilibrio, l'equilibrio si sposterà nella direzione opposta alla causa che lo ha modificato.



- Quando si modifica una reazione chimica, variando le concentrazioni dei reagenti o dei prodotti in condizioni di equilibrio, il sistema reagisce in modo da annullare le variazioni e ripristinare l'equilibrio.
- Una **variazione della temperatura** modifica il valore della costante di equilibrio di una reazione: se si aumenta la temperatura il sistema tende ad andare nella direzione nella quale si ha assorbimento di energia, mentre se si diminuisce la temperatura il sistema tende ad andare nella direzione nella quale si ha emissione di energia.
- L'aggiunta di un **catalizzatore** ad una reazione chimica aumenta sia la velocità della reazione diretta sia la velocità della reazione inversa poiché abbassa l'energia di attivazione (E_a), permettendo di raggiungere l'equilibrio più rapidamente senza modificare la costante di equilibrio.
- Le reazioni chimiche possono avvenire senza variazione dei numeri di ossidazione (reazioni acido-base e reazioni di spostamento) o con variazione dei numeri di ossidazione (reazioni di ossido-riduzione). Nelle reazioni redox, oltre alla rottura e alla formazione di nuovi legami chimici, si ha uno spostamento di elettroni da un atomo ad un altro.

