

Fizyka w szklance piwa

Bohdan GRZĄDKOWSKI

Każdy z Was, Drodzy Czytelnicy, obserwował kiedyś pęcherzyki gazu unoszące się do góry w szklance wypełnionej świeżym, chłodnym piwem (alkohol szkodzi zdrowiu!!!). Podobne zjawisko można zobaczyć w szklance z wodą sodową – dla ustalenia uwagi pozostaniemy jednak przy piwie. Postaramy się opisać tutaj wzrost i ruch bąbelków. Jak wiadomo, piwo jest nasycone dwutlenkiem węgla. Dopóki jest ono zamknięte w butelce (choć niektórzy wolą piwo z puszki) pod zwiększonym ciśnieniem, nic ciekawego się nie dzieje. Jednak w momencie gdy ją otworzymy, ciśnienie w butelce zmniejsza się na tyle, że CO_2 uwalnia się w postaci pęcherzyków tworzących się na dnie i ściankach szklanki. Piwo, zaraz po otwarciu butelki znajduje się w stanie niestabilnym. Właśnie zmiana ciśnienia powoduje, że CO_2 „woli” przechodzić w stan gazowy niż pozostawać rozpuszczone w piwie. Bąbelki tworzą się na drobnych nierównościach na powierzchni szklanki (to trochę tak, jak para wodna w chmurach kondensuje się na pyłkach znajdujących się w powietrzu i spada w postaci deszczu). Można sprawdzić, że po wsypaniu do szklanki, na przykład, pieprzu (!) lub cukru (już lepiej) szybkość powstawania bąbelków znacznie wzrasta. Na początku pęcherzyki rosną przyklejone do ścianek, dopiero gdy działająca na nie siła wyporu stanie się większa niż siła napięcia powierzchniowego utrzymująca je przy ściance, odrywają się i wędrują do góry. Wyobraźcie sobie, że problem bąbelków w piwie jest traktowany na tyle poważnie, że dwóch chemików ze Stanford University, Neil Shafer i Richard Zare, przeprowadziło doświadczenia, w których zmierzili szybkość powiększania się pęcherzyków w miarę wznoszenia i zależność ich położenia od czasu [1]. Spróbujmy zbudować model opisujący wzrost bąbelków, a nieco później zastanowimy się nad ich ruchem ku powierzchni. Dzięki wspomnianym chemikom będziemy w stanie porównać przewidywania modelu z danymi doświadczalnymi.

Dlaczego pęcherzyki rosną?

Naiwnie narzucająca się odpowiedź brzmi: w miarę oddalania się od dna szklanki maleje ciśnienie hydrostatyczne (piwostatyczne), bąbelki są słabiej ściskane i dzięki temu rośnie ich objętość. Po chwili zastanowienia zauważymy jednak, że jest to wyjaśnienie błędne. Na powierzchni piwa panuje ciśnienie atmosferyczne 1 atm. Jak łatwo zauważyć gołym okiem, pęcherzyki wędrujące od dna do powierzchni zwiększają swoje rozmiary mniej więcej 2-krotnie (objętość rośnie 2³-krotnie). Z równania gazu doskonałego wiemy, że $pV = \text{const}$, zatem 8-krotne zwiększenie objętości nastąpiłoby pod wpływem tyleżkrotnego zmniejszenia ciśnienia. Ponieważ na powierzchni ciśnienie jest równe 1 atm, zatem na dnie szklanki musielibyśmy mieć aż 8 atm! Naturalnie jest to możliwe, ale taki kufel musiałby mieć około 80 m wysokości (piękny widok!). Musimy zatem takie rozwiązanie odrzucić.

Jak wiemy, bąbelki to dwutlenek węgla rozpuszczony w piwie, który po otwarciu butelki uwalnia się w postaci gazu. To właśnie kosztem nadmiaru (w warunkach zmniejszonego ciśnienia po otwarciu butelki) CO_2 w piwie następuje przyrost objętości pęcherzyków, stanowią one „centra parowania”: całą swoją powierzchnią pochłaniają dwutlenek węgla rozpuszczony w piwie. W oparciu o to spostrzeżenie zbudujemy prosty model bąbelka oparty na następujących założeniach:

Świat kwazicząstek

Tomasz DIETL

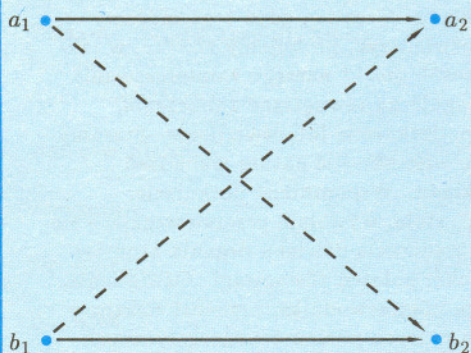
Przeglądając szkolne, a także akademickie podręczniki fizyki, można odnieść wrażenie, że nie przystają one zupełnie do otaczającej nas rzeczywistości. Opisują bowiem świat pojedynczych lub nieoddziałujących obiektów fizycznych, w najlepszym razie rozważane są w nich oddziaływania lub zderzenia dwóch ciał, podczas gdy nasze otoczenie – od materii jądrowej poprzez atomy, ciecze, ciała stałe i gwiazdy – zbudowane jest z wielkiej liczby gęsto upakowanych i omal nieprzerwanie zderzających się ciał – cząstek lub atomów. Wbrew dość powszechnemu przekonaniu, wywodzącemu się z klasycznego opisu gazów doskonałych, złożony ruch cząstek, np. elektronów w atomach lub metalach, bynajmniej nie zamiera w zerowej temperaturze. W tych warunkach układ nie przekazuje jedynie energii do otoczenia, gdyż znajduje się wówczas w stanie o swojej najniższej energii – w stanie podstawowym.

Z praktycznych względów rzadko interesują nas jednak własności całego układu. Częściej, gdyż tego możemy doświadczyć, próbujemy zbadać, w jaki sposób obiekt naszego zainteresowania reaguje na zewnętrzne zaburzenie, np. dotknięcie lub oświetlenie. Staramy się więc określić naturę wzbudzeń układu. Wspomniane dotknięcie, np. stołu, wywołuje przemieszczające się z prędkością dźwięku drgania atomów wokół położenia równowagi. Oświetlenie, np. półprzewodnika, przenosi elektrony do pustych poziomów energetycznych (z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa), wywołując powstanie par elektron-dziura. Zaburzony układ można więc opisać poprzez podanie rodzaju, energii i liczby wzbudzeń elementarnych, tzw. kwazicząstek, dających przyczynek do całkowitej energii wzbudzenia. W omówionych przykładach stanowiły je drgania sieci atomów, zwane fononami oraz powiązane przyciąganiem kulombowskim pary elektron-dziura, tzw. ekscytyny. Formalizm ten jest niesłychanie wygodny, gdyż przy niezbyt silnym zaburzeniu i w odpowiednio niskiej temperaturze liczba kwazicząstek jest na tyle mała, że można zaniedbać ich oddziaływania. A więc nauka wyniesiona ze szkoły lub z uczelni nie idzie na marne.

Kwazicząstki charakteryzuje ładunek q , spin s (wewnętrzny moment pędu w jednostkach \hbar , stałej Plancka h podzielonej przez 2π) oraz zależność

energii od pędu, $\varepsilon(p)$, lub – na mocy dualizmu korpuskularno-falowego – częstości własnej $\omega = \varepsilon/\hbar$ od długości fali $\lambda = h/p$. W przypadku fononów $q = 0$, $s = 0$, $\varepsilon = vp/\hbar$, gdzie v jest prędkością dźwięku. Dla ekscytonu $q = 0$, $s = 0$, $\varepsilon = p^2/2M$, gdzie $M = m_e^* + m_h^*$ jest sumą mas efektywnych elektronu w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym. Ze względu na wpływ potencjału pochodzącego od atomów tworzących półprzewodnik masy efektywne różniących się znacznie od masy swobodnego elektronu m ; w zależności od materiału m^* zmienia się w granicach od $0,001m$ do $2m$.

Podobnie jak cząstki, kwazicząstki danego rodzaju są nierozróżnialne. Ta własność obiektów mikroświata, pozornie bez większego znaczenia, ma bardzo ważne konsekwencje. Zastanówmy się więc nad prawdopodobieństwem przejścia dwóch identycznych cząstek znajdujących się w punktach a_1 i b_1 do punktów a_2 i b_2 . Ze względu na nierozróżnialność cząstek musimy rozważyć zarówno proces „wprost” $a_1 \rightarrow a_2$, $b_1 \rightarrow b_2$ (linie ciągłe na rysunku), jak i proces „wymiany” $a_1 \rightarrow b_2$, $b_1 \rightarrow a_2$ (linie przerywane).



Można by więc sądzić, że proces wymienny zawsze zwiększa całkowite prawdopodobieństwo przejścia, przy czym, gdy $a_2 = b_2$, zwiększenie to jest dwukrotne. Rozumowanie to jest jednak równie błędne jak twierdzenie, że przy badaniu zjawiska interferencji metodą Younga otwarcie drugiej szczeliny zwiększy dwukrotnie natężenie światła na ekranie. Jak wiemy, w doświadczeniu Younga w zależności od punktu ekranu obserwujemy **wzmocnienie** (czterokrotne) bądź pełne **wygaszenie** światła. O tym, czy w punkcie r następuje wzmocnienie czy osłabienie, decyduje względna faza fal elektromagnetycznych pochodzących z dwóch szczelin; oznaczmy tę fazę przez β .

W przypadku dwóch cząstek musimy więc wiedzieć, jaka jest względna faza β procesu wprost i procesu wymiennego. Ponieważ, jak widać na rysunku, dwa następujące po

1. bąbelki są kuliste,
2. ciśnienie hydrostatyczne jest stałe (poprzednie rozważania pozwalają przyjąć to założenie, przynajmniej przy opisie doświadczeń wykonanych przy użyciu szklanek o normalnych rozmiarach),
3. szybkość pochłaniania CO_2 jest wprost proporcjonalna do powierzchni pęcherzyka:

$$(1) \quad \frac{dN}{dt} = \gamma 4\pi r^2,$$

gdzie N jest liczbą cząsteczek CO_2 w pęcherzyku, r jego promieniem, a γ stałym współczynnikiem proporcjonalności,

4. dodatkowo zakładamy, że ciśnienie CO_2 spowodowane istnieniem napięcia powierzchniowego można pominąć,

Ciśnienie powierzchniowe w przypadku sfery zależy od promienia jak $2\sigma/r$, gdzie σ jest stałym współczynnikiem napięcia powierzchniowego. Widać stąd, że dla r bardzo małego (zgadnij sam, co to znaczy, Drogi Czytelniku) ten efekt może być istotny. Jeśli ograniczymy rozważania do bąbelków średnich rozmiarów (tak jak tutaj), to można przyjąć, że efekty związane ze zmianą napięcia powierzchniowego są pomijalne. W rzeczywistości jednak efektywnie uwzględniamy napięcie powierzchniowe zakładając kulistość bąbelków.

5. temperatura w szklance jest stała.

Zakładając w dodatku, że CO_2 w pęcherzyku spełnia równanie gazu doskonałego: $pV = kTN$, gdzie p , V , T , N to ciśnienie, objętość, temperatura i liczba cząsteczek CO_2 , a k – stała Boltzmanna, dostajemy

$$(2) \quad \frac{dN}{dt} = \frac{p}{kT} \frac{dV}{dt} = \frac{p}{kT} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}.$$

Korzystając z założenia 3. otrzymujemy proste równanie

$$(3) \quad \frac{dr}{dt} = \frac{\gamma kT}{p} = \text{const},$$

skąd

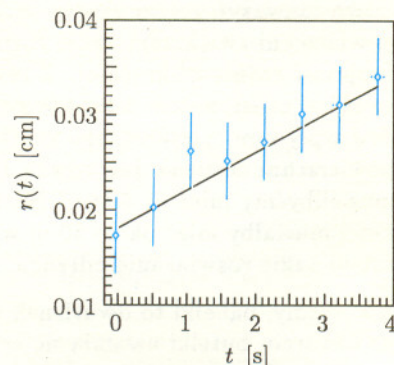
$$(4) \quad r(t) = r_0 + v_r t,$$

dla $v_r = \frac{\gamma kT}{p}$. Uwzględnienie napięcia powierzchniowego

prowadziłoby do pojawienia się w ostatnim równaniu dodatkowego wyrazu proporcjonalnego do $\sigma \log\left(\frac{r}{r_0}\right)$.

Chemicy, o których wspominałem, przeprowadzili pomiary zależności promienia pęcherzyka od czasu. Okazało się, że przedstawiony powyżej model świetnie opisuje dane doświadczalne przedstawione na rysunku 1.

Rys. 1. Promień unoszącego się bąbelka w zależności od czasu. Ramiona diamentyków ilustrują wielkość błędów doświadczalnych (odchylenie standardowe) popełnianych przy pomiarze rozmiarów bąbelków i czasu. Ciągła linia opisuje najlepsze dopasowanie przewidywań modelu (równanie (4)) do danych doświadczalnych (promień początkowy $r_0 = 0,018 \pm 0,004$ cm, prędkość $v_r = 0,004 \pm 0,001$ cm/s). Możemy powiedzieć, że nasz prosty model bardzo dobrze opisuje wyniki doświadczalne.



Ruch bąbelków

Teraz spróbujemy odpowiedzieć na pytanie, jak zmienia się w czasie położenie pęcherzyka CO_2 w szklance z piwem. Najpierw znajdziemy siły działające na pęcherzyk. Pierwsza z nich to siła wyporu

poniejszona o ciężar pęcherzyka, równa, zgodnie z prawem Archimedesesa:

$$(5) \quad F_W = V(\rho - \rho')g \simeq V\rho g,$$

gdzie ρ , ρ' to gęstość piwa i gęstość CO_2 w pęcherzyku, a g jest przyspieszeniem ziemskim. Pominięcie ρ' po prawej stronie powyższego wzoru jest uzasadnione. Załóżmy teraz dodatkowo, że prędkość ruchu pęcherzyków jest na tyle mała, że podczas ruchu zachowują one kształt sferyczny. Przy dużych prędkościach założenie to przestaje być słuszne, a z kul robią się poziomo spłaszczone dyski. Naturalnie, jak to w fizyce bywa, nie będziemy rozważać tego trudnego, realistycznego przypadku, lecz ograniczymy się do rozpatrzenia sytuacji, gdy bąbelki zachowują kształt sferyczny.

Podczas ruchu pęcherzyka, oprócz siły wyporu i ciężkości, działa na niego również siła oporu, a jej prawidłowy opis to najtrudniejszy punkt naszych rozważań. Zauważmy najpierw, że bąbelki poruszają się coraz szybciej; widocznie siła oporu rośnie wolniej niż siła wyporu $F_W = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$. Do opisu siły oporu posłużymy się tzw. prawem Stokesa, które mówi, że siła oporu działająca na sferyczną kulę poruszającą się w nieskończonym, lepkim ośrodku wynosi

$$(6) \quad F_S = 6\pi\eta r \frac{dz}{dt},$$

gdzie $\eta = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/(cm}\cdot\text{s)}$ to współczynnik lepkości, r – promień kulki, a $\frac{dz}{dt}$ – jej prędkość.

Zauważ, Drogi Czytelniku, że gdy ciecz jest nielepka ($\eta = 0$), to $F_S = 0$, co jest na pierwszy rzut oka niezgodne z naszą intuicją. Jest to jednak zupełnie niezła intuicja, gdyż dość rzadko (nigdy) mamy do czynienia z nielepkiem przepływem, taka nielepka woda nazywana jest czasami suchą wodą.

Zakładając, że F_S opisuje siłę oporu działającą na pęcherzyk, jesteście teraz w stanie napisać równanie ruchu

$$(7) \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g - 6\pi\eta r \frac{dz}{dt},$$

gdzie z oznacza pionową współrzędną bąbelka, natomiast m dane jest wzorem

$$(8) \quad m = \frac{\kappa}{2} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \rho.$$

Zauważmy, że dla $\kappa = 2$, m jest masą piwa (!) zawartą w kuli o rozmiarach pęcherzyka. W zasadzie, zamiast m powinniśmy wstawić tam masę pęcherzyka $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho'$, musimy jednak pamiętać, że obiekt poruszający się w lepkim ośrodku „ciągnie” za sobą „przylepioną” do siebie ciecz. W porównaniu z nią rzeczywistą masę CO_2 w bąbelku można pominąć. Właśnie dlatego w równaniu ruchu (7) pominęliśmy masę CO_2 , a wprowadziliśmy sparametryzowaną wzorem (8) tę dodatkową, „przylepioną” masę piwa.

Współczynnik κ wprowadziliśmy po to, by sprawdzić, jak silnie ruch pęcherzyka zależy od wielkości „przylepionej” masy. Znalezione przez nas równanie daje się przepisać w wygodniejszej postaci:

$$(9) \quad \dot{\omega} = f(t)\omega + h,$$

gdzie $\omega = \dot{z}(t)$, $f(t) = -\frac{9\eta}{\kappa\rho r^2(t)}$, $h = \frac{2g}{\kappa}$. Standardowe metody rozwiązywania równań różniczkowych (zamiana zmiennych i uźmiennianie stałej) prowadzą do następującego wyrażenia

$$(10) \quad \omega = \frac{ah}{V} e^{-u} \int_{u_0}^u \frac{e^x}{x^2} dx,$$

sobie procesy wymienne są równoważne procesowi wprost, więc

$$\beta^2 = 1.$$

Widzimy zatem, że istnieją dwie możliwości, $\beta = 1$ i $\beta = -1$. Pierwsza z nich zachodzi dla cząstek i kwazicząstek, dla których spin jest liczbą całkowitą. Nazywamy je bozonami. Ze względu na konstruktywną interferencję procesów wprost i wymiennych bozony są towarzyskie: prawdopodobieństwo przejścia bozonu do jakiegoś stanu jest tym większe, im więcej już ich w tym stanie jest. Jest to powód wielu niezwykłych zjawisk: akcji laserowej, nadciekłości i nadprzewodnictwa.

W przypadku lasera fotony krążące między zwierciadłami „wymuszają” taką rekombinację par elektron-dziura, która wiąże się z powstaniem fotonów o tej samej częstotliwości i fazie. W zjawisku nadciekłości i nadprzewodnictwa ruch atomów ^4He lub par elektronowych odbywa się bez tarcia, bowiem wszystkie są w tym samym stanie kwantowym, maszerują w tym samym szeregu, z którego jest je bardzo trudno wyrwać.

W przeciwieństwie do bozonów fermiony – cząstki o spinie połówkowym – unikają się. Ze względu na destruktywną interferencję procesu wprost i wymiennego obowiązuje dla nich zakaz Pauliego: w tym samym stanie kwantowym może znajdować się co najwyżej jeden fermion. Zakaz Pauliego określa obserwowaną doświadczalnie budowę jąder atomowych i atomów. Leży więc u podstaw techniki jądrowej i chemii.

Chociaż kwazicząstki są bądź bozonami, bądź fermionami, wykryto zjawiska, w których następuje przemiana statystyczna – fermiony zamieniają się w bozony lub bozony w fermiony. Dla przykładu, ekscyton jest bozonem, ale w odpowiednio wysokiej temperaturze, nim elektron i dziura znikną (przekazując energię wzbudzenia np. fotonom lub fononom), nastąpić może dysocjacja ekscytonu na dwa niezależnie poruszające się fermiony – elektron i dziurę. Z kolei w niskiej temperaturze i przy dostatecznie dużej koncentracji ekscytonów (a więc przy dużym natężeniu światła i odpowiednio powolnej rekombinacji) w niektórych materiałach zachodzi „skroplenie” ekscytonów w ciecz (plazmę) elektronowo-dziurową. W cieczy tej pary elektron-dziura tracą całkowicie swoją indywidualność. Ciecz ta przypomina raczej stopiony metal, w którym zakaz Pauliego i siły kulombowskie między wszystkimi ładunkami wyznaczają ruchy

elektronów i dziur (dodatnich jonów w metalu). Innym przykładem przemiany statystycznej jest nadprzewodnictwo metali. Wiąże się ono z istnieniem obszaru odkształcenia sieci krystalicznej za poruszającym się elektronem, który może „spułapkować” inny elektron. W dostatecznie niskiej temperaturze powstałe pary, bozony, nie rozpadają się, a więc staje się możliwa ich kondensacja – przejście do jednego stanu kwantowego.

Czy bozony i fermiony wyczerpują wszystkie możliwości? Czy istnieją kwazicząstki podlegające innej statystyce? W 1982 r. Frank Wilczek, fizyk amerykański o polskich korzeniach, wysunął przypuszczenie, że w przestrzeni dwuwymiarowej mogą istnieć kwazicząstki o innych statystykach, a co za tym idzie, o nie znanych dotychczas własnościach. Wilczek uważa, że w przestrzeni dwuwymiarowej dwa procesy wymienne **zawsze** wiążą się z okrążeniem jednej kwazicząstki przez drugą, a więc nie są równoważne procesowi wprost. Wynika stąd, że warunek $\beta^2 = 1$, a więc $\beta = \pm 1$, nie musi być spełniony. W szczególności względna faza β procesu wymiennego i wprost może przyjmować wartości ułamkowe! Wilczek nadał kwazicząstkom o takich własnościach nazwę **anyon** od angielskiego słowa *any*, w tym kontekście dowolny, każdy (w *Postęпах Fizyki* 6/1993 ukazał się interesujący artykuł poświęcony tym cząstkom, dla których wprowadzono nazwę **każdony**).

Można by sądzić, że ponieważ żyjemy w przestrzeni trójwymiarowej, spekulacje Wilczka mają charakter ciekawostki teoretycznej. Okazuje się jednak, że istnieje wiele materiałów, w których kwazicząstki poruszają się jedynie w pewnych płaszczyznach. Na przykład w wysokotemperaturowych nadprzewodnikach ruch kwazicząstek odpowiedzialnych za nadprzewodnictwo (dziur) ograniczony jest do płaszczyzn tworzonych przez tlenek miedzi CuO_2 . Część badaczy wiąże nawet wysokie temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego w tych materiałach z ułamkową statystyką, chociaż intensywne poszukiwania bezpośrednich dowodów istnienia egzotycznych kwazicząstek nie dały dotąd pozytywnych wyników. Pojawiają się natomiast coraz bardziej przekonujące dowody na istnienie **anyonów** w silnym polu magnetycznym w... tranzystorach typu MOS-FET i HEMT. Te pierwsze, krzemowe tranzystory polowe z izolowaną bramką (*Metal-Oxide-Silicon - Field-Effect-Transistors*),

$$\text{gdzie } a = \frac{9\eta}{\kappa\rho v_r}, \text{ a } u = -\frac{a}{r}.$$

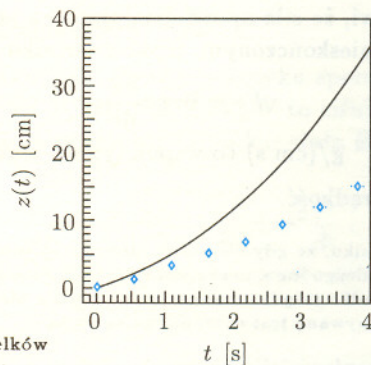
Kolejne całkowanie doprowadza nas do wyrażenia na położenie w zależności od czasu

$$(11) \quad z(t) = \int_0^t \omega(\tau) d\tau.$$

Wyrażenie to można łatwo scałkować na kalkulatorze czy komputerze. Jednak zamiast pracowitego całkowania można również pomyśleć i zauważyć, że o ile κ nie jest za duże (okazuje się, że to znaczy nie większe niż 10^2), to w równaniu ruchu można pominąć wyraz $m \frac{d^2 z}{dt^2}$ w porównaniu z pozostałymi, a wtedy równanie daje się łatwo rozwiązać:

$$(12) \quad z(t) = \frac{2}{27} \frac{g}{v_r} \frac{\rho}{\eta} [(r_0 + v_r t)^3 - r_0^3].$$

Numeryczne całkowanie równań może nas upewnić, że o ile $\kappa < 10^2$, to powyższe równanie bardzo dobrze przybliży dokładne rozwiązanie równania ruchu.



Rys.2. Położenie bąbelków w zależności od czasu: diamenciki – dane doświadczalne, linia ciągła – przewidywanie modelu.

Wprawdzie udało nam się rozwiązać równanie ruchu, ale nie nasz wyjściowy problem. Jak widzimy bowiem z rysunku 2, tym razem nasza „teoria” (linia ciągła) nie opisuje prawidłowo danych doświadczalnych. W rzeczywistości pęcherzyk porusza się znacznie wolniej, niż to przewiduje nasze rozwiązanie; siła oporu musi być zatem większa od danej przez prawo Stokesa. Zanim zostawię Cię, Drogi Czytelniku, z tym fundamentalnym problemem, przypomnijmy sobie, jakie założenia są robione przy wyprowadzeniu prawa Stokesa i zastanówmy się, czy przystają one do naszej bąbelkowej rzeczywistości:

- kulka jest sztywna – tymczasem nasz pęcherzyk rośnie, więc sztywny nie jest,
- prędkość (jej styczna i prostopadła składowa) na powierzchni kulki znika (ciecz nie wnika do wnętrza kulki, a z powodu lepkości nie płynie również po jej powierzchni) – w naszym przypadku składowa styczna prędkości piwa na powierzchni pęcherzyka mogłaby być różna od zera,
- ciecz jest nieskończona – tymczasem nasze piwo zawiera się w szklance.

Teraz już, Drogi Czytelniku, po uświadomieniu sobie naszych słabości zostawiam Cię, życząc wielu udanych eksperymentów i znalezienia prawidłowego modelu opisującego ruch bąbelków w piwie.

Literatura

- [1] N.E. Sharfer and R.N. Zare, *Physics Today*, October, 1991.