

Una curiosa triade : ghiaccio, acqua e sale



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI TRENTO

CLEAN
ROADS

Graziano Guella

Laboratorio di Chimica Bioorganica

Dipartimento di Fisica – Via Sommarive 14, Povo

Università di Trento

graziano.guella@unitn.it

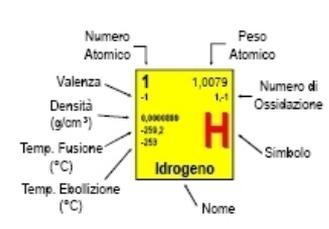
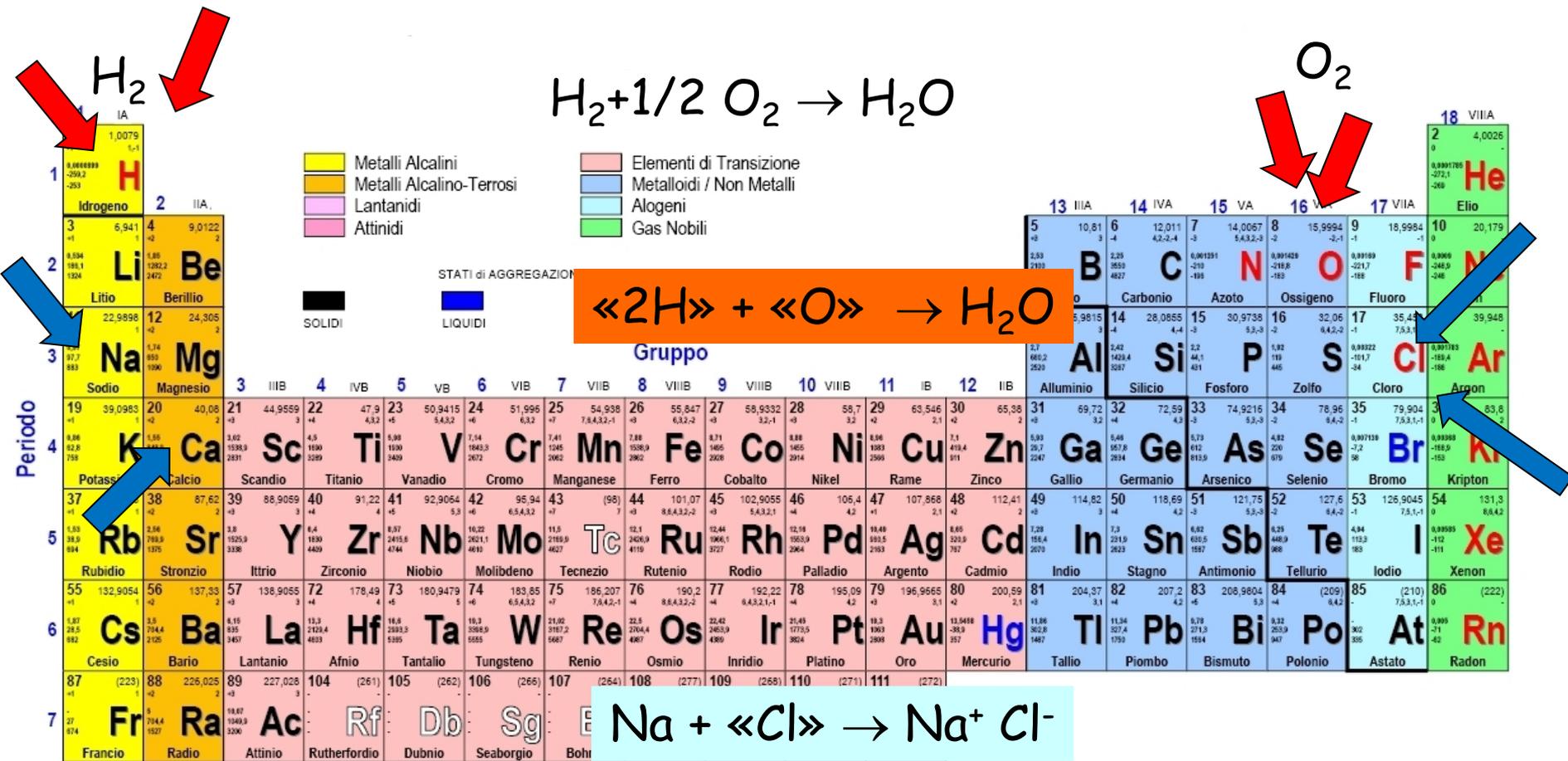


Trento, 6-8 ottobre 2015

Sommario

- ❑ Alcune definizioni
- ❑ Peculiarità della miscela ghiaccio/acqua/sale
- ❑ Quanto e perché il «sale scioglie il ghiaccio»
- ❑ I fattori ambientali più importanti che regolano l'uso del sale sulle strade

I mattoni della materia: la Tavola Periodica degli elementi



58	140,12	59	140,9077	60	144,24	61	(145)	62	150,4	63	151,96	64	157,25	65	158,9254	66	162,5	67	164,9304	68	167,26	69	168,9342	70	173,04	71	174,967
6	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Serie dei Lantanidi												
90	232,0381	91	(209)	92	238,029	93	237,048	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(252)	100	(257)	101	(258)	102	(259)	103	(260)
7	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Serie degli Attinidi												
	Torio	Protoattinio	Uranio	Nettunio	Plutonio	Americio	Curio	Berchelio	Californio	Einsteinio	Fermio	Mendelevio	Nobelio	Laurenzio													



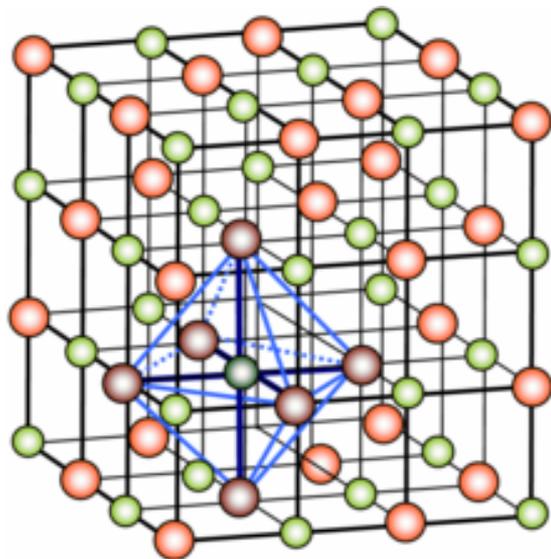
Cos' è un sale?

Un **sale** è un composto chimico elettricamente neutro costituito dall'insieme di più **ioni** (anioni e cationi), in genere disposti all'interno di un reticolo cristallino, uniti da un legame ionico.

[<https://it.wikipedia.org/wiki/Sale>]



Cristalli di cloruro di sodio



● Na⁺

● Cl⁻

- Cloruro di sodio
- Sale da cucina
- Salgemma

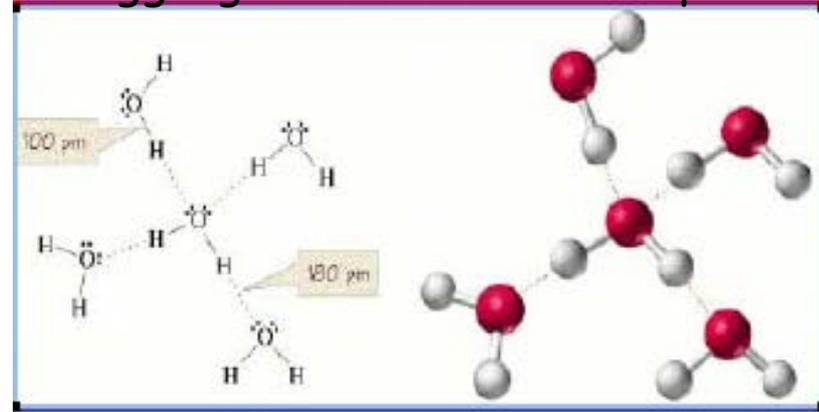


salina

Acqua/ghiaccio : qualche peculiarità

L'**acqua** è un composto chimico (molecola) di formula H_2O in cui due atomi di idrogeno (H) sono legati ad un atomo di ossigeno (O).

Aggregati molecolari nel liquido

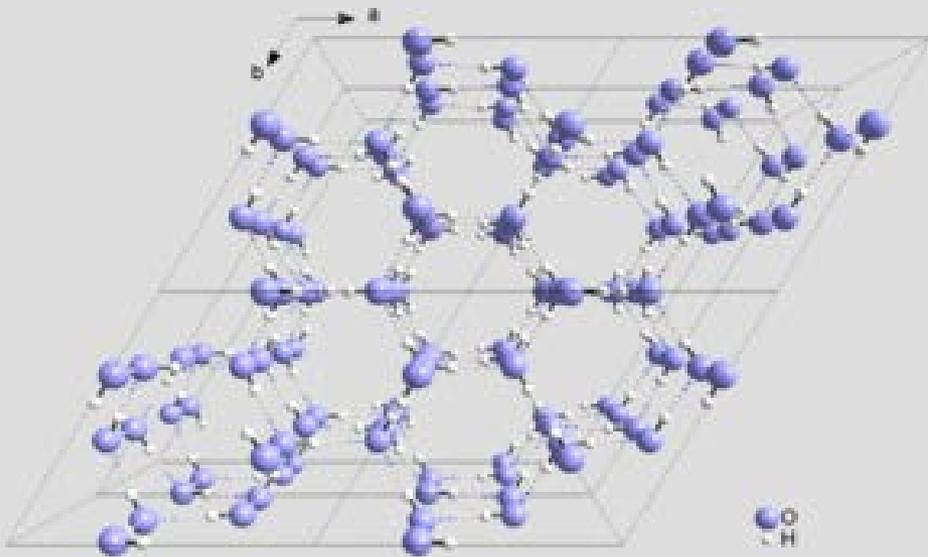


❖ Densità del **ghiaccio** = **0,917** (Kg/Litro)

❖ Densità **dell'acqua** = **0,999** (Kg/Litro)

Gli iceberg e i lastroni di ghiaccio galleggiano su laghi e oceani.

In 1 litro di acqua ci sono circa 10^{25} molecole!!!



Struttura cristallina del ghiaccio

Cos'è una soluzione acquosa di un sale?

Una soluzione è una miscela omogenea in cui una o più sostanze sono contenute nella stessa fase (gas, liquido, solido)

Nell'ambito delle soluzioni liquide, si usa chiamare **soluto** la sostanza contenuta nella miscela in quantità minore e **solvente** la sostanza contenuta in quantità maggiore



Nel caso di **composti ionici** come NaCl (**soluto**), le molecole di acqua (**solvente**) circondano i cristalli del sale, e diffondono all'interno del reticolo cristallino di NaCl **indebolendo** le forze di attrazione tra gli ioni di carica opposta che costituiscono il cristallo di NaCl stesso.

Soluto (sale) + solvente (acqua) → soluzione salina in acqua

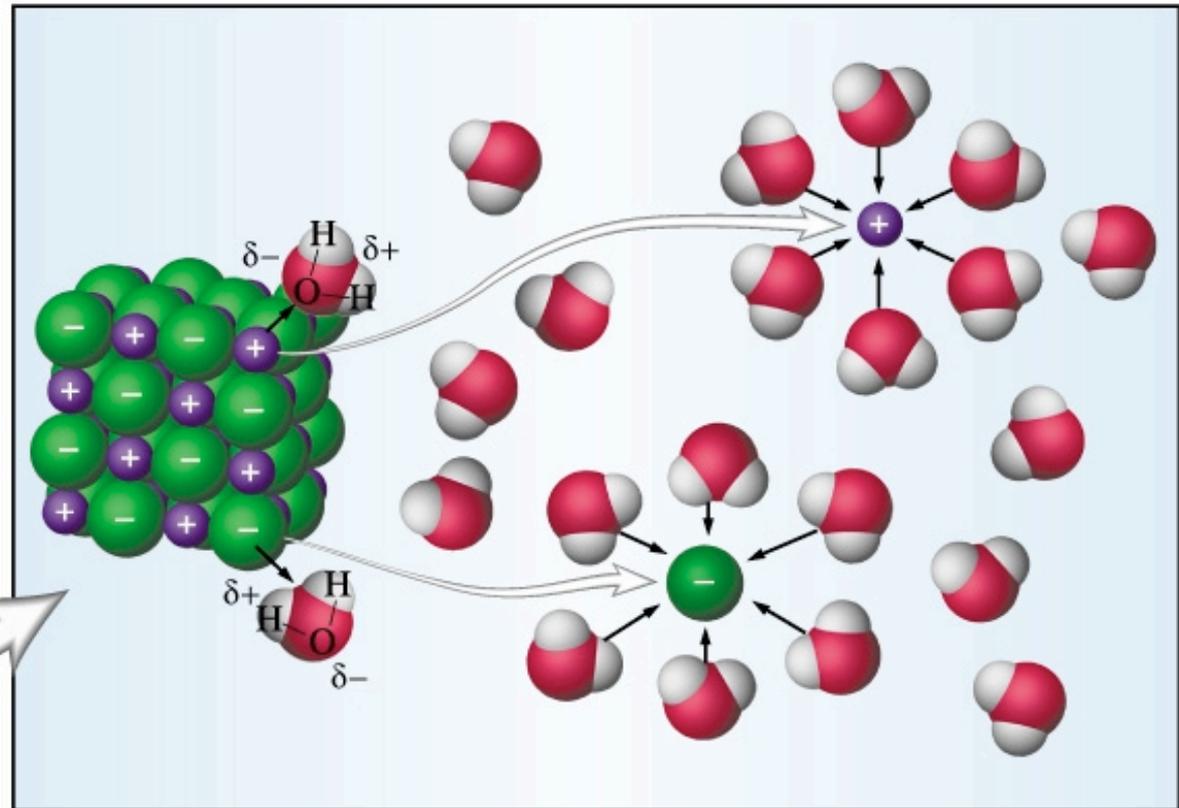
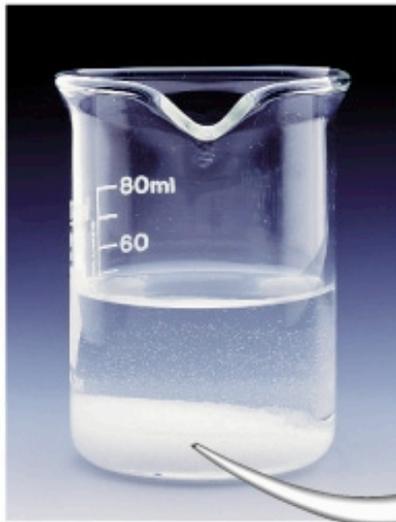


Una visione «microscopica» del fenomeno

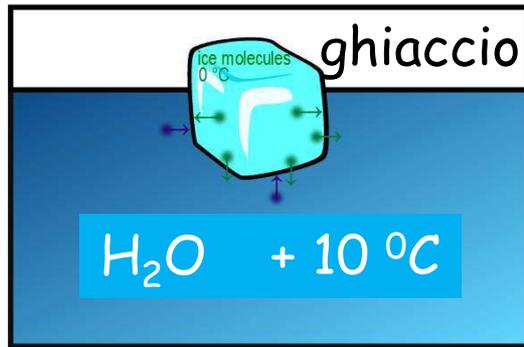
Dissociazione del sale da cucina (NaCl) in acqua

Dal macroscopico

al microscopico



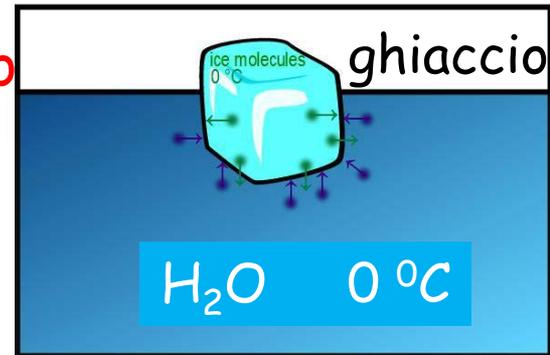
Sistema acqua/ghiaccio e sistema soluzione salina/ghiaccio



Acqua/ghiaccio

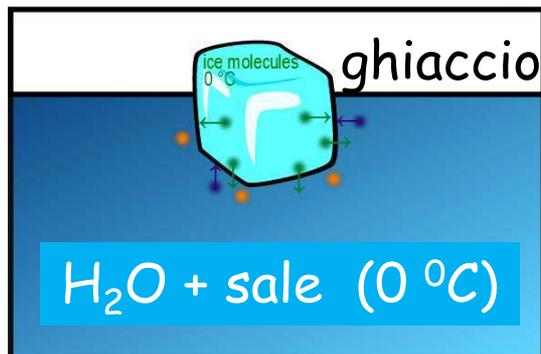
2 fasi

Il numero di molecole di H₂O che passano da solido a liquido è maggiore del numero di quelle che fanno il cammino opposto, ...
Il ghiaccio fonde, situazione di **non equilibrio**



Il numero di molecole di H₂O che passano da solido a liquido è uguale al numero di quelle che fanno il cammino opposto, ...
equilibrio di fase

Sale-acqua/ghiaccio



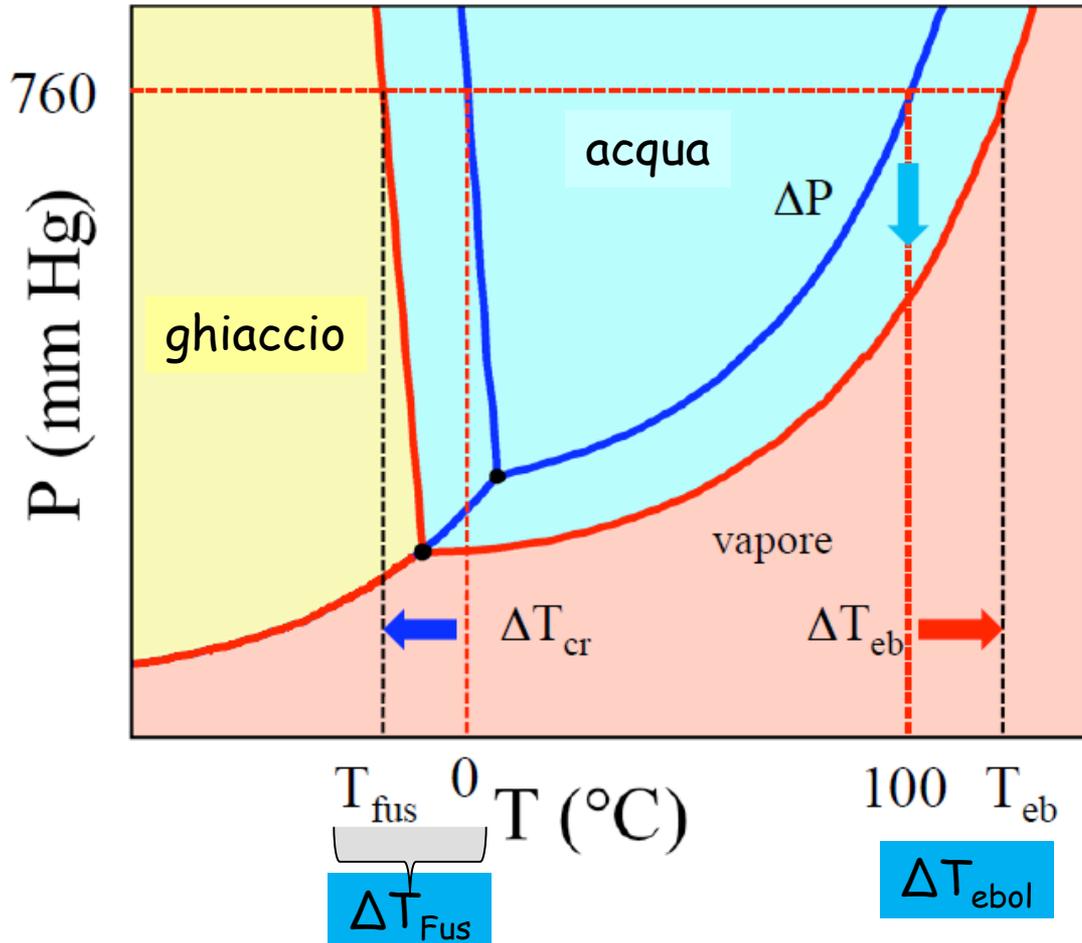
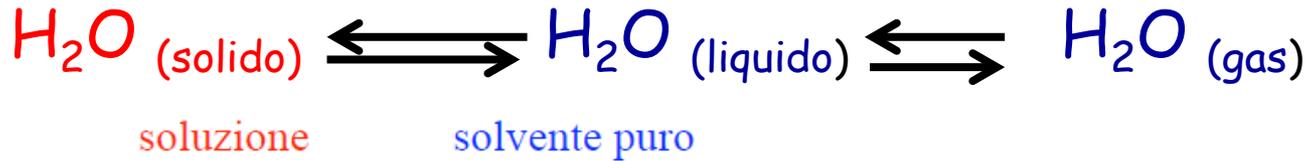
2 fasi

Il numero di molecole di H₂O che passano da solido a liquido è maggiore del numero di quelle che fanno il cammino opposto, ...
Il ghiaccio fonde, **non equilibrio**



Il numero di molecole di H₂O che passano da solido a liquido è uguale al numero di quelle che fanno il cammino opposto, ...
equilibrio di fase a temperatura minore

Cosa succede aggiungendo un sale all'acqua?



$$\Delta T_{Solv} = K_{Solv} \cdot C_{soluto}$$

- K_{solv} è un valore caratteristico dell'acqua come solvente (1.86)
- C_{soluto} è la conc. del soluto (moli/Kg)

20

La presenza di un soluto abbassa il punto di congelamento dell'acqua
Ma soprattutto l'acqua liquida espande i suoi confini

Qualche numero per essere più concreti

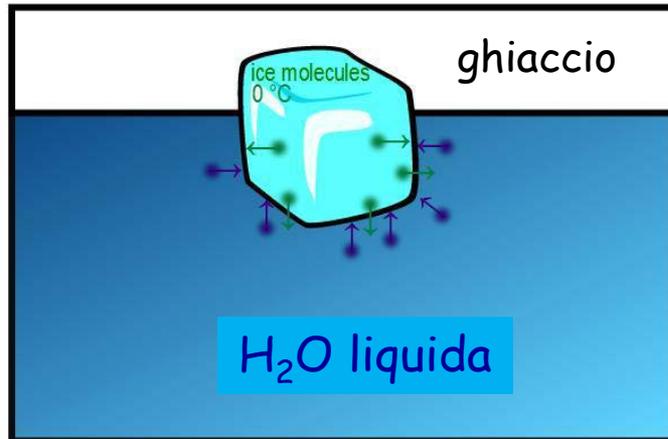
100 grammi di **soluto** in 1 Kg di **acqua** , concentrazione del 10% w, in presenza di **ghiaccio**, portano la temperatura di fusione del sistema **ghiaccio/(acqua+soluto)** a :

- Glicole etilenico (1.6 moli/Kg) : - 3 °C (non è un sale!!)
- NaCl (1.7 moli/kg) : -6 °C
- CaCl₂ (0.9 moli/kg) : - 5 °C

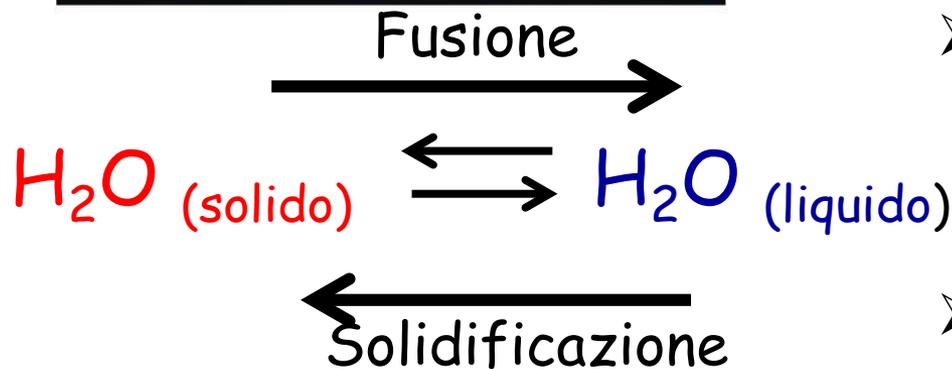
L'effetto dei sali è maggiore perché in acqua generano più specie chimiche , NaCl ne genera 2 (1Na⁺ + 1Cl⁻) mentre CaCl₂ ne genera 3 (1Ca²⁺ + 2Cl⁻)

Ma il numero di particelle (moli) di CaCl₂ contenute in una data unità di massa (100 grammi) sono circa la metà di quelle contenute nella stessa massa di NaCl

Consideriamo meglio le cose....



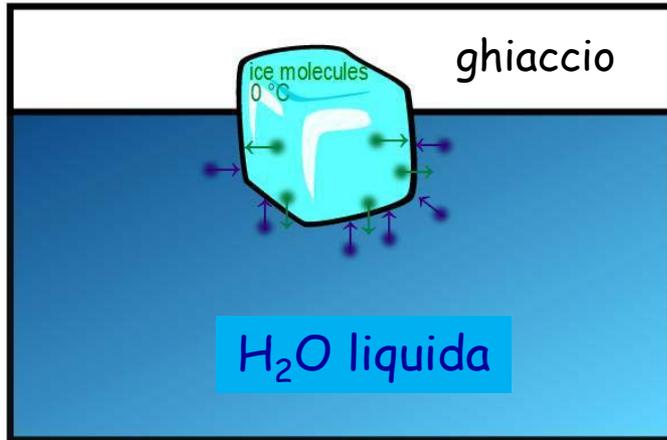
Alla temperatura di 0 °C siamo in una situazione di equilibrio, le velocità di **fusione e condensazione** sono identiche ma non è detto che queste **velocità siano anche elevate**



- A temp. superiori a 0 °C l'equilibrio si sposta verso il liquido, **fusione**
- A temp. inferiori a 0 °C l'equilibrio si sposta verso il solido, **solidificazione**

✓ **La posizione dell'equilibrio è pressochè indipendente dalla pressione**
Solo ad elevatissime pressioni (centinaia di atmosfere) si favorisce la fusione; di fatto, alle pressioni che si realizzano sul nostro pianeta la temperatura di fusione rimane la stessa.

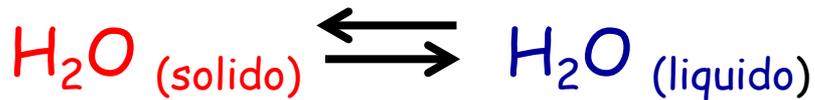
Facciamo un passo avanti



- ✓ Aumentando T si favorisce il liquido
- ✓ Aumentando P non succede nulla

Qualche altra variabile da poter sfruttare per favorire il liquido?

Sì



Una soluzione di acqua e sale soddisfa pienamente a questa richiesta

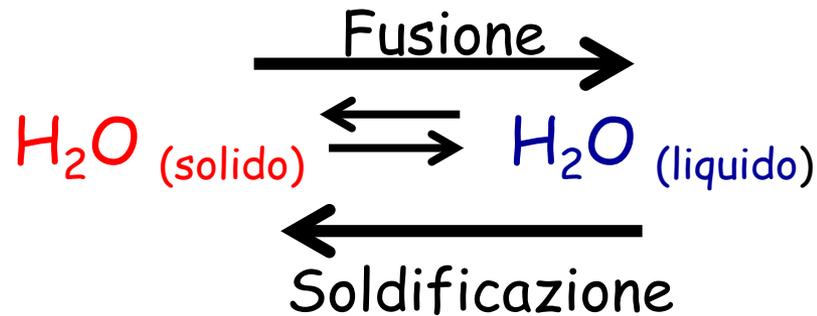
Facendo in modo che:

- ✓ il liquido puro si trasformi in una soluzione (liquido puro + soluto)
- ✓ il solido rimanga «solido puro» (solo ghiaccio)

Facciamo un altro passo avanti

Occorre «sporcare» il liquido senza «sporcare» il solido

- ✓ Molti soluti (non solo i sali) solubili in acqua realizzano questa condizione
- ✓ Non importa che tipo di soluto si usi per sporcare, l'effetto rimane
- ✓ L'effetto è tanto maggiore «quanto più sporca» è la soluzione
- ✓ A parità di concentrazione di soluto aggiunta, i sali «sporcano» di più



1. Il maggior disordine del liquido «sporco» favorisce la fusione
2. La fusione del ghiaccio abbassa la temperatura del sistema
3. Mano a mano che si abbassa la temperatura, il ghiaccio diventa però più resistente alla fusione e la solubilità del sale in acqua liquida diminuisce per cui la temperatura tende a rialzarsi

Due situazioni contrastanti che portano al raggiungimento di un altro punto di equilibrio del sistema

Sale fondente?

La dissociazione del sale **scalda** il sistema ghiaccio/acqua **fondendo** il solido ed eventualmente **favorendo la formazione del liquido?**

NO, almeno per NaCl



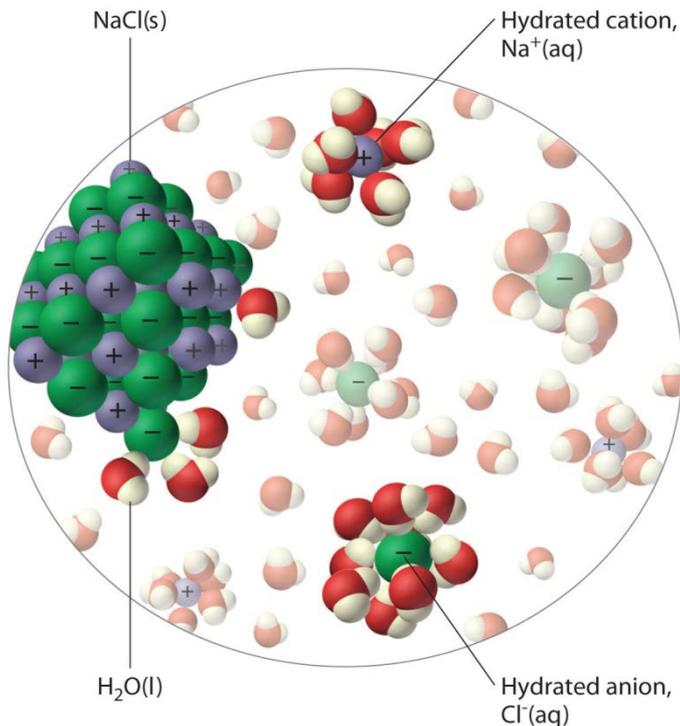
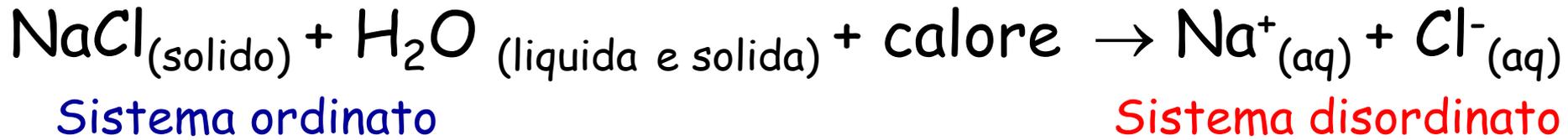
- ❖ La dissociazione del sale richiede calore, **raffredda** quindi il sistema ghiaccio/acqua, **favorendo la formazione del solido**
- ❖ La reazione è comunque spontanea nei dintorni di 0 °C ma certo non perché riscalda....., ma perché porta ad un sistema più disordinato

Caso diverso è quello del Cloruro di Calcio la cui dissociazione in acqua è effettivamente accompagnata da grande sviluppo di calore (-83.000 J) oltre che da un grande aumento di disordine



Quale altra spiegazione allora?

Un processo non favorito in termini di «calore sviluppato» può essere comunque spontaneo se porta ad uno **stato finale** «più «sporco», meglio «più disordinato» di quello **iniziale**



Questo «**disordine molecolare**» della soluzione salina allarga il campo di esistenza del liquido in quanto impedisce la formazione del ghiaccio, ovvero la forma «ordinata» dell'acqua

Nei processi spontanei (naturali) la tendenza al disordine è una delle forze trainanti dei processi stessi.

Fattori rilevanti per la formazione del ghiaccio

Sono tre i principali fattori che agiscono, in combinazione fra loro, per la formazione del ghiaccio sulla strada:

- ❖ l'umidità dell'aria, ovvero la temperatura di rugiada/brina
- ❖ la temperatura dell'aria : i rischi cominciano a partire dai +3/4°C
- ❖ la temperatura del suolo, il fattore più importante

Il ghiaccio si forma quando la temperatura si abbassa in zone umide, come spesso accade per i tratti di fondo valle, in prossimità di fiumi o stagni, in corrispondenza di sottoboschi o alberate, sopra i ponti

NaCl funziona bene (50-100 Kg/Km di strada)

- ✓ Fino a temperature dell'aria non inferiori a -6 ÷ -8 °C
- ✓ Con umidità relative elevate, maggiori del 82-85%
- ✓ Ha un'azione lenta, ma durevole nel tempo

È il più utilizzato in assoluto anche perché è il più economico

Effetti corrosivi del sale sui metalli

In presenza di difetti sulle **superfici metalliche** (buche), avvengono rilevanti processi corrosivi (corrosione localizzata)



Dentro le buche

Reazioni anodiche :

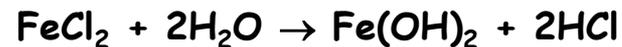


Mentre fuori dalle buche (aria)

Reazioni catodiche:



Risultato finale : lo ione Fe^{2+} viene attratto dallo ione Cl^- (sale) si forma un sale acido FeCl_2



Tutti i sali contenenti ione cloruro (Cl^-) accelerano fortemente i processi corrosivi che riguardano superfici metalliche ferrose

Effetti corrosivi del sale su calcestruzzo

Sia NaCl che CaCl₂ provocano in egual misura la corrosione di materiali ferrosi, ma la loro azione sul **calcestruzzo** è diversa.

Il cloruro di calcio (CaCl₂) ha una notevole azione aggressiva sul calcestruzzo.



Il prodotto di reazione produce la disintegrazione della pasta che avvolge gli aggregati con formazioni di fessurazioni e de-laminazioni.

Il cloruro di sodio (NaCl), invece interagisce con il calcestruzzo in maniera diversa rispetto al cloruro di calcio, poiché è in grado di innescare la reazione con la parte silicea dando luogo ad una sorta di silicato di sodio gelatinoso capace di rigonfiarsi in ambiente umido

Conclusioni

Per risolvere il problema «clean roads» l'uso del sale NaCl sembra ancora essere la miglior scelta in termini del rapporto beneficio/costi

Le «buone pratiche» di utilizzo possono avvalersi delle informazioni desunte dalle «buone grammatiche»

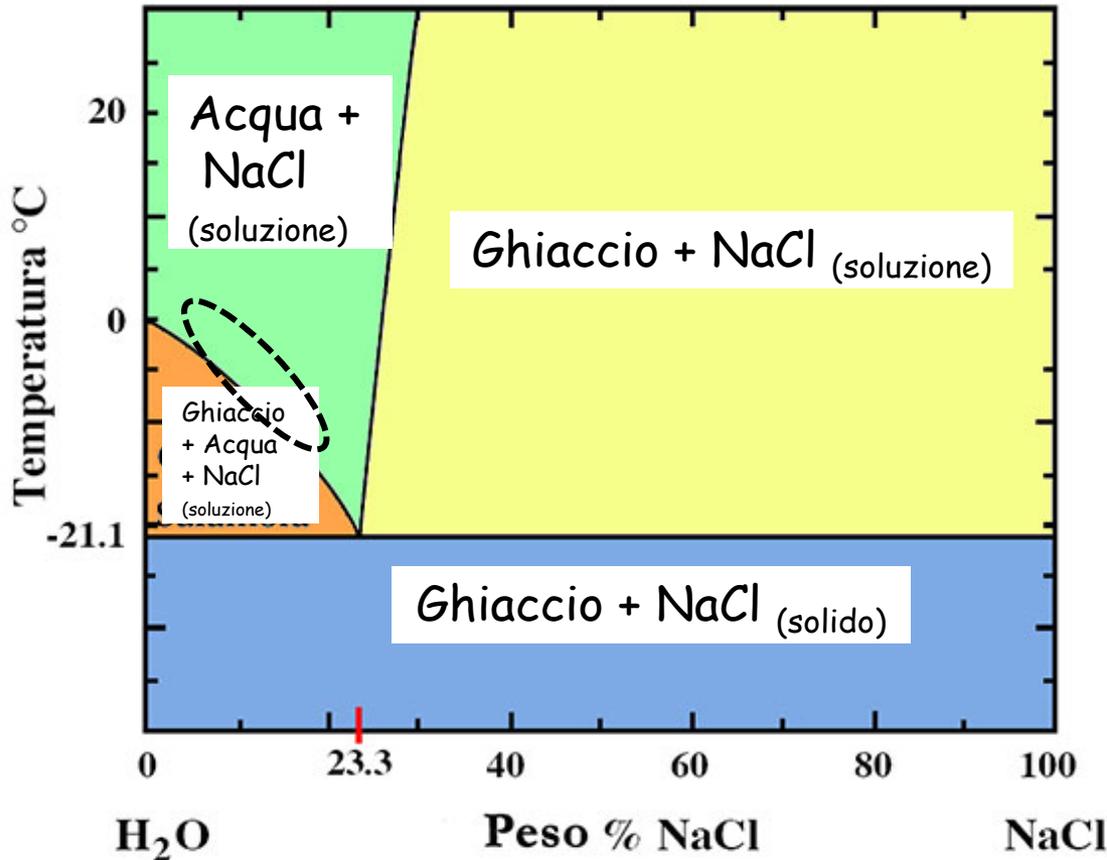
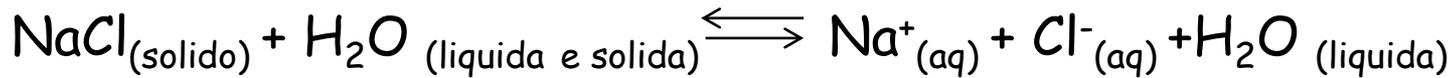
Queste ci dicono che questo ruolo «fondente» del sale sul ghiaccio ha assoluto bisogno della componente liquida (acqua) e che agisce bene a temperature non troppo basse.

I fattori metereologici (buone previsioni) contingenti sono quelli che alla fine determinano se lo spargimento del sale potrà essere efficace o meno e la quantità ottimale di sale da spargere

«Val più la pratica della grammatica»

Grazie
per
l'attenzione

Quale è la temperatura di fusione minima raggiungibile?



Dipende dal sale utilizzato

NaCl al 23.3% a $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$

MgCl₂ al 28% a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$

CaCl₂ al 31.2% a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ma... nel caso concreto di strade gelate questi numeri possono avere poco significato

Qui siamo in un sistema chiuso dove esiste sempre disponibilità per il processo di utilizzare non solo **ghiaccio e sale** ma anche e soprattutto **acqua liquida**. Se questa parte del sistema manca questo diagramma è privo di significato.