

הקפאת מים בעזרת חשמל

דוד אהרה*

הקדמה

המים, אשר נמנים עם החומרים הנפוצים ביותר בטבע, מכסים כ-70% מפני כדור הארץ. אף על פי שקרח מפשיר ב- 0°C , מים טהורים (ללא חלקיקי אבק, זיהומים, חיידקים וכו') יכולים לקפוא בטמפרטורה נמוכה הרבה יותר, עד כ- 40°C . מים בטמפרטורה הנמוכה מ- 0°C נקראים מים בקירור יתר (Supercooled water). מים בקירור יתר אינם יציבים מבחינה תרמודינמית, ולכן שינויים קטנים כגון רעידות יגרמו להקפאתם. ככל שדרגת קירור היתר (Supercooling) עולה, יציבות המים יורדת, והם יקפאו בקלות יתרה. בטבע קיימים יצורים שלמדו לשלוט על טמפרטורת הקיפאון של המים. ישנם דגים וחרקים שבעזרת חלבונים מסוימים מסוגלים להוריד את טמפרטורת הקיפאון. לעומתם, סוג מסוים של חיידקים מסוגל להקפיא מים קרוב מאוד ל- 0°C . ליכולת לשלוט על טמפרטורת הקיפאון של המים יכולים להיות שימושים רבים בתחומים שונים, כגון: הורדת גשמים וזריעת עננים, שימור מזון ורקמות, מניעת הקיפאון של יבולים חקלאיים ומניעת הצטברות של קרח על מטוסים, התפלת מים ויצירת קרח מלאכותי. לכן להבנת תהליך קיפאון המים והגורמים השולטים בו נודעת חשיבות רבה.

התגרענות וגידול

תהליך הקיפאון מורכב משני שלבים עיקריים. התגרענות (Nucleation) וגידול (Growth). התגרענות (נוקלאציה) היא תופעה פיזיקלית שמאפיינת את תחילתו של תהליך מעבר פאזה. התופעה מתאפיינת בכך ששינוי הפאזה מתחיל בנקודות מסוימות במרחב, והחומר סביב אותן נקודות עובר לפאזה החדשה. לנקודות אלו שבהן מתחיל מעבר הפאזה, קוראים אתרי התגרענות. ניתן לחלק את ההתגרענות לשני סוגים – התגרענות הומוגנית והתגרענות הטרוגנית (איור 1). בהתגרענות הומוגנית מעבר הפאזה מתחיל בנקודות אקראיות ומתרחש באופן אחיד ללא עדיפות לכיוון מסוים. בהתגרענות הטרוגנית לעומת זאת מעבר הפאזה מתחיל באזור ספציפי, וקיימת העדפה לכיוון מסוים, כגון קיפאון המתחיל בנקודת המפגש של המים והמצע או קיפאון שמתחיל במפגש המים והאוויר.



Heterogeneous Nucleation



Homogeneous Nucleation

איור 1: התגרענות הומוגנית והתגרענות הטרוגנית.

* ד"ר דוד אהרה - מדען במכון וייצמן למדע במחלקה לכימיה ומדעי החומרים. עובר עם פרופ' איגור לובומירסקי. עוסק באפיון חומרים קוטביים וחקירת הקפאת מים

במכנה, הרדיוס שעבורו האנרגיה מגיעה למקסימום, קטן עם הירידה בטמפרטורה.

גם המחסום האנרגטי (W^*) קטן עם הירידה בטמפרטורה, לפי הנוסחה הבאה:

$$W_{r^*} = W^* = \frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3 \cdot (\Delta G_{cryst(T)})^2}$$

משוואה 2. ניתן לראות שככל שהטמפרטורה יורדת, האנרגיה החופשית של הקיפאון גדלה (ניתן להסיק זאת בקלות מהגדרת האנרגיה החופשית של גיבס), ולכן המחסום האנרגטי קטן.

לכן, ככל שהטמפרטורה נמוכה יותר, נדרשים לחלקיקי הקרח גודל ואנרגיה קטנים יותר על מנת לגרום לקיפאון מלא של המים. כתוצאה מכך, הסיכויים לקיפאון גדלים עם ירידת הטמפרטורה.

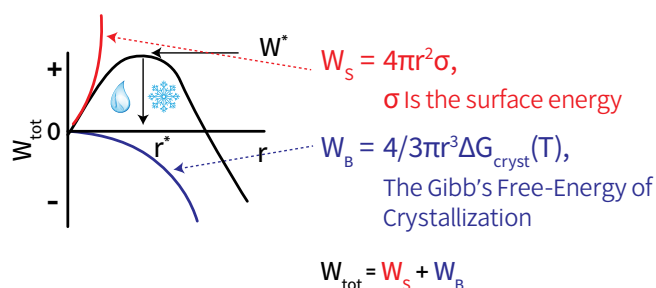
גורמים המשפיעים על טמפרטורת הקיפאון

קיימות שתי דרכים עיקריות להורדת טמפרטורת הקיפאון של המים: הורדת טמפרטורת ההפשרה של הקרח ומניעת תהליך הגידול. למעשה, כל חומר שמתמוסס במים מוריד את טמפרטורת ההפשרה. הסיבה לכך היא שמבחינה אנרגטית תמיסה תמיד תהיה יציבה יותר מהנוזל הנקי. אפקט זה נקרא האפקט הקולגיטיבי (Colligative), והוא תלוי בריכוז המומס או באופן מדויק יותר - באקטיביות של המים. האקטיביות של המים מחליפה את תפקיד ריכוז המומס במקרה של תמיסה לא אידיאלית ומכילה בתוכה גם את מידת יכולתו של המומס ליצור קשרים עם מולקולות המים. כאשר האקטיביות של מים טהורים שווה ל-1, היא יורדת ככל שריכוז המומס ויכולתו ליצור קשרים עם מולקולות המים עולים. ככל שאקטיביות המים יורדת, כך יורדת גם טמפרטורת ההפשרה וטמפרטורת הקיפאון. לדוגמה, המסת מלח שולחן (NaCl) במים יכולה להוריד את טמפרטורת ההפשרה בכ-20 מעלות; והוספת אתילן גליקול (נוזל הקירור של האוטו), היוצר קשרי מימן חזקים עם המים, יכולה להוריד את טמפרטורת ההפשרה בכ-50 מעלות.

חלבונים מונעי קיפאון ופולימרים מסוימים, כגון פוליויניל אלכוהול (PVA), מורידים את טמפרטורת הקיפאון כמעט ללא השפעה על טמפרטורת ההפשרה. חומרים אלו מונעים את גידול חלקיקי הקרח ובכך אינם מאפשרים להם להגיע לגודל הקריטי ולהתחיל את תהליך הקיפאון. יתרונם הגדול הוא בכך שכמות קטנה מהם גורמת להורדה משמעותית של טמפרטורת הקיפאון.

כדי לעבור משלב ההתגרענות לשלב הגידול ישנו צורך לעבור מחסום אנרגטי. הסיבה לכך שקיימים מים בקירור יתר אך אין קרח בחימום יתר היא שמחסום האנרגטי ליצירת נוזל ממוצק קטן בהרבה ממחסום האנרגטי ליצירת מוצק מנוזל. כדי לעבור את המחסום האנרגטי, הגרעין חייב לעבור גודל מסוים (גודל קריטי). מתחת לגודל זה חלקיקי הקרח יותך חזרה, ותהליך הקיפאון יתרחש מעליו.

התרשים שלהלן מציג את האנרגיה של חלקיקי קרח במים, כתלות ברדיוס (מתוך הנחה שהחלקיק עגול):



איור 2: תלות האנרגיה החופשית ברדיוס החלקיק שנוצר. עד גודל מסוים גידול החלקיק יגרום לחלקיק המוצק להיות פחות יציב, ולכן הוא ימס. מעל גודל זה, ככל שהחלקיק יגדל - הוא יהיה יציב יותר ולכן הוא יגדל על חשבון הנוזל.

כפי שניתן לראות, ככל שרדיוס החלקיק גדל, כך אנרגיית פני השטח (σ -Surface energy) גדלה. מקורה של אנרגיית פני השטח הוא בכך שהקשרים הבין-מולקולריים שבין מולקולות המים לבין עצמן חזקים יותר מהקשרים שבין מולקולות המים לקרח שנוצר. מצד שני, מתחת ל-0°C, ככל שרדיוס החלקיק גדל - האנרגיה החופשית ($\Delta G_{cryst(T)}$) שלו הופכת לשלילית יותר ויותר (מצב יציב יותר).

סכמה של שתי הפונקציות הללו תניב פונקציה המייצגת את אנרגיית החלקיק כתלות בגודלו, כפי שמוצג (בצבע שחור) באיור 2. פונקציה זו מסוגלת להסביר מדוע מים מקוררים-יתר אינם קופאים כבר ב-0°C. קיפאון של מים מקוררים-יתר יתרחש אם גידול חלקיקי הקרח יוביל לירידה באנרגיה - אך עד רדיוס מסוים, אשר מסומן בגרף כ- r^* ותלוי בטמפרטורה, קיימת עלייה באנרגיה עם גידול חלקיקי הקרח, הנובעת מעליית אנרגיית פני השטח. מחסום אנרגטי זה מונע ממים מקוררים-יתר לקפוא בקרבת 0°C.

r^* קטן עם הטמפרטורה לפי הנוסחה הבאה:

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_{cryst(T)}}$$

משוואה 1. הנוסחה ל- r^* : הרדיוס שמעליו מתחיל תהליך הקיפאון

מאחר שהאנרגיה החופשית של ההתגבשות הופכת לשלילית יותר ויותר עם הירידה בטמפרטורה, ומאחר שהיא נמצאת

במהלך הקירור פני השטח "החיוביים" נטענים במטען חשמלי חיובי, ו"השליליים" - במטען חשמלי שלילי. מחקרים רבים הראו שניתן להשפיע על נקודת הקיפאון של מים מקוררים-יתר על ידי הפעלת מתח חשמלי על המים. התופעה המכונה "הקפאה חשמלית" (Electrofreezing) דווחה לראשונה על ידי פיזיקאי בשם דופור (Dufour) [2] במהלך המאה ה-19. מאז ועד ימינו אנו, למרות מחקרים רבים בתחום של הקפאה חשמלית, עדיין המנגנון של תופעה זו אינו מובן לגמרי, והוא שנוי במחלוקת. אחד ההסברים המקובלים להקפאה חשמלית הוא שהשדה החשמלי מסדר את מולקולות המים למבנה דמוי קרח ובכך מעודד את ההקפאה. הבעיה במנגנון זה היא שהדמיות ממוחשבות הראו שצריך שדה חשמלי של לפחות מיליון וולט לסנטימטר כדי לסדר את מולקולות המים. במציאות לא ניתן להגיע לשדה חשמלי גדול כל כך כיוון שהמים מתפרקים לחמצן ומימן בשדה נמוך יותר. גם ניסויים שנעשו הראו שהקפאה חשמלית אינה נובעת מסידור מולקולות המים על ידי השדה החשמלי.

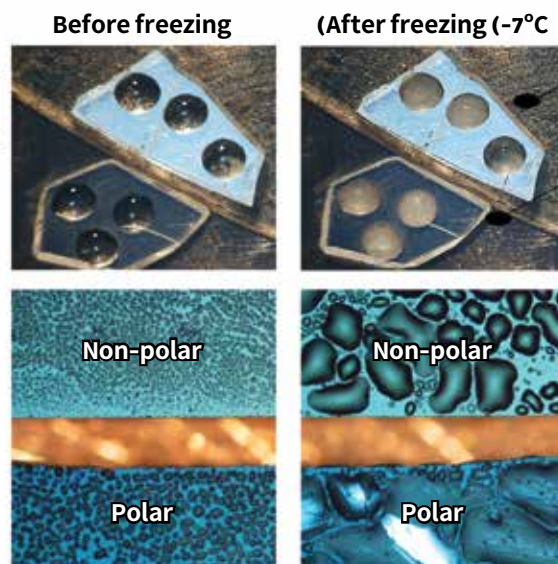
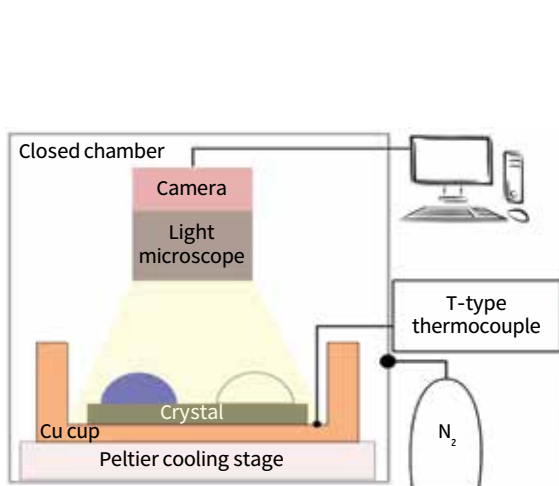
הקפאה על גבישים פיירו-חשמליים

בניסוי שפורסם בכתב העת המדעי Science [3] ושנערך גם הוא במכון ויצמן על ידי קבוצת המחקר של פרופ' לובומירסקי, הראו החוקרים שמים קופאים על פני השטח הנתענים חיובית בקירור של חומר קוטבי בטמפרטורה הגבוהה בכ-10 מעלות מהמים על פני השטח הנתענים שלילית בקירור של אותו חומר (איור 3). כיוון שכיון השדה החשמלי לא אמור להשפיע על סידור המים, ברור היה שחייב להיות הסבר נוסף להקפאה חשמלית, לפחות במקרה שמקור החשמל הוא בגבישים קוטביים [4].

כיוון שקרח תמיד מפשיר ב-0°C, ניתן להעלות את טמפרטורת הקיפאון של המים רק עד טמפרטורה זו (להגיע לקיפאון ללא קירור יתר). אחת הדרכים להקטנת קירור היתר היא שימוש בחומרים בעלי מבנה גבישי הדומה למבנה הגבישי המשושה (הקסגוני) של הקרח. גדילה של גביש בעקבות התאמתו למבנה של המצע שעליו הוא גדל קרויה גדילה אפיטקסילית (Epitaxy). הדוגמה המוכרת ביותר לחומרים אלה היא יודיד הכסף (AgI) המשמש בזריעת עננים, תהליך שבו מפזרים חלקיקים בתוך העננים הגורמים להיווצרות חלקיקי קרח ולהגברת המשקעים מעננים אלה. את היכולת של יודיד הכסף להוריד את דרגת קירור היתר של מים גילה הפיזיקאי ברנרד וונגוט (Vonnegut), אחיו של הסופר הידוע קורט וונגוט, בסוף שנות הארבעים של המאה העשרים. במשך שנים יוחסה העלאת טמפרטורת הקיפאון אך ורק לעובדה שהמבנה הגבישי של יודיד הכסף כמעט זהה למבנה הגבישי של הקרח, ולכן הוא מעודד את ההתגרענות של הקרח ומייצב את החלקיקים עד הגעתם לגודל הקריטי.

הקפאה חשמלית

ההסבר להעלאת טמפרטורת הקיפאון על ידי יודיד הכסף השתנתה ב-2018 [1] כאשר קבוצת המחקר - בראשות פרופ' איגור לובומירסקי, פרופ' מאיר להב וד"ר דוד אהרה - מהמחלקה לכימיה מולקולרית ומדעי החומרים במכון ויצמן למדע, הראתה שאחד הגורמים להורדת קיפאון היתר על ידי יודיד הכסף הוא יכולתו של חומר זה לייצר חשמל במהלך הקירור. יכולת זו קרויה פירו אלקטריות (Pyroelectricity), והיא תכונה של חומרים קוטביים (Polar) כמו יודיד הכסף. לחומר קוטבי יש פני שטח "חיוביים" בצד אחד ו"שליליים" בצד השני.



איור 3: מערכת הניסוי להקפאת מים על חומרים קוטביים ולא קוטביים. ניתן לראות שהמים קופאים בטמפרטורה גבוהה יותר על החומר הקוטבי.

טמפרטורת הקיפאון רק ליד משטחים טעונים ורק בריכוזים נמוכים. בריכוזים גבוהים גם יונים אלו יורידו את טמפרטורת הקיפאון עקב האפקט הקוליגטיבי.

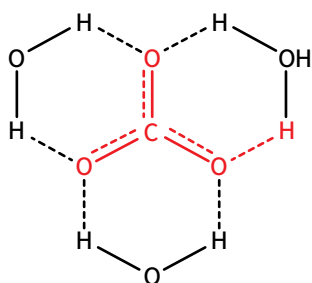
בניגוד ליונים "יוצרי הקרח", יונים אחרים, כגון H_3O^+ , SO_4^{2-} , Cl^- מפריעים ליצירת המשושים דמויי הקרח במים ובכך מורידים את טמפרטורת הקיפאון. לכן ניתן לכנות יונים אלה כ"שוברי קרח".

הקפאה חשמלית על אלקטרודות מתכתיות

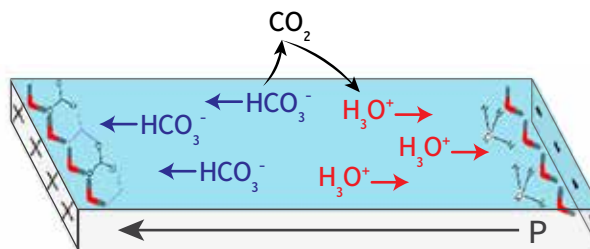
מובן שניתן להקפיא מים גם על ידי הפעלת מתח חיצוני על אלקטרודות מתכתיות הנמצאות בתוך המים (איור 6). התגלה שמתכות שונות מקפיאות מים בטמפרטורות שונות ותחת מתחים חשמליים שונים. לדוגמה, אלומיניום ומגנזיום מקפיאים מים כמעט ללא קירור יתר כאשר מופעל עליהם מתח של 50 וולט ומעלה. לעומתן, הפעלת מתח על זהב או גרפיט אינה מביאה כלל להקפאה חשמלית. בנוסף גילו החוקרים ממכון ויצמן למדע, כי הפעלת מתח ללא היווצרות זרם חשמלי במים אינה מעלה את טמפרטורת הקיפאון על אלקטרודות מתכתיות [7]. כמו במקרה של חומרים קוטביים, תוצאות אלה מראות שסידור המים על ידי השדה החשמלי אינו הגורם העיקרי להקפאה חשמלית בעזרת אלקטרודות מתכתיות. עובדה זו מעלה את השאלות הבאות: מה הוא מנגנון ההקפאה

בעזרת הדמיה ממוחשבת, אשר בוצעה על ידי הקבוצה של פרופ' דניאל הריס [5] מהאוניברסיטה העברית בירושלים ובעזרת ניסויים נוספים, הגיעו החוקרים למסקנה שאת ההבדל בטמפרטורת הקיפאון בין משטח טעון חיובי למשטח טעון שלילי ניתן להסביר על ידי הימצאות, בריכוז זעיר (>0.1 מילי מולר - mM), של יוני ביקרבונט (HCO_3^-), הנוצרים מהתמוססות של CO_2 אטמוספרי במים בקירור יתר. ליונים אלה מבנה טריגונאלי מישורי המדמה את האופן שבו מחוברים מולקולות המים בגביש הקרח (איור 4). כאשר נוצר שדה חשמלי, נמשכים יוני הביקרבונט לקוטב החיובי, מסתדרים ומייצבים את המשושים דמויי הקרח על ידי זה שהם מחליפים קשרי מימן בקשרים קובלנטיים. בדרך זו מתחילים יוני הביקרבונט את תהליך ההתגרענות של הקרח ומעלים את טמפרטורת הקיפאון.

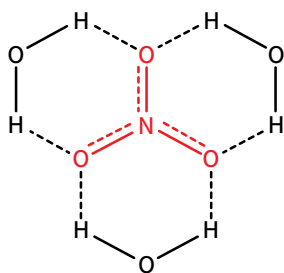
עוד גילו החוקרים ממכון ויצמן, שיונים נוספים במבנה טריגונאלי מישורי (איור 5) משפיעים על טמפרטורת הקיפאון של מים בקירור יתר [6], בדרך דומה. לדוגמה, NO_3^- מעלה את טמפרטורת הקיפאון ליד הצד הטעון החיובי של הגביש הקוטבי, בעוד גואנידיניום ($guanidinium (Gdm^+)$) וביגואניד ($biguanide (bi_Gdm^+)$) מעלים את טמפרטורת הקיפאון ליד הצד הטעון השלילי של הגביש הקוטבי. לכן ניתן לקרוא ליונים אלה "יוצרי קרח". חשוב לציין שיונים "יוצרי קרח" מעלים את



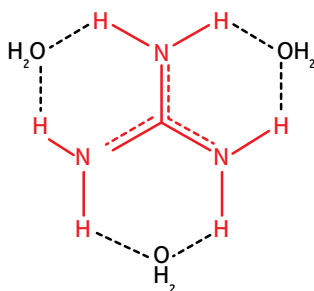
Bicarbonate



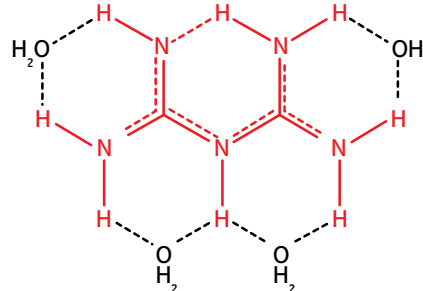
איור 4: השפעת הקיטוב והשדה החשמלי של הגביש קוטבי על יוני הביקרבונט, אשר מתרכזים בקצהו החיובי של הגביש ומקלים על ההתגרענות של הקרח.



Nitrate



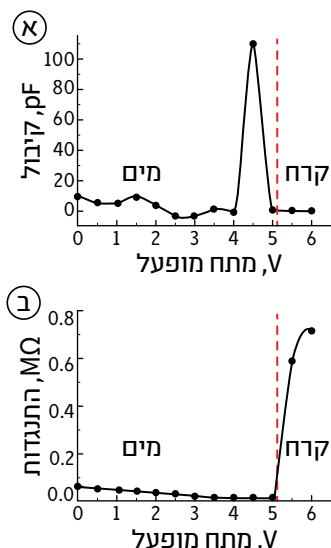
Guanidinium



Biguanide

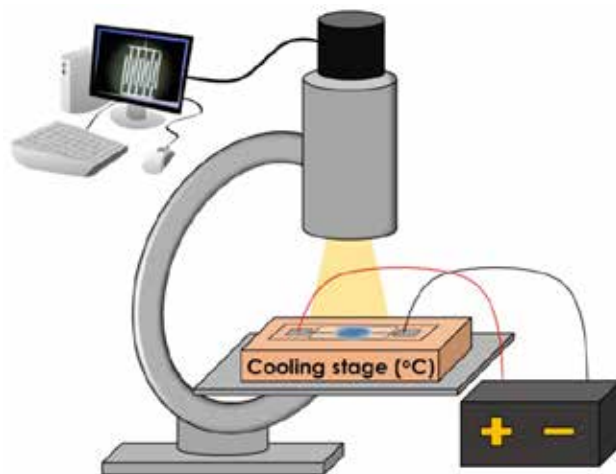
איור 5: דוגמאות ליונים בעלי מבנה טריגונאלי מישורי "יוצרי קרח".

לסיכום, קיפאון מים הוא תופעה מורכבת מאוד. ועל אף שהיא נחקרת במשך שנים רבות ופורסמו עליה אין ספור מאמרים, היא עדיין אינה מובנת עד תומה.



איור 7: מעקב אחרי השינוי (א) בקיבול החשמלי וההתנגדות החשמלית (ב) במהלך ניסוי הקפאה חשמלית של מים בקירור יתר על אלקטרודות מתכתיות.

החשמלית בעזרת אלקטרודות מתכתיות? האם גם במקרה זה ההקפאה החשמלית נובעת מיונים "יוצרי קרח"? ואם כן, מה הם יונים אלה ומה מקורם? על שאלות אלה מנסים כיום החוקרים בקבוצה של פרופ' לובומירסקי לענות בעזרת מעקב אחרי השינויים בהתנגדות החשמלית ואחרי הקיבול החשמלי בין האלקטרודות (איור 7).



איור 6: מערכת הניסוי להקפאת מים על אלקטרודות מתכתיות.

- Curland, S.; Javitt, L.; Weissbuch, I.; Ehre, D.; Lahav, M.; Lubomirsky, I., "Heterogeneous Electrofreezing Triggered by CO₂ on Pyroelectric Crystals: Qualitatively Different Icing on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces", **Angew Chem Int Edit** **59** (36), 15570-15574 (2020) <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202006433>
- Curland, S.; Allolio, C.; Javitt, L.; Ben-Ami, S. D.; Weissbuch, I.; Ehre, D.; Harries, D.; Lahav, M.; Lubomirsky, I., "Heterogeneous Electrofreezing of Super-Cooled Water on Surfaces of Pyroelectric Crystals is Triggered by Trigonal Planar Ions", **Angew Chem Int Edit** **59** (36), 15575-15579 (2020) <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202006435>
- Peleg, Y.; Yoffe, A.; Ehre, D.; Lahav, M.; Lubomirsky, I., "The Role of the Electric Field in Electrofreezing", **J Phys Chem C** **123** (50), 30443-30446 (2019) <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09399>

מקורות

- Curland, S.; Meirzadeh, E.; Cohen, H.; Ehre, D.; Maier, J.; Lahav, M.; Lubomirsky, I., "The Contribution of Pyroelectricity of AgI Crystals to Ice Nucleation", **Angew Chem Int Edit** **57** (24), 7076-7079 (2018) <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201802291>
- Dufour, L., "Ueber das Gefrieren des Wassers und über die Bildung des Hagels", **Poggendorff Ann. Phys.** **114**, 530-554 (1861) <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18621901203>
- Ehre, D.; Lavert, E.; Lahav, M.; Lubomirsky, I., "Water Freezes Differently on Positively and Negatively Charged Surfaces of Pyroelectric Materials", **Science** **327** (5966), 672-675 (2010) <http://dx.doi.org/10.1126/science.1178085>
- Belitzky, A.; Mishuk, E.; Ehre, D.; Lahav, M.; Lubomirsky, I., "Source of Electrofreezing of Supercooled Water by Polar Crystals", **J Phys Chem Lett** **7** (1), 43-46 (2016) <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02089>