

Drzewo, jakie jest, każdy widzi

Radost WASZKIEWICZ^{†,‡} i Jan TURCZYNOWICZ^{†,§}

Seminarium dendrologiczne

[†]Klub Naukowy Fenix
[‡]Instytut Fizyki PAN
[§]Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

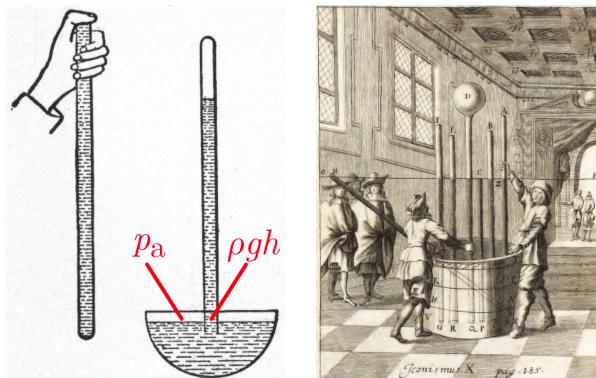


Rys. 1. Rysunek poglądowy sekwoi, drzewa, które osiąga nawet 116 m wysokości (przy podstawie ludzie). Autor rycin: Robert van Pelt, dzięki uprzejmości autora [8]

Celem tego eksperimentu było także złamanie innego dogmatu – światło propagowało się przez próżnię bez potrzeby medium.

Ta demonstracja posłuży nam za minimalny model zachowania się cieczy wewnętrz drzewa. Modelem będzie całkowicie wypełniona, jednostronnie otwarta rura zatkana od strony liści (gdzie zachodzi parowanie, o tym później), z dolnym końcem zanurzonym w zbiorniku z cieczą. Ilościowo równowagę w tym eksperymencie można zrozumieć, analizując siły działające na mały fragment słupa cieczy blisko wylotu rury, ku górze, naciska

Znana biolożka z Matplanety, Hydrargia, specjalizująca się w badaniu i klasyfikacji najwyższych drzew swojej rodzimej planety, przybyła na Ziemię, by wygłosić prezentację na seminarium dendrologicznym. Ku jej zaskoczeniu okaz, który po wielu latach poszukiwań udało jej się zaobserwować – mierzący aż 76 cm – nie wzbudził wśród słuchaczy najmniejszego zainteresowania, nie mówiąc już o oczekiwanych okrzykach zachwytu. Oburzona reakcją publiczności Hydrargia zaczęła dopytywać znamienitych ziemskich dendrologów o drzewa rosnące na ich planecie, co zapoczątkowało żywą dyskusję. Szybko okazało się, że jedyną istotną różnicą między florą obu planet jest ciecz, której potrzebują drzewa do życia: na Matplanecie to rtęć, a na Ziemi – woda. Zastanówmy się, co jeszcze mogło wyniknąć z tej niezwykłej wymiany zdania...



Rys. 2. Tzw. eksperyment Torricelliego: maksymalna wysokość słupa cieczy w odwróconej rurze wypełnionej rtcią odpowiada ciśnieniu atmosferycznemu. Rycinie z książki F. E. Comptona [2]. Ilustracja demonstracji z XVII wieku [6]

Horror vacui

Starsi Czytelnicy bez trudu skojarzą „760 mm słupa rtęci” z prognozą pogody, a dokładniej z ciśnieniem atmosferycznym (mierzenie ciśnień w mm Hg wciąż spotkamy np. w pomiarach ciśnienia tężniczego). Tylko co ciśnienie atmosferyczne ma wspólnego z rtcią? Odpowiedź na to pytanie znał już w 1647 roku kapucyn Valerianus Magnus [6], który przeprowadził następującą demonstrację przed znamienitą publicznością na Zamku Królewskim w Warszawie. Długa, jednostronnie zamknięta rura całkowicie napełnił rtcią, zatkał dłonią [sic!], obrócił otworem do dołu, zanurzył w balii wypełnionej rtcią i cofnął dłoń spod otworu (por. rys. 2). Ku zdumieniu dworu nad rtcią pojawiła się pusta przestrzeń. Inaczej niż przewidywał Arystoteles, to nie *horror vacui* – strach (natury) przed próżnią – utrzymuje rtęć w odwróconym naczyniu, tylko ciśnienie atmosferyczne wpycha ją do środka, więc tenże „horror” można przewyciążyć odpowiednio dużą siłą ciężkości, uzyskując próżnię. Maksymalną wysokość słupa cieczy w takim układzie wyznaczono eksperymentalnie w pierwszej połowie XVII wieku i – jeśli wierzyć Valerianusowi Magnusowi – dokonano tego na dworze króla Władysława IV jeszcze przed Torricellem, który z wyznaczenia ciśnienia atmosferycznego zasłynął.

(za pośrednictwem cieczy) atmosferyczne p_a , a od strony rury, ku dołowi, naciska słup rtęci, z ciśnieniem ρgh , gdzie $\rho = 13,5 \text{ g/cm}^3$ jest gęstością rtęci, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ przyspieszeniem grawitacyjnym, a h wysokością słupa rtęci. Przekształcając równanie i podstawiając $p_a = 1000 \text{ hPa}$, otrzymujemy $h = 76 \text{ cm}$. Jeśli w rurze nie było powietrza, to nad słupem cieczy znajdują się bardzo rozrzedzone pary rtęci – w przybliżeniu próżnia.

Doświadczenie z wyrównywaniem ciśnień pozwoliło badaczom zrozumieć, dlaczego drzewa Matplanety nie mogą przekraczać wysokości 76 cm – rtęć spływa poniżej, nie pozwalając wyższym partiom drzewa z niej korzystać. Chwilę po dojściu do tego wniosku padło pytanie z sali, po którym zapadła głucha cisza.

Dlaczego drzewa na Ziemi mogą być wyższe niż 10 m?

Przeprowadzając analogiczne rozumowanie dla wody, dla której $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, otrzymujemy $h_{\max} \approx 10 \text{ m}$. Może się więc wydawać, że drzewa nie powinny rosnąć na wysokość przekraczającą 10 m – jest to maksymalna wysokość, na którą można zassąć wodę, obniżając ciśnienie gazu nad swobodną powierzchnią cieczy. Wniosek, w zestawieniu z obserwacją przyrody za oknem, a tym bardziej z najwyższą sekwoją na świecie, Hyperionem, mierzącym 116,07 m (rys. 1), wydaje się absurdalny.

Metoda przezwyciężenia tej granicy leży w budowie liści i obiegu wody w roślinie. Drzewa nieustannie odparowują wodę przez tak zwane aparaty szparkowe znajdujące się na liściach. Aby uwzględnić ten proces w naszym modelu drzewa, możemy przyjąć, że te struktury stanowią górne zakończenie rury w postaci blony półprzepuszczalnej.

Rośliny posiadają też inne struktury ułatwiające parowanie (np. przetchlinki).

Proces ten powoduje ciągły przepływ cieczy w kierunku aparatów szparkowych z prędkością rzędu 0,1 mm/h.

Ciecz pod ujemnym ciśnieniem

Przedstawiony mechanizm prowadzi do zjawisk wykraczających poza nasze codzienne intuicje o cieczach. Założmy znów, że woda wewnętrz drzewa porusza się ze stałą prędkością, a co za tym idzie, siły działające na jej mały wycinek, na danej wysokości, są w równowadze. Żeby to było możliwe, potrzebny jest hydrostatyczny (woda porusza się na tyle wolno, że wszelkie opory ruchu możemy pominać) rozkład ciśnienia wewnętrz słupa cieczy $p(z)$ w zależności od wysokości od gleby, z , dany przez:

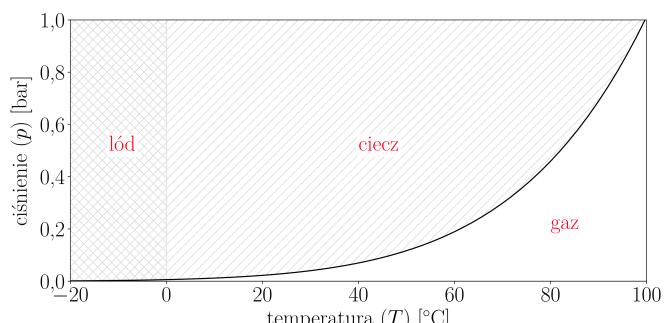
$$(1) \quad p(z) = p_a - \rho g z.$$

Zatem dla drzew wyższych niż 10 m absolutne ciśnienie na czubku drzewa jest **ujemne**, a co za tym idzie, woda jest rozciągana, a nie, jak zazwyczaj, ściskana. To stan materii bardziej kojarzony z ciałem stałym (nie ma przecież problemu z wyciąganiem wody z głębokiej studni wiadrem na napiętym sznurku, podczas gdy przy użyciu zwykłej pompy może to być niemożliwe).

Wracając do eksperymentu Magnusa–Torricellego – kiedy spróbowano umieścić rtęć w stanie naprężenia, w doświadczeniu spontanicznie pojawiła się powierzchnia swobodna, i rtęć odparowała, tworząc bąbel rozrzedzonych par rtęci na górze zatkanej rury. W przypadku wody rzeczywistość okazuje się bardziej złożona – pomiary ciśnień w drzewach pozwalają uzyskiwać wartości aż do -80 bar [7].

W szkole uczymy się, że stan skupienia wody przy danym ciśnieniu p i temperaturze T można odczytać z diagramu fazowego (rys. 3). Możemy z niego wywnioskować, że jeśli nalejemy do garnka wody w temperaturze pokojowej $T = 20^\circ\text{C}$, a następnie obniżymy ciśnienie do bardzo małej wartości (powiedzmy 0,02 atm), to cała woda zamieni się w parę wodną. Czy to znaczy, że woda w drzewie zacznie wrzeć już poniżej 10 metrów jego wysokości? Odpowiedź brzmi (jak to zwykle bywa z trudnymi pytaniami): to skomplikowane. Przy wyznaczeniu diagramu fazowego rozważa się układ, w którym ciecz może swobodnie zamieniać się w gaz – w przypadku garnka dzieje się to na powierzchni styku gaz-ciecz.

Okazuje się, że ciecz, której powoli zmniejszamy ciśnienie, może znaleźć się w *stanie metastabilnym*, innymi słowy woda jest „przegrzana”, ale wciąż ciekła. W domu łatwiej (i bezpieczniej) zaobserwować taki stan metastabilny ze względu na przemianę z cieczy w ciało stałe – czasami włożony do zamrażarki napój potrafi długo pozostawać ciekły, aż do momentu otworzenia, kiedy gwałtownie zmienia się w lodową „kaszę”. Innym przykładem „przechłodzenia” mogą być wielokrotnego użytku saszetki ogrzewające.



Rys. 3. Diagram fazowy wody

Parowanie przy niskich ciśnieniach

Taki *stan metastabilny* można osiągnąć tylko przy pewnych warunkach. Aby mogło dojść do parowania, musi najpierw pojawić się protobąbelek, czyli mały pęcherzyk pary, który powstaje wskutek fluktuacji termicznych. Niektóre cząsteczki cieczy mają chwilowo więcej energii i mogą zainicjować jego powstanie.

Następnie taki protobąbelek może się albo powiększać, albo maleć, zależnie od warunków, przy których powstał. Decyduje o tym wartość energii swobodnej (dokładniej, przy założeniu przemian izotermicznych, energii swobodnej Gibbsa), którą możemy obliczyć, znając liczbę cząstek gazu N w bąbelku oraz jego promień r .

Bardziej skomplikowana matematycznie analiza uwzględnia również zmiany N .

Bąbelek będzie miał powierzchnię $A = 4\pi r^2$, objętość $V = (4/3)\pi r^3$ oraz wewnętrzne (dodatnie) ciśnienie p_{in} . Może ono być inne niż stałe (potencjalnie ujemne) ciśnienie cieczy na zewnątrz p_{ext} . Zmieniając objętość od pewnej początkowej wartości V_0 , zewnętrzne

ciśnienie wykonuje pracę:

$$(2) \quad W_{\text{ext}} = p_{\text{ext}}(V - V_0).$$

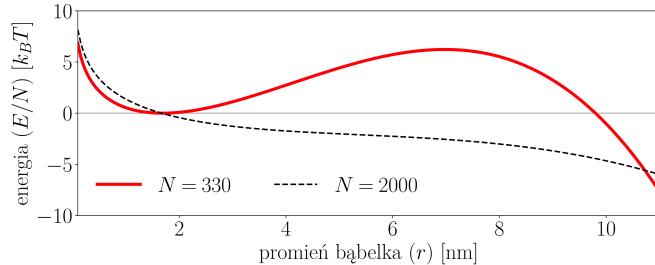
Z drugiej strony praca wykonana na parze (przybliżonej przez gaz doskonały) przy izotermicznym rozprężaniu wynosi:

$$(3) \quad W_{\text{in}} = -Nk_B T \ln \left(\frac{V}{V_0} \right),$$

gdzie $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K jest stałą Boltzmanna. Sumując człony z równań (2)–(3), dochodzimy do wniosku, że gdy $p_{\text{ext}} < 0$, to opłaca się zwiększać V . Bąbelek rośnie, ciśnienie p_{in} spada, i woda wyparuje. Taki model nie uwzględnia wszystkich zjawisk zachodzących wewnątrz drzewa. Brakującym elementem jest napięcie powierzchniowe o współczynniku γ , które daje dodatkowy, dodatni, wkład do całkowitej pracy $\gamma(A - A_0)$:

$$(4) \quad W = p_{\text{ext}}(V - V_0) - Nk_B T \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + \gamma(A - A_0).$$

Wykres tego, jak energia swobodna zależy od promienia na rysunku 4.



Rys. 4. Zależność energii swobodnej na cząsteczkę pary od promienia bąbelka przy zewnętrznym ciśnieniu $p_{\text{ext}} = -200$ bar. Dla bąbelków zawierających niewiele cząsteczek wykres ma „górkę”, którą trzeba pokonać, aby zainicjować parowanie

Energia układu pozwala nam przewidzieć, jak zachowa się bąbelek – jego promień będzie się zmieniać tak, aby poruszać się „w dół” krzywej. Jeśli jego promień będzie większy od przypadającego na maksimum, $r \approx 7$ nm, bąbelek będzie rosnąć i cała ciecz wyparuje, jednak kiedy promień będzie mniejszy, bąbelek zacznie maleć. Choć jego energia będzie wyższa niż ta stanu całkowitego wyparowania, osiągnięcie tego stanu wymaga najpierw pokonania bariery energetycznej, czyli osiągnięcia odpowiednio dużego promienia początkowego. Na szcześliwy zbieg fluktuacji termicznych, który przepchnie bąbelek przez barierę energetyczną, można czekać bardzo długo.

Taki stan układu nazywamy właśnie *stanem metastabilnym*. Mówiąc językiem technicznym: układ znajduje się w lokalnym minimum energetycznym i aby przejść do globalnego minimum, potrzebna jest znaczna energia aktywacji, której fluktuacje termiczne zazwyczaj nie są w stanie dostarczyć. Innymi słowami można powiedzieć, że woda znajduje się powyżej krzywej spinodalnej (ang. *spinodal curve*) ciecz–para.

Od tego momentu będziemy rozważać tylko sytuacje, w których $p_{\text{ext}} < 0$. Zgodnie z prawem Laplace'a napięcie powierzchniowe powoduje różnicę ciśnień między parą a wodą, wynoszącą $p_{\text{lap}} = 2\gamma/r$. Korzystając

z $pV = Nk_B T$, możemy wyrazić różnicę ciśnień działającą na ścianki bąbelka w funkcji r jako:

$$(5) \quad \Delta p = p_{\text{ext}} + \frac{2\gamma}{r} - \frac{Nk_B T}{\frac{4}{3}\pi r^3}.$$

W ekstremum energii swobodnej (zarówno w maksimum, jak i minimum) bąbelek znajduje się w równowadze mechanicznej, zatem $\Delta p = 0$. Warunek równowagi prowadzi do równania trzeciego stopnia:

$$(6) \quad 4\pi p_{\text{ext}} r^3 + 8\pi\gamma r^2 - 3Nk_B T = 0.$$

O liczbie rzeczywistych rozwiązań równania (6) decyduje wyróżnik (szersze omówienie tej metody znajdziemy w „Po co nam Δ ?” z numeru Δ_{22}^6). Możemy zbadać liczbę rzeczywistych rozwiązań. Dla ujemnych p_{ext} współczynnik wiodący wielomianu (6) jest ujemny, a wartość wielomianu dla $r = 0$ też jest ujemna, więc na pewno występuje jedno rozwiązanie dla $r < 0$, które nie ma interpretacji fizycznej; w takim razie, gdy wystąpią trzy rozwiązania, to dwa dodatnie odpowiadają za maksimum i minimum z rysunku 4. Gdy $\Delta = 0$, wykres energii $E(r)$ ma wypłaszczenie, a dla $\Delta < 0$ nie ma maksimum, i każdy bąbelek wyparuje. Wyróżnik wynosi:

$$(7) \quad \Delta = 48\pi^2 Nk_B T (128\pi\gamma^3 - 81Nk_B T p_{\text{ext}}^2),$$

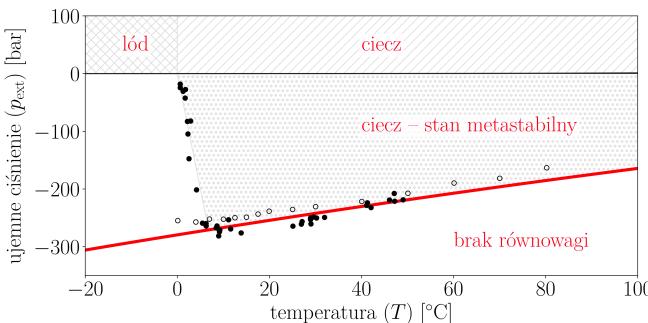
więc warunek istnienia bariery energetycznej ($\Delta > 0$) można zwięzle wyrazić jako:

$$(8) \quad 81Nk_B T p_{\text{ext}}^2 < 128\pi\gamma^3.$$

Jeśli nawet najmniejszy możliwy protobąbelek (taki, dla którego $N = 1$, czyli składa się z jednej cząsteczki gazu) będzie wystarczający dla zainicjowania parowania, to woda zacznie parować w całej swojej objętości.

W rzeczywistości w przypadku tak małych protobąbelków przyjęte uproszczenia – para to gaz idealny i napięcie powierzchniowe niezależne od krzywizny powierzchni – stają się nieralistyczne. Na szczęście prawdziwe protobąbelki są większe niż $N = 1$ i w tym zakresie przyjęte uproszczenia są dostatecznie dobre.

Podstawiając do (8) $N = 1$ i przekształcając na ciśnienie, otrzymujemy oszacowanie $p_{\text{ext}} > -6800$ bar. Według tego rachunku woda powinna być w stanie metastabilnym nawet dla ogromnych ujemnych ciśnień, użyteczność tego rachunku możemy zweryfikować doświadczalnie metodą zaproponowaną przez Briggsa (1950) [4]. W jego laboratorium z ogromną prędkością obracano rurę wypełnioną wodą, tak aby siła odśrodkowa rozrywająca ciecz wytworzyła ujemne ciśnienie. Przy odpowiednio dużej prędkości obrotowej (a co za tym idzie, odpowiednio niskim, ujemnym ciśnieniu) blisko osi obrotu woda parowała, co pozwalało reszcie próbki wystrzelić na sensor z końcówką wirującą rurą. W ten sposób zbadano graniczne ciśnienie, przy którym woda jest metastabilna. Dla $T = 285$ K otrzymano $p_{\text{ext}} \approx -270$ barów, a zatem woda stała się niestabilna dużo wcześniej (o czynnik ok. 25) w porównaniu do naiwnego rachunku. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że bąbelki o większej liczbie cząsteczek również spontanicznie powstają, a przecież większe bąbelki są mniej stabilne (cf. rys. 4). Dopasowując liczbę cząsteczek w protobąbelku ($N \approx 730$) oraz uwzględniając zależność napięcia powierzchniowego od temperatury,



Rys. 5. Ekstremalne ujemne ciśnienia, przy których woda pozostaje w metastabilnym stanie ciekłym. Porównanie doświadczeń (wirówka – pełne punkty [4], kawitacja akustyczna – puste punkty [5]) z teorią, z dopasowanym $N = 730$

otrzymujemy realistyczne wartości ciśnienia krytycznego w temperaturach powyżej 10°C . Porównanie doświadczeń z dopasowaną teorią przedstawiamy na rysunku 5. Widać na nim zmodyfikowaną wersję diagramu fazowego (jak na rys. 3), tym razem jednak uwzględniamy „historię” układu – zaczynamy od stanu ciekłego.

Przedstawiony tutaj rachunek zakłada, że bąbelek dużo szybciej zmienia objętość niż liczbę cząstek, co nie zawsze jest prawdą. Pełniejsza analiza tej sytuacji wymaga odpowiedzi na pytanie o wiele skali czasowych: parowania, transportu ciepła, relaksacji mechanicznej bąbelka. Czytelników poszukujących

dogłębnych odpowiedzi (i kolejnych trudnych problemów) zapraszamy do lektury prac [3] oraz [1]. Ciekła woda okazuje się tak stabilna, że jeśli problemem byłoby tylko pompowanie do góry, najwyższe drzewo mogłoby mieć wysokość nawet 2 km. Wartość ciśnienia krytycznego, mogłaby się wydawać, nie ma w takim razie konsekwencji dla biologii – jednak w przypadku mangrowców takie ogromne ujemne ciśnienia są potrzebne do wciągania wody bez soli korzeniami zanurzonymi w morzu (odwrócona osmoza), ale to już zupełnie inną historią.

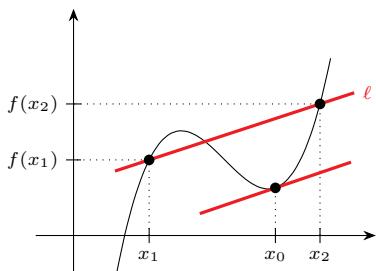
Literatura

- [1] M. E. M. Azouzi i in. “A coherent picture of water at extreme negative pressure”. *Nature Physics* 9.1 (2013), s. 38–41.
- [2] C. Beach i F. McMurry. *The New Student’s Reference Work for Teachers, Students and Families*. F.E. Compton, The New Student’s Reference Work for Teachers, Students and Families t. 1, 1919.
- [3] M. Blander i J. Katz. “Bubble nucleation in liquids”. *AICHE Journal* 21 (1979), s. 833–848.
- [4] L. J. Briggs. “Limiting Negative Pressure of Water”. *Journal of Applied Physics* 21.7 (1950), s. 721–722.
- [5] E. Herbert, S. Balibar i F. Caupin. “Cavitation pressure in water”. *Physical Review E* 74 (2006).
- [6] V. Magni. *Demonstratio ocularis: loci sine locato, corporis successiue moti in vacuo, luminis nulli corpori inhaerentis*. Benacci, Vittorio, 1648.
- [7] P. F. Scholander i in. “Sap Pressure in Vascular Plants”. *Science* 148.3668 (1965), s. 339–346.
- [8] S. C. Sillett i R. Van Pelt. “A redwood tree whose crown is a forest canopy”. *Northwest Science* 74.1 (2000), s. 34–43.

O pewnej konkurencji, w której parabola nie ma równych sobie

Katarzyna DOMAŃSKA*

* Katedra Matematyki i Informatyki,
Uniwersytet Jana Długosza
w Częstochowie



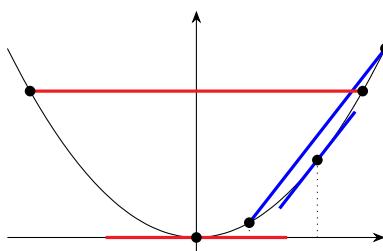
Rys. 1. Sieczna ℓ poprowadzona przez punkty $(x_1, f(x_1))$ i $(x_2, f(x_2))$ oraz poprowadzona przez $(x_0, f(x_0))$ styczna równoległa do ℓ (nie jedyna!)

Czy dla każdej siecznej do wykresu da się znaleźć równoległą do niej styczną? Lub bardziej precyzyjnie, czy mając daną funkcję f i sieczną ℓ poprowadzoną przez punkty o odciętych $x_1 < x_2$, można tak dobrą punkt $x_0 \in (x_1, x_2)$, żeby styczna do wykresu funkcji f w $(x_0, f(x_0))$ była równoległa do ℓ ?

Sieczną ℓ , o której tu mowa, jest prosta nachylona do osi Ox układu współrzędnych pod kątem, którego tangens – jak łatwo dostrzec – jest równy ilorazowi $\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}$. Tangens kąta nachylenia stycznej w $(x_0, f(x_0))$ jest zadany przez pochodną: $f'(x_0)$. Pytanie o prostą styczną równoległą do ℓ jest więc pytaniem o istnienie $x_0 \in (x_1, x_2)$ o własności

$$f'(x_0) = \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}.$$

Jak powszechnie wiadomo, odpowiedź na powyższe pytanie (dla funkcji f różniczkowalnej w danym przedziale) przynosi klasyczne twierdzenie Lagrange’a o wartości średniej. Odpowiedź jest pozytywna. Trzeba tylko nadmienić, że szukana styczna nie musi być jedyna, a teza twierdzenia nie daje nam jawnego wzoru na punkt x_0 , którego istnienie jest ową tezą zapewnione.



Rys. 2. Wykres funkcji $f(x) = x^2$, jego dwie sieczne i odpowiadające im styczne. W obu przypadkach punkt $x_0 = \frac{x_1 + x_2}{2}$ zadaje jedyną możliwą styczną

Twierdzenie Lagrange’a dla trójmianów. Łatwo sprawdzić, że specyficznie zachowuje się pod tym względem funkcja określona trójmianem kwadratowym. Istotnie, rozważając funkcję $f: [x_1, x_2] \rightarrow \mathbb{R}$ określoną wzorem $f(x) = ax^2 + bx + c$, mamy

$$\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} = \frac{a(x_2^2 - x_1^2) + b(x_2 - x_1)}{x_2 - x_1} = a(x_2 + x_1) + b \quad \text{oraz} \quad f'(x) = 2ax + b,$$

dla wszelkich $x \in (x_1, x_2)$. Pozwala to zauważać, że punktem x_0 „realizującym” (dodajmy, że w przypadku $a \neq 0$ jedynym) poszukiwaną styczną, równoległą do prostej ℓ przechodzącej przez punkty $(x_1, f(x_1))$ oraz $(x_2, f(x_2))$, jest średnia arytmetyczna liczb x_1 i x_2 . Przykładu może tu dostarczyć funkcja przyporządkowująca argumentowi x wartość x^2 (por. rys. 2).