

26. OSSIDAZIONE E RIDUZIONE

26.1. Ossidazione

D. L'ossidazione è una reazione chimica in cui il numero di ossidazione di un elemento aumenta.

Esempi di ossidazioni. a) Il ferro, Fe, passa in soluzione come ione ferro(II), Fe^{2+} .
b) Lo ione ferro(II), Fe^{2+} , diventa ione ferro(III), Fe^{3+} .
c) Lo ione solfuro, S^{2-} , diventa un atomo di zolfo, S.
d) Lo ione cromo, Cr^{3+} , diventa ione cromato, CrO_4^{2-} (in cui il numero di ossidazione del cromo è + 6).
e) L'ammoniaca, NH_3 , diventa ossido di azoto, NO (il numero di ossidazione dell'azoto aumenta da - 3 a + 2).

Risponda ai QSM. 1) Quando l'anione cloruro diventa cloro: a) Avviene una ossidazione. b) Non avviene una ossidazione.
2) Quando lo ione cromato CrO_4^{2-} diventa ione dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: a) Avviene una ossidazione. b) Non avviene una ossidazione.
3) Nella reazione $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$: a) Avviene una ossidazione. b) Non si verifica ossidazione.

R. 1) La risposta è a) perché il numero di ossidazione del cloro sale da - 1 a 0.
2) La risposta è b) perché il numero di ossidazione del cromo (+6) non varia.
3) La risposta è a) perché il numero di ossidazione del rame sale a 0 a +2.

26.2. Riduzione

D. La *riduzione* è una reazione chimica in cui il numero di ossidazione di un elemento diminuisce.

➔ *Esempi di riduzioni.* a) Lo ione stagno(IV), Sn^{4+} , diventa ione stagno(II), Sn^{2+} .
b) L'acido nitrico, HNO_3 , sviluppa ossido di azoto, NO (il numero di ossidazione dell'azoto diminuisce da + 5 a + 2).

Risponda ai QSM. 1) Quando una molecola di cloro, Cl_2 , diventa ione cloruro, Cl^- : a) Avviene una riduzione. b) Avviene una ossidazione.
2) Quando lo ione permanganato, MnO_4^- , diventa ione manganese, Mn^{2+} : a) Avviene una ossidazione. b) Avviene una riduzione.

- 3) Quando l'alluminio reagisce con lo zolfo secondo la reazione $2\text{Al} + 3\text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$: a) Avviene una ossidazione. b) Avviene una riduzione. c) Avvengono una ossidazione e una riduzione. d) Non avvengono nè ossidazione nè riduzione.
- 4) Indichi in quali delle seguenti reazioni avvengono ossidazioni e riduzioni:
- a) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$.
- b) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$.
- c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.
- d) $2\text{CuI}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{I}_2$.
- e) $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$.
- f) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

- R.** 1) La risposta è a) perché il numero di ossidazione del cloro scende da 0 a -1.
- 2) La risposta è b) perché il numero di ossidazione del manganese passa da +7 a +2.
- 3) La risposta è c) perché il numero di ossidazione dell'alluminio sale da 0 a +3 e quello dello zolfo scende da 0 a -2.
- 4) a) Sì. b) No. c) No. d) Sì. e) No. f) No.

26.3. Ossidanti e riducenti

D. Un *ossidante* (ox) è una sostanza capace di *acquistare* elettroni da un riducente.

Un *riducente* (red) è una sostanza capace di *cedere* elettroni ad un ossidante.

Le ricordo che l'atomo di un elemento, quando acquista elettroni, diventa un anione mentre quando cede elettroni diventa un catione.

Attenzione, quindi: i *segni negativi* in apice nella formula dell'anione indicano la presenza di elettroni *in più* di quelli posseduti dall'atomo neutro; i *segni positivi* elettroni *in meno*. Un po' come quando fu indetto il referendum abrogativo sul divorzio: chi era per il divorzio doveva votare NO e chi era contro votare SI.

- Esempi di ossidanti.* a) Un atomo di zolfo, S, è un ossidante quando, acquistando due elettroni, diventa ione solfuro, S^{2-} .
- b) Lo ione ferro(III), Fe^{3+} , è un ossidante quando, acquistando un elettrone, diventa ione ferro(II), Fe^{2+} .
- c) Lo ione ferro(II), Fe^{2+} , è un ossidante quando, acquistando due elettroni, diventa un atomo di ferro, Fe.

d) L'anione complesso esacianoferrato(III), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ è un ossidante quando, acquistando un elettrone, diventa anioneione esacianoferrato(II), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Esempi di riducenti. a) Lo ione solfuro, S^{2-} , è un riducente quando, cedendo due elettroni, diventa un atomo di zolfo, S.

b) Un atomo di ferro, Fe, è un riducente quando, cedendo due elettroni, diventa ione ferro(II), Fe^{2+} .

c) Lo ione ferro(II), Fe^{2+} , è un riducente quando, cedendo un elettrone, diventa ione ferro(III), Fe^{3+} .

D. Risponda ai QSM. 1) Quando da una molecola di cloro, Cl_2 , si formano due ioni cloruro, Cl^- : a) Il cloro acquista due elettroni agendo da ossidante.

b) Il cloro cede due elettroni agendo da riducente. c) Il cloro acquista due elettroni agendo da riducente. d) Il cloro cede due elettroni agendo da ossidante.

2). Quando uno ione alluminio, Al^{3+} , diventa un atomo di alluminio, Al: a) Lo ione alluminio cede tre elettroni agendo da ossidante. b) Lo ione alluminio acquista tre elettroni agendo da riducente. c) Lo ione alluminio cede tre elettroni agendo da riducente. d) Lo ione alluminio acquista tre elettroni agendo da ossidante.

3) Nella reazione $2\text{Al} + 3\text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$: a) L'alluminio agisce da ossidante. b) L'alluminio agisce da riducente.

R. 1). La risposta è a) perché $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$.

2) La risposta è c) perché $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$.

3) La risposta è b) perché $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$.

D. Quando un ossidante ossida acquistando elettroni, *si riduce*.
Quando un riducente riduce cedendo elettroni, *si ossida*.

Esempi. a) In una reazione uno ione bromuro, Br^- , diventa un atomo di bromo, Br. Lo ione bromuro cede un elettrone, agisce da riducente e si ossida.

b) In una reazione uno ione zinco Zn^{2+} diventa un atomo di zinco, Zn. Lo ione zinco acquista due elettroni, agisce da ossidante e si riduce.

Risponda ai QSM. 1) In una reazione, da una molecola di iodio, I_2 , si formano due ioni ioduro, I^- : a) Lo iodio acquista due elettroni, agisce da ossidante e si riduce. b) Lo iodio cede due elettroni, agisce da riducente e si ossida.

2) Lo ione titanio(III), Ti^{3+} , in una reazione, diventa ione titanio(IV), Ti^{4+} : a) Lo ione titanio(III) cede un elettrone, agisce da riducente e si ossida. b) Lo ione titanio(III) acquista un elettrone, agisce da ossidante e si riduce.

3) Nella reazione $2\text{Al} + 3\text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$: a) Lo zolfo si ossida. b) Lo zolfo si riduce.

R. 1) La risposta è a). 2) La risposta è a). 3) La risposta è b).

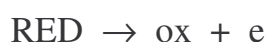
D. Ricordo che i miei studenti, a questo punto, incontravano alcune difficoltà «linguistiche». Per superarle facevo questo esempio:

Un macellaio macella? Sì, fa il suo mestiere come un ossidante ossida e un riducente riduce.

Un macellaio *si* macella? No, come un ossidante non *si* ossida e un riducente non *si* riduce.

26.4. Semireazioni redox

D. Per indicare quando un riducente RED cede elettroni si scrive la semireazione redox

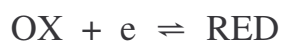


Per indicare quando un ossidante OX acquista elettroni si scrive la semireazione redox



Per il momento, non ci interessano a chi il riducente cede elettroni e da chi l'ossidante li riceve. Leggiamo le semireazioni soprascritte in senso contrario: si nota subito che, quando alla sinistra della freccia vi è un ossidante, alla destra vi è un riducente, e viceversa.

L'ossidante e il riducente di una semireazione di ossidazione o di riduzione costituiscono una *coppia redox*

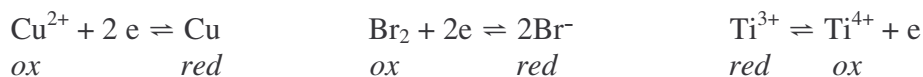


Ogni coppia è caratterizzata da un *potenziale normale redox* (torneremo sull'argomento) i cui valori, positivi o negativi, espressi in volt, sono stati misurati per confronto con la *coppia redox standard*



a cui si attribuito per convenzione potenziale redox normale uguale a zero (tabb. 26/1, 26/2, 26/3).

Esempi di coppie redox:



Nelle seguenti reazioni redox, disponga gli elettroni nella posizione giusta a sinistra o a destra della doppia freccia: a) $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$; b) $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$; c) $2\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; d) $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$.



Tab. 26/1. Potenziali redox normali di alcune coppie catione/metallo.

V	
+ 1,42	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$
+ 1,20	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$
+ 0,92	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$
+ 0,85	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$
+ 0,80	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$
+ 0,52	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$
+ 0,35	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$
+ 0,29	$\text{Ge}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ge}$
0,00	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$
- 0,02	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$
- 0,13	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$
- 0,14	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$
- 0,23	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$
- 0,28	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$
- 0,34	$\text{In}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{In}$
- 0,34	$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$
- 0,40	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$
- 0,41	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$
- 0,74	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$
- 0,76	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$
- 0,91	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$
- 1,03	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$
- 1,63	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$
- 1,71	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$

- 1,80	$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U$
- 1,97	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$
- 2,12	$Sc^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sc$
- 2,36	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$
- 2,48	$Ce^{+} + e \rightleftharpoons Ce$
- 2,52	$La^{3+} + 3e \rightleftharpoons La$
- 2,71	$Na^{+} + e \rightleftharpoons Na$
- 2,87	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$
- 2,89	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$
- 2,90	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$
- 2,92	$Cs^{+} + e \rightleftharpoons Cs$
- 2,92	$Rb^{+} + e \rightleftharpoons Rb$
- 2,92	$K^{+} + e \rightleftharpoons K$
- 3,04	$Li^{+} + e \rightleftharpoons Li$

Tab. 26/2. Potenziali redox normali di alcune coppie in soluzione acida.

V	
+ 2,87	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^{-}$
+ 2,07	$O_3 + 2e + 2H^{+} \rightleftharpoons O_2 + H_2O$
+ 2,0	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
+ 1,77	$H_2O_2 + 2e + 2H^{+} \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1,67	$MnO_4^{-} + 3e + 4H^{+} \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$
+ 1,49	$MnO_4^{-} + 5e + 8H^{+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
+ 1,46	$PbO_2 + 2e + 4H^{+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$
+ 1,44	$BrO_3^{-} + 6e + 6H^{+} \rightleftharpoons Br^{-} + 3H_2O$
+ 1,36	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^{-}$
+ 1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^{+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
+ 1,23	$O_2 + 4e + 4H^{+} \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1,2	$MnO_2 + 2e + 4H^{+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
+ 1,06	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^{-}$
+ 0,96	$NO_3^{-} + 3e + 4H^{+} \rightleftharpoons NO + 2H_2O$
+ 0,94	$NO_3^{-} + 2e + 3H^{+} \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$
+ 0,77	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$
+ 0,69	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$
+ 0,68	$O_2 + 2e + 2H^{+} \rightleftharpoons H_2O_2$
+ 0,53	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^{-}$
+ 0,20	$SO_4^{2-} + 2e + 4H^{+} \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$
+ 0,16	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$
+ 0,15	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$
+ 0,14	$S + 2e + 2H^{+} \rightleftharpoons H_2S$
+ 0,06	$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$
- 0,41	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$
- 0,49	$2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}$

Tab. 26/3. Potenziali redox normali di alcune coppie in soluzione basica.

V	
+ 1,24	$O_3 + 2e + H_2O \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$
+ 0,90	$ClO^- + 2e + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$
+ 0,58	$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$
+ 0,56	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$
+ 0,40	$O_2 + 4e + H_2O \rightleftharpoons 4OH^-$
- 0,12	$CrO_4^{2-} + 3e + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$
- 0,51	$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$
- 0,92	$SO_4^{2-} + 2e + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$

26.5. Forza redox

D. Un ossidante e un riducente sono *forti* quando posseggono grande tendenza rispettivamente ad acquistare o cedere elettroni; sono *deboli* nel caso contrario.

Per convenzione, i Manuali riportano le coppie redox con l'ossidante a sinistra e il riducente a destra della freccia. Sempre per convenzione, le coppie sono elencate in ordine decrescente di forza ossidante, quindi in ordine crescente di forza riducente.

In una coppia redox, quando OX è forte, RED è debole, e viceversa.

Esempio. a) Nella tab. 26/2. la prima posizione della coppia $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$ informa che il fluoro è il più forte degli ossidanti elencati, avendo grandissima tendenza ad acquistare elettroni diventando ione fluoruro, riducente debolissimo.

b) Nella tab. 26/1. l'ultima posizione della coppia $Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ informa che il litio è il più forte riducente tra i metalli elencati, avendo grandissima tendenza a cedere un elettrone diventando ione litio, ossidante debolissimo.

Risponda: Il potenziale redox della coppia Fe^{2+} / Fe è: a) + 0,409 V. b) - 0,409.

R. 1) La risposta è b).

D. Si è mai chiesto perché, in natura, in natura, è più frequente trovare l'oro allo stato libero piuttosto che sotto forma di composti? Perché il potenziale redox della coppia Au^+/Au è alto, + 1,68 V; l'oro è un debolissimo riducente e ha pochissima tendenza a cedere elettroni diventando ione oro.

Ora mi dica: in natura, è più frequente trovare dei fluoruri piuttosto che fluoro elementare?

R. E' più frequente trovare dei fluoruri perchè il potenziale redox della coppia $F_2/2F^-$ è alto, + 2,87 V; il fluoro è un forte ossidante e possiede una grande tendenza a cedere elettroni diventando ione fluoruro.

D. L'ossigeno è un forte ossidante? Troverà la risposta nelle tabb. 26/2 e 26/3.

R. No. Il potenziale redox della coppia O_2/H_2O è + 1,2 V in soluzione acida e + 0,4 V in soluzione basica. Sono ossidanti molto più forti dell'ossigeno l'ozono, il perossido di idrogeno, lo ione permanganato e altri.

Perchè l'alluminio resiste meglio del ferro alla corrosione atmosferica?

D. Noto che ha consultato la tab. 26/1. Il potenziale redox della coppia Al^{3+}/Al (- 1,71 V) è molto più basso di quello della coppia Fe^{2+}/Fe (- 0,41 V), quindi l'alluminio è più ossidabile del ferro. Eppure, l'alluminio resiste meglio del ferro alla corrosione perchè si ricopre spontaneamente di un leggero strato compatto di ossido, poco poroso, che protegge il metallo sottostante. Il fenomeno, detto passivazione, non si verifica per la ruggine del ferro.

26.6. Ossidoriduzione: un gioco di coppie

D. L'ossidoriduzione è' una reazione *di trasferimento di elettroni* da un riducente *RED* ad un ossidante *OX*, con formazione di un altro riducente *red* e di un altro ossidante *ox*.

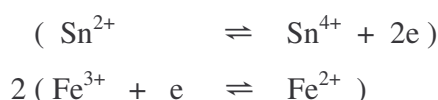
E' opportuno considerare l'ossidoriduzione come la somma algebrica di due semireazioni, una scritta nella direzione in cui RED cede elettroni e l'altra nella direzione in cui OX li acquista





Noti l'analogia con la protolisi.

Esempio. Lo stagno(II) cloruro reagisce con il ferro(III) cloruro formando ferro(II) cloruro e stagno(IV) cloruro. L'anione Cl^- è soltanto «spettatore» per cui



Risponda ai QSM. 1) La reazione $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KCl}$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.

2) La reazione $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.

3) La reazione $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.

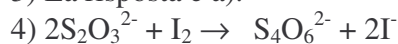
4) Scriva, sommi e bilanci le semireazioni della reazione (non bilanciata)



R. 1) La risposta è a).

2) La risposta è b) perché non varia il numero di ossidazione di nessun elemento coinvolto.

3) La risposta è a).



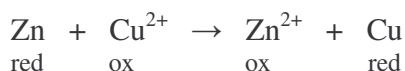
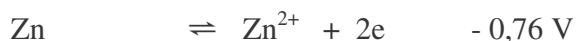
D. Risponda: E' possibile sterilizzare gli strumenti chirurgici di acciaio con l'antisettico mercurio(II) cloruro?

R. Direi di no, avendo la coppia Hg^{2+}/Hg un potenziale redox (+ 0,85 V) superiore a quello della coppia Fe^{2+}/Fe (- 0,41 V), gli strumenti si ricoprirebbero di mercurio metallico: $\text{Hg}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Hg} + \text{Fe}^{2+}$.

D. Sì, in una forma finemente suddivisa, nerastra.

Una reazione di ossidoriduzione è possibile soltanto quando il potenziale redox della coppia a cui appartiene l'ossidante è superiore a quello della coppia a cui appartiene il riducente. In altri termini, il RED di una coppia tende a cedere elettroni all'OX di una coppia avente potenziale redox più alto, e non viceversa.

Esempio. Consideri le coppie redox Cu^{2+}/Cu e Zn^{2+}/Zn della tab. 26.1. I due ossidanti sono gli ioni rame e zinco, i due riducenti sono i metalli rame e zinco. Quando si immerge un granello di zinco in una soluzione di un sale di rame, la superficie del granello diventa rossastra perchè lo zinco, appartenente alla coppia avente potenziale redox più basso, agisce da riducente cedendo elettroni allo ione rame, l'ossidante della coppia avente potenziale più alto



Immergendo una lastrina di rame nella soluzione di un sale di zinco non avviene nessuna reazione.

Un altro esempio. La reazione tra iodio e sodio cloruro ($\text{I}_2 + 2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Cl}_2$), *ineccepibile ... sulla carta, non può avvenire* perchè sarebbe lo iodio ad agire da ossidante acquistando elettroni dallo ione cloruro. I potenziali redox delle due coppie in gioco sono infatti, per $\text{I}_2/2\text{I}^-$, +0,35 V e per $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, 1,36 V.

- Risponda ai QSM. 1) La reazione $\text{FeCl}_3 + \text{TiCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{TiCl}_4$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.
 2) La reazione $\text{Cl}_2 + 2\text{NaF} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{F}_2$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.
 3) La reazione $\text{Ni} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.

R. 1) La risposta è a). 2) La risposta è b). 3) La risposta è a).

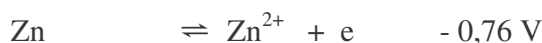
26.7. Attacco acido dei metalli comuni

D. I *metalli comuni*, elementi le cui coppie redox con i loro cationi hanno potenziale negativo (tab 26.1.), sono attaccati dagli acidi comuni

(acido cloridrico, acido solforico dil., acido fosforico, acido acetico, ecc.).

Le soluzioni acquose diluite degli acidi contengono lo ione idronio H_3O^+ ma possono considerarsi, per semplificare, soluzioni dello ione H^+ . In questi casi il riducente è il metallo mentre l'ossidante è lo ione H^+ dell'acido.

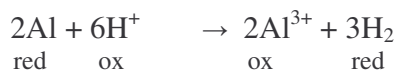
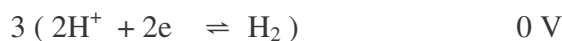
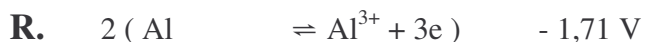
Esempio. Lo zinco è attaccato dall'acido cloridrico, dall'acido solforico dil. e da molti altri acidi perchè il potenziale redox della coppia Zn^{2+}/Zn è inferiore a quello della coppia $2\text{H}^+/\text{H}_2$



Risponda al QSM: La reazione $\text{Hg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.

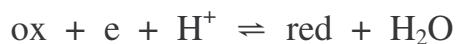
R. La risposta è b) essendo il mercurio un metallo nobile.

D. Scriva e sommi le due semireazioni relative alla reazione tra alluminio e acido solforico dil.



26.8. Ossidoriduzione in soluzione acida

D. Le reazioni in cui sono coinvolti ossidanti e riducenti contenenti ossigeno (e lo stesso ossigeno O₂), sono «appesantite» dalla presenza, *in soluzione acida*, di ioni H⁺ e molecole di acqua. Le semireazioni diventano



Si ricordi, quindi: in soluzione acida, insieme a *ox* vi sono ioni H⁺ e insieme a *red* molecole di acqua.

Per il bilanciamento è consigliabile «contare» prima gli atomi e poi le cariche elettriche.

Esempio 1. Lo ione bromato, BrO₃⁻, in soluzione acida, ossida riducendosi a ione bromuro, Br⁻. Ovviamente, scrivere BrO₃⁻ + e → Br⁻ non significa nulla. Alla reazione partecipano ioni H⁺ dell'acido insieme all'ossidante e molecole di H₂O insieme al riducente; lo ione H⁺ si unisce all'ossigeno formando acqua



Bilanciamento degli atomi:



Bilanciamento delle cariche elettriche. Le cariche negative dello ione bromato a sinistra della freccia e quello dello ione bromuro a destra si compensano. Rimangono 6 cariche positive che devono essere bilanciate da 6 elettroni



Esempio 2. Lo ione manganese, Mn²⁺, in soluzione acida, può essere ossidato a ione permanganato, MnO₄⁻. Inserendo H₂O con il riducente e H⁺ con l'ossidante si ha



Bilanciamento degli atomi:



Bilanciamento delle cariche elettriche. Vi sono 2 cariche positive a sinistra della freccia e 8 - 1 = 7 cariche positive a destra: gli elettroni in gioco sono 5



Risponda ai QSM: 1) La reazione $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.

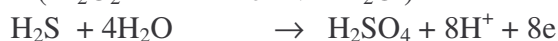
2) Scorra la tab 26.2. Il perossido di idrogeno H_2O_2 : a) E' un ossidante? b) E' un riducente?

3) Nella reazione $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} + 6\text{KI} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 8\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$: a) Il riducente è il potassio ioduro. b) Il riducente è l'acido cloridrico.

4) Scriva e sommi le semireazioni relative alla reazione, in soluzione acida, tra acido solfidrico e perossido di idrogeno che conduce alla formazione di acido solforico.

R. 1) La risposta è b). 2) Le risposte sono a) e b). 3) La risposta è a).

4) $4 (\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O})$



R. Acqua ossigenata e perossido di idrogeno sono sinonimi?

D. Il *perossido di idrogeno* H_2O_2 , composto pericolosissimo, usato come propellente per missili, è uno dei tanti perossocomposti, caratterizzati dalla presenza di un aggruppamento perossidico —O—O— . Altri perossocomposti, come ad esempio il perossido di sodio Na_2O_2 , contengono lo ione perossido O_2^{2-} .

L' *acqua ossigenata* è una soluzione acquosa di perossido di idrogeno. Si usa esprimere la concentrazione dell'acqua ossigenata, oltre che in % m/V o in g/l di H_2O_2 , anche in volumi di ossigeno sviluppati da un volume di soluzione. L'acqua ossigenata FU è a 12 volumi; le soluzioni diluite di acqua ossigenata usate nei laboratori chimici si preparano diluendo l'acqua ossigenata del commercio, a 120 volumi, corrosiva.

R. Il percloroetano, il percianoetilene, l'acido perfluoroacetico e i perfosfati sono perossocomposti?

D. No, non contenendo aggruppamenti —O—O— o ioni O_2^{2-} . Il prefisso *per-* (non ammesso dalla IUPAC anche come abbreviativo di *perosso-*) è in questi casi una contrazione di *iper-* (dal greco *hypér*, sopra),

in contrapposizione con *ipo-* (dal greco *hypó*, sotto). Per inciso, il sodio iposolfito (o tiosolfato) è chiamato, negli USA, con il solo prefisso: *hypo*.

Per i primi tre composti i termini corretti sono rispettivamente esacloroetano, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$; tetracianoetene, $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ e acido trifluoroacetico, CF_3COOH . I *perfosfati* sono fertilizzanti contenenti calcio diidrogenofosfato e calcio idrogenofosfato, ottenuti per azione dell'acido solforico sulle fosforiti.

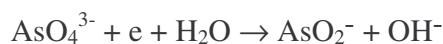
26.9. Ossidoriduzione in soluzione basica

D. Le reazioni in cui sono coinvolti ossidanti e riducenti contenenti ossigeno (e lo stesso ossigeno O_2), in *soluzione basica* sono «appesantite» dalla presenza di ioni OH^- e molecole di acqua. Le semireazioni diventano

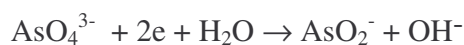


Per il bilanciamento è consigliabile «contare» prima le cariche elettriche (utilizzando i numeri di ossidazione degli elementi coinvolti) e poi gli atomi.

Esempio 1. Lo ione arseniato ossida, in soluzione basica, riducendosi a ione metaarsenito. Inserendo H_2O con l'ossidante e OH^- con il riducente si ha



Bilanciamento delle cariche elettriche: il numero di ossidazione dell'arsenico diminuisce da + 5 a + 3; sono in gioco 2 elettroni:



Bilanciamento degli atomi:



Esempio 2. Lo ione cromo(III) può essere ossidato, in soluzione basica, a ione cromato. Inserendo OH^- con il riducente e H_2O con l'ossidante si ha



Bilanciamento delle cariche elettriche: il numero di ossidazione del cromo aumenta da +3 a +6; sono in gioco 3 elettroni



Bilanciamento degli atomi:



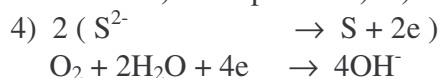
Risponda ai QSM: 1) Nella semireazione $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$:
a) Lo ione solfito è il riducente. b) Lo ione solfito è l'ossidante.

2) Nella reazione $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 10\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$, il perossido di idrogeno:
a) Si ossida. b) Si riduce.

3) Nella reazione $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$, il perossido di idrogeno: a) E' l'ossidante. b) E' il riducente.

4) Scriva e sommi le semireazioni tra lo ione solfuro e l'ossigeno, in soluzione basica, in cui si forma zolfo.

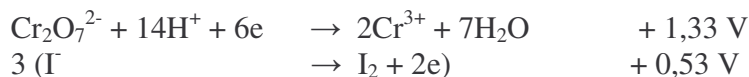
R. 1) La risposta è a). 2) La risposta è b). 3) La risposta è b).

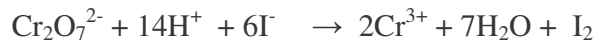


26.10 Impostazione delle ossidoriduzioni

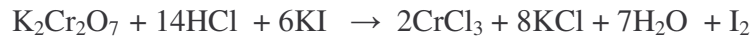
D. Ricevuto il tema da svolgere, è consigliabile scrivere la reazione indicando gli ioni quando intervengono acidi, sali o idrossidi solubili e ignorare, in un primo tempo, tutte quelle sostanze in cui non si verificano variazioni del numero di ossidazione (molecole o ioni «spettatori»).

Esempio 1. Il potassio dicromato $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, in soluzione acida per acido cloridrico, reagisce con potassio ioduro KI liberando iodio e riducendosi a ione cromo(III). Gli ioni potassio e cloruro sono quindi soltanto spettatori per cui la reazione è

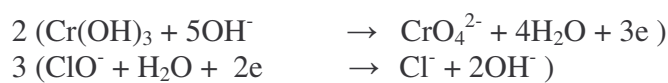




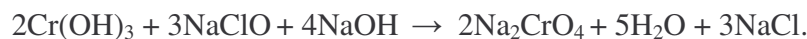
ovvero



Esempio 2. L'idrossido di cromo, in soluzione basica per idrossido di sodio, viene ossidato, dal sodio ipoclorito, che si riduce a cloruro, a ione cromato. Lo ione sodio è quindi soltanto spettatore. La reazione è



ovvero



R. Che cosa sono i candeggianti?

D. Sono ossidanti quali sodio ipoclorito, sodio clorito, acqua ossigenata, sodio perborato («perborato») ed altri meno comuni, o riducenti come sodio metabisolfito $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, sodio idrosolfito $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sodio solfossilato-formaldeide, $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zinco solfossilato formaldeide $\text{Zn}(\text{OH})\text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ed altri meno comuni, in grado di distruggere la colorazione giallognola delle fibre tessili, della carta e di altri materiali. Il sodio ipoclorito (la familiare, economica candeggina, o varechina) è una soluzione a 3-4 % di sostanza attiva; soluzioni più diluite, vendute a peso d'oro, sono usate per sterilizzare i biberon.

R. E' vero che, nel lavaggio-candeggio in lavabiancheria, l'aggiunta di perborato è inutile?

D. Sì. I detergenti per bucato ne contengono già in alta percentuale. L'aggiunta di perborato (sodio perossoborato, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) non costituisce soltanto una spesa inutile ma contribuisce a danneggiare i

tessuti. Per inciso, il perborato agisce soltanto a temperature superiori a 60 °C.

R. Prima della comparsa delle penne correttrici, per cancellare uno scritto si usava la scolorina. Di che cosa si trattava?

D. La scolorina era costituita da due soluzioni; con la prima (potassio permanganato, ossidante), l'inchiostro veniva ossidato a sostanze incolori ma si formava una macchia bruna di diossido di manganese. Applicando la seconda soluzione (sodio idrogenosolfito, riducente), il diossido di manganese si riduceva a ione manganese incolore.

26.11. Attacco acido dei metalli nobili

D. I *metalli nobili*, elementi le cui coppie redox con i loro cationi hanno potenziali positivi, sono inattaccabili dagli acidi comuni. *Mercurio, argento e rame* sono però attaccati dall' *acido nitrico conc.*, che li ossida riducendosi ad ossido di azoto NO, gas incolore (all'aria si ossida a diossido di azoto NO₂, rossastro). Anche l' *acido solforico conc.*, ad alta temperatura, ossida mercurio, argento e rame riducendosi a diossido di zolfo. L'*oro*, il *platino*, il *palladio* e altri metalli preziosi sono attaccati soltanto dall'*acqua regia*, per formazione di complessi.

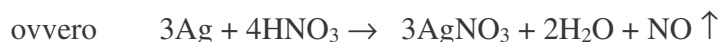
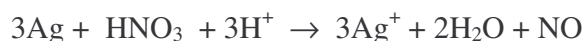
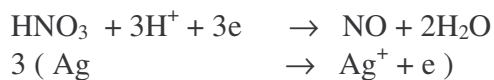
R. L'oro attaccato dall'acquaragia? Mi sembra strano.

D. Me l'aspettavo. Anticamente, venivano definiti acque i liquidi e le soluzioni in genere.

L' *acqua regia* è una miscela 3:1 di acido cloridrico conc. e acido nitrico conc., così chiamata perchè attacca l'oro, il re dei metalli. Il re compare anche nei termini francese *eau régale* e tedesco *Königs-wasser*; inglesi e statunitensi usano il latino *aqua regia*.

L' *acqua ragia* o *trementina*, ora chiamata semplicemente *ragia*, è un prodotto totalmente diverso dall'acqua regia; è una miscela di terpeni e altre sostanze organiche, prodotta nella distillazione della resina di conifere. Il nome deriva infatti da latino *rasis*, resina. La *ragia minerale* (white spirit) è una frazione della distillazione del petrolio.

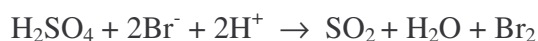
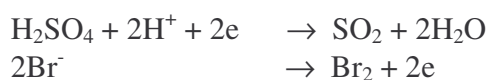
Esempio 1. Attacco dell'argento con acido nitrico conc.



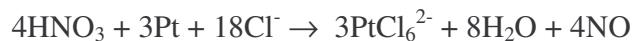
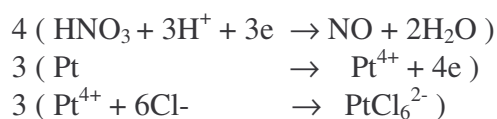
Tab. 26/4. Antiche «acque».

<i>acqua di barite</i>	<i>soluzione acquosa di idrossido di bario</i>
<i>acqua borica</i>	<i>soluzione acquosa di acido borico</i>
<i>acqua di bromo</i>	<i>soluzione acquosa di bromo</i>
<i>acqua di calce</i>	<i>soluzione acquosa di idrossido di calcio</i>
<i>acqua di cloro</i>	<i>soluzione acquosa di cloro</i>
<i>acqua di Colonia</i>	<i>soluzione idroalcolica di essenze</i>
<i>acqua epatica</i>	<i>soluzione acquosa di acido solfidrico</i>
<i>acquaforte</i>	<i>acido nitrico</i>
<i>acqua di Javel</i>	<i>soluzione acquosa di sodio ipoclorito</i>
<i>acqua di Labarraque</i>	<i>soluzione aquosa di potassio ipoclorito</i>
<i>acqua ossigenata</i>	<i>soluzione acquosa di perossido di idrogeno</i>
<i>acqua ragia</i>	<i>trementina</i>
<i>acqua regia</i>	<i>acido cloridrico conc. + acido nitrico conc.</i>
<i>acqua vegeto-minerale</i>	<i>soluzione acquosa di piombo idrossiacetato</i>
<i>acquaviti</i>	<i>bevande aventi gradazione alcolica non inferiore a 40°</i>

Esempio 2. Quando si tratta potassio bromuro con acido fosforico si sviluppano vapori incolori di acido bromidrico: $3\text{KBr} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{HBr}$. Non è una reazione di ossidoriduzione. Sostituendo all'acido fosforico l'acido solforico conc. si sviluppa ancora acido bromidrico ma insieme a vapori rossi di bromo. Ciò si verifica perché l'acido fosforico non è un ossidante mentre lo è l'acido solforico conc.

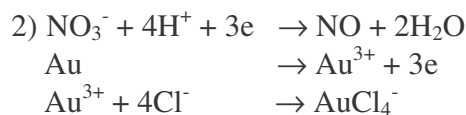
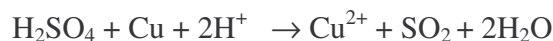
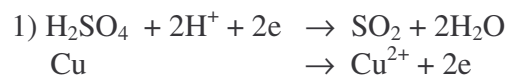


Esempio 3. Attacco del platino con acqua regia: si forma il complesso esacloroplatinato(IV)



Scriva le reazioni: 1) Tra il rame e l'acido solforico conc. 2) Tra l'oro e l'acqua regia (si forma il complesso tetracloroaurato(III)).

R.



26.12. Dismutazione

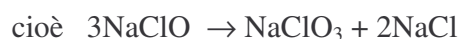
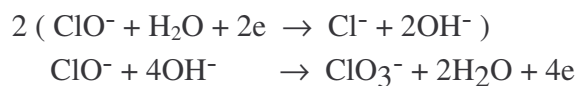
D. Certe sostanze possono agire contemporaneamente come ossidanti e come riducenti. Questo fenomeno di *auto-ossidoriduzione* si chiama *dismutazione*. In altre parole, in una dismutazione una certa sostanza può agire da riducente cedendo elettroni ossidandosi e nel contempo agire da ossidante acquistando elettroni riducendosi.

R. Che cosa è, uno scioglilingua?

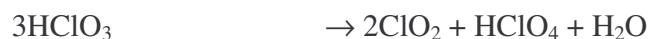
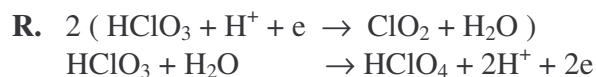
D. No, avviene proprio così.

Esempio. Per riscaldamento di una soluzione di sodio ipoclorito NaClO (n.o. di Cl = +1) si formano sodio cloruro NaCl (n.o. di Cl = -1) e sodio clorato NaClO₃ (n.o. di Cl = +5). Come vede, il numero di ossidazione del cloro in parte aumenta (NaClO agisce da

riducente e si ossida) e in parte diminuisce (NaClO agisce da ossidante e si riduce). La reazione avviene in soluzione basica ed è la somma delle due semireazioni:



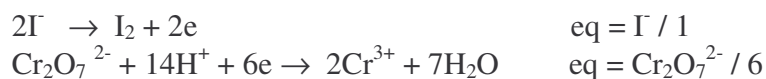
Suddivida in due semireazioni la seguente dismutazione: $3\text{HClO}_3 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.



26.13. Equivalente degli ossidanti e dei riducenti

D. L'*equivalente* di un ossidante e di un riducente è la massa in grammi di ossidante, e di riducente, che rispettivamente acquista, o cede, 1 mol di elettroni. Si calcola dividendo la massa molare dell'ossidante, o del riducente, per il numero degli elettroni rispettivamente acquistati o ceduti *in una determinata reazione di ossidoriduzione*.

Esempio. Per calcolare l'equivalente dello ione ioduro (riducente) e dello ione dicromato (ossidante in soluzione acida) si farà



Calcoli l'equivalente dello iodio e del catione cromo nelle reazioni dell'esempio precedente.



D. Secondo i dati delle tabb. 26.1., 26.2, 26.3., calcoli gli equivalenti dei seguenti ossidanti e riducenti: a) cloro. b) Perossido di idrogeno. c) ione bromato. d) ossigeno in soluzione acida. e) ossigeno in soluzione basica. f) ione permanganato in soluzione acida. g) ione tiosolfato $S_2O_3^{2-}$ (riduce diventando ione tetrionato $S_4O_6^{2-}$).

R. $Cl_2/2 = Cl = 35,5 \text{ g}$ $H_2O_2/2 = 34/2 = 17$ $BrO_3^-/6 = 128/6 = 21,3$
 $O_2/4 = 32/4 = 8 \text{ g}$ $MnO_4^-/5 = 158/5 = 31,6 \text{ g}$ $S_2O_3^{2-}/1 = 112$

26.14. Titolazioni redox

D. Abbiamo parlato di titolazione di un acido con una base, e viceversa. Analogamente, un ossidante può essere titolato con una soluzione a concentrazione nota di un riducente, e viceversa.

Esempio. 20 ml di una soluzione diluita di sodio metaarsenito ($NaAsO_2 = 129,9$) richiedono, in una titolazione, 21,3 ml di iodio 0,1 N, che ossida lo ione metaarsenito a ione arseniato secondo la reazione $AsO_2^- + 2H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 4H^+ + 2e$. Calcoliamo la concentrazione in g/l di sodio metaarsenito.

$$eq = NaAsO_2 / 2 = 129,9 / 2 = 64,95 \text{ g} \quad g/l = \frac{64,95 \text{ g} \times 0,1 \times 21,3 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 6,9 \text{ g/l}$$

Quando una reazione di ossidoriduzione è lenta si esegue una *titolazione per ritorno*: ad una quantità nota del campione da analizzare si aggiunge un volume A, *in eccesso*, di una adatta soluzione; trascorso il tempo necessario si titola l'eccesso di A con una opportuna soluzione: sia B il volume necessario. Alla sostanza di cui si vuol determinare la concentrazione corrisponde quindi un volume (A - B).

Esempio. 0,2 g di un minerale contenente diossido di manganese, un ossidante ($MnO_2 = 87 \text{ g}$) si fanno bollire con 50 ml di acido ossalico 0,1 N (un riducente). Terminata la reazione si titola l'eccesso di acido ossalico con potassio permanganato 0,1 N (ossidante) e ne occorrono 19,7 ml. Al diossido di manganese corrispondono quindi (50- 19,7) ml di potassio permanganato 0,1 N. Calcoliamo la percentuale di MnO_2 nel minerale.

$$\frac{87 / 2 \text{ g} \times 0,1 \text{ (50 - 19,7) ml}}{\dots} = 65,9 \% \text{ m/m di } MnO_2$$

10 × 0,2 g

26.15. Combustibili e comburenti

D. La *combustione* è la reazione rapida di un materiale, il *combustibile*, con una sostanza detta *comburente*, con sviluppo di calore e normalmente accompagnata da fiamma e talora da fumo.

I *combustibili*, in senso largo, sono sostanze suscettibili di bruciare: in senso stretto, sostanze le quali, bruciando, producono una quantità di calore economicamente utilizzabile.

I *comburenti* sono sostanze ossidanti che, a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, provocano una forte reazione esotermica (79/831/CEE). Il comburente per antonomasia è l'ossigeno dell'aria.

Esempi di comburenti. Cloriti, clorati, perclorati, bromo, bromati, ossigeno e quindi aria, perossocomposti, acido nitrico, nitrati, nitriti, triossido di cromo, permanganati.

R. Il 12.7.1995 un giornale ha titolato: «Terrore sull'ambulanza. Si incendia l'ossigeno». Ma allora l'ossigeno è un combustibile?

D. No. E' stata fatta un po' di confusione tra combustibile e comburente. L'ossigeno non è un combustibile, non brucia; è però un comburente; sull'autoambulanza è bruciato qualcosa per un innalzamento di temperatura e la perdita di ossigeno da una bombola.

R. Vi è differenza tra combustione e pirolisi?

Sembrerebbe di no; il prefisso piro-, dal greco *pyrós*, significa fuoco. La pirolisi si differenzia dalla combustione essendo la decomposizione chimica di un materiale prodotta da un aumento della temperatura, senza che avvenga una reazione con l'ossigeno o con altre sostanze.

R. Cosa si intende per sostanza infiammabile?

D. Infiammabile è «un gas combustibile e anche un liquido o un solido che emettono, in condizioni normali di temperatura e pressione, vapori in grado di consentire lo svolgimento e di mantenere la combustione, indipendentemente dalla sorgente di ignizione cui sono stati sottoposti» (UNI 7677).

Le sostanze infiammabili si classificano in quattro categorie:

1. *Sostanze estremamente infiammabili.* Liquidi aventi punto di infiammabilità inferiore a 0 °C e basso punto di ebollizione, come ad esempio etere etilico (p.i. = - 45 °C ; p.e. = 34,6 °C), acetone (p.i. = - 20 °C; p.e. = 56 °C), eteri di petrolio, GPL.

2. *Sostanze facilmente infiammabili.* Liquidi aventi punto di infiammabilità inferiore a 21 °C e basso punto di ebollizione, come ad esempio etanolo (p.i. = 13 °C; p.e. = 78 °C) e benzine.

3. *Sostanze infiammabili.* Solidi e liquidi aventi punti di infiammabilità compresi tra 21 °C e 55 °C, come ad esempio ragia (p.i. ≈ 35 °C), ragia minerale (p.i. = 38-43), isopropanolo (presente in vari detergenti ma diluito in acqua), metalli in polvere.

4. *Sostanze autoinfiammabili.* Quando vengono a contatto con l'aria o con un ossidante si infiammano spontaneamente. Sono autoinfiammabili il fosforo bianco (si conserva sotto acqua), i fosfani (gas a cui si deve il fenomeno dei fuochi fatui), i metallo-alchili e i metalli piroforici. e altri meno comuni.

R. Che cosa sono i metalli piroforici?

D. Sono metalli finemente suddivisi, e perciò molto reattivi, che è necessario conservare in atmosfera di gas inerte. A contatto con l'aria si infiammano spontaneamente.

Esempio. Il ferro piroforico si ottiene riducendo con idrogeno dell'ossido di ferro finemente polverizzato ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$).

R. Quindi il ferro piroforico si incendia spontaneamente. Ma allora anche un oggetto di ferro può bruciare?

D. Certamente. Un truciolo di acciaio, in atmosfera di ossigeno, brucia con fiamma viva; la reazione deve però essere innescata, per esempio con una capocchia di un fiammifero.

R. Può dirmi qualcosa di più sui fuochi fatui?

D. I fuochi fatui sono fosfani (idruri di fosforo) in fiamme prodotti della decomposizione dei cadaveri. Erano creduti, anticamente, anime dei defunti all' inseguimento dei mortali peccatori; infatti una persona, fuggendo, attira le fiammelle perchè crea una leggera depressione nell'aria.

R. Ha parlato di punto di infiammabilità. Punto di infiammabilità e punto di accensione sono sinonimi?

D. No. Il *punto di infiammabilità* (p.i.) è la «temperatura alla quale, in condizioni definite, la concentrazione di miscele infiammabili emesse da un solido o da un liquido è tale da raggiungere il limite inferiore di infiammabilità» (UNI 7677).

Il *punto di accensione* (p.a.) è la «temperatura minima alla quale deve essere portata una sostanza, in aria, per essere suscettibile di mantenere la combustione, indipendentemente dalla sorgente di ignizione» (UNI 7677).

R. Nella norma UNI che ha citato compare un «limite inferiore di infiammabilità». Di che cosa si tratta?

D. «I limiti inferiore e superiore di infiammabilità sono le concentrazioni minima e massima, espresse in percento in volume V/V, di un gas infiammabile nell'aria, al disotto e al disopra delle quali la propagazione della fiamma a contatto con una sorgente di calore non può aver luogo» (UNI 7677).

Tab. 26/5. Caratteristiche di alcune sostanze infiammabili

	<i>Limite inferiore</i>	<i>Limite Superiore</i>	<i>Punto di infiammabilità</i>	<i>Temperatura di accensione</i>
acetilene	2,5	81		
acetone	2,6	12,8	- 20	538

acido acetico	4	16	43	524
acido solfidrico	4,3	45	-	260
alcole n-butilico	1,7	18	29	365
alcole etilico	3,3	19	13	423
alcole metilico	6	36	11	446
alcole n-propilico	2,5	13,5	22	404
benzene	1,4	8	- 17	452
butano	1,9	8,5	-	405
carbonio ossido	12,5		-	651
carbonio solfuro	1,3	44	- 30	100
diossano	2	22	12	366
esano	1,1	7,5	- 30	261
etano	3,0	12,5	-	515
etere etilico	1,9	48	- 45	180
etere di petrolio 30/60	~ 1	~ 8	- 57	-
etere di petrolio 60/70	~ 1	~ 8	- 32	-
etene	3,1	32	-	450
idrogeno	4	75	-	585
metano	5	15	-	537
ossido di etilene	3	100	- 18	429
ossido di propilene	2,1	21,5	- 37	-
propano	2,2	4,5	-	466
propene	2,4	10,3	-	927
toluene	1,2	7,1	4	536

Esempio. Per le miscele butano-aria e le miscele acetilene-aria i limiti di infiammabilità sono rispettivamente $1,9 \div 8,5$ e $2,3 \div 81$. Se ne deduce che per il butano, componente fondamentale dei gas liquefatti per uso domestico e industriale, l'eventuale esplosione può avvenire soltanto per le miscele con aria contenenti dall'1,9 % V/V all'8,5 % V/V. Per l'acetilene, viceversa, la formazione di miscele esplosive con aria avviene entro un intervallo molto ampio, cioè tra il 2,3 % V/V e l'81 % V/V di acetilene; l'acetilene è pericolosissimo.

R. Si parla tanto di un prossimo uso dell'idrogeno come carburante per autoveicoli ma vedo nella tabella che anche con questo gas non si scherza: l'intervallo tra i limiti di infiammabilità è compreso tra il 4 % V/V e il 75 % V/V!

D. Sono allo studio sistemi di sicurezza sofisticati.

R. «Vietato fumare», si legge nei reparti industriali, nei magazzini, nelle autorimesse, ecc. Perché?

D. Che domanda: l'alta temperatura della brace di una sigaretta (800÷900 °C) potrebbe innescare l'incendio, o l'esplosione, di sostanze infiammabili. Tuttavia, un operaio, sorpreso a saldare un tubo con la fiamma ossiacetilenica in un reparto in cui vi era la possibilità di fughe di vapori di acetone, alle rimostranze del capoturno rispose piccato: «Non fumo, lavoro!».

Per inciso, è frequente incontrare avvisi come «severamente proibito fumare», «tassativamente vietato l'ingresso» e simili. Perché questo spreco di avverbi? I casi sono due: è vietato o non è vietato. Talora un divieto viene espresso in forma morbida; sulla SS 29, ad ogni semaforo un superfluo cartello ammonisce: «Rispettate il rosso». Ovvero: siate buoni, birbantelli, osservate scrupolosamente la legge, ascoltate il nostro consiglio, non attraversate l'incrocio con il rosso, potrebbe essere pericoloso.

26.16. Esplosivi

R. Esplosione, deflagrazione, detonazione e scoppio sono sinonimi?

D. Secondo la norma UNI 7677, l' *esplosione* è «una reazione rapida di ossidazione o di decomposizione che comporta una elevazione della temperatura, della pressione o di entrambe». *Deflagrazione* e *detonazione* sono esplosioni che si propagano rispettivamente a velocità subsonica e supersonica. *Scoppio* è la rottura violenta di un oggetto in seguito ad un eccesso di pressione nell'interno o all'esterno di esso.

La CE definisce *esplosivi* «sostanze e preparati che possono esplodere per effetto della fiamma e che sono sensibili agli urti ed agli attriti più del dinitrobenzene».

Nelle abitazioni si possono formare, in caso di fughe, miscele gas combustibili/aria, esplosive quando la concentrazione del gas nell'aria è compresa tra i limiti di infiammabilità, come abbiamo visto.