

**Fazni prijelaz i katastrofa šiljka u Van der Waalsovoj jednadžbi**Milica Cvjetović¹, Ivica Martinjak²

Pod pojmom *fazni prijelaz* obično podrazumijevamo promjenu agregatnih stanja tvari. U širem smislu taj pojam obuhvaća i druge fenomene kod kojih se stanje sustava ili promatrana veličina ne mijenjaju kontinuirano već je promjena trenutna. Tako će željezo ostati magnetizirano sve dok je temperatura niža od 1043 K. No, čim temperatura prijeđe tu vrijednost, željezo odmah izgubi magnetska svojstva. Temperaturu iznad koje feromagnetične tvari gube svoja svojstva nazivamo Curieva temperatura [8]. Slična je pojava supravodljivost [3] a osim u fizici, fazni prijelazi su prisutni i u biološkim i ekonomskim sustavima. Zapažamo ih i u apstraktnim strukturama kao što su matrice i grafovi [10].

Neka je promatrani sustav određen s n parametara, $u = (u_1, \dots, u_n)$. Možemo reći da do faznog prijelaza dolazi uslijed promjene jednog ili više parametara sustava u_i . Vrijednosti parametara za koje se promjena dogodi općenito nazivamo *kritična točka*. Primjerice, supravodljivo stanje vodiča je određeno s tri parametra: temperatura T , magnetsko polje H i gustoća struje J . Ukoliko bilo koja od ove tri veličine postane veća od kritičnih vrijednosti T_c , H_c i J_c za dani materijal, isti će izgubiti supravodljiva svojstva. Kao što je to slučaj kod promjene agregatnih stanja, feromagneta i supravodiča, iako se parametri u mijenjaju kontinuirano, sustav se ponaša diskretno. Nastala promjena stanja sustava je nagla i krucijalna.

Van der Waalsova jednadžba stanja fluida je vrlo značajan model u statističkoj fizici, koji ne samo da dobro opisuje realne plinove nego i fazni prijelaz između tekućeg i plinovitog stanja. Prisjetimo se da *jednadžba stanja idealnog plina* dobro opisuje plinove u širokom rasponu temperatura i tlakova te je izvodimo iz modela idealnog plina (volumen čestica zanemarujemo kao i njihovu interakciju zbog velikih međusobnih udaljenosti). Uzimanjem u obzir efektivnog volumena čestica i njihovog međudjelovanja, možemo izvesti i jednadžbu za realne plinove, koja daje pouzdane vrijednosti i kod ekstremnijih uvjeta, a koju je postavio nizozemski fizičar Van der Waals 1873. Za volumen V fluida tlaka p na temperaturi T vrijedi

$$\left(p + \frac{\alpha}{V^2}\right)(V - \beta) = nRT \quad (1)$$

gdje su α i β konstante za danu tvar, a R plinska konstanta. Primijetimo da (1) sadrži jednadžbu stanja idealnog plina kao graničnog slučaja $\alpha = \beta = 0$. Dakle, stanja (p, V, T) u kojima se fluid može nalaziti su točke na plohi u p - V - T dijagramu.

Presjek te plohe i ravnina koje su paralelne s ravninom određenom p - V osima su izoterme. Kada je realni fluid na temperaturi većoj od kritične, varijacije tlaka i volumena neće promijeniti njegovo agregatno stanje. To se stanje ponekad naziva i superfluidno. Kada je fluid na temperaturi nižoj od T_c , moguće je i tekuće i plinovito stanje. Zanimljivo je da fluid može ostati u plinovitom stanju i kada mu se temperatura

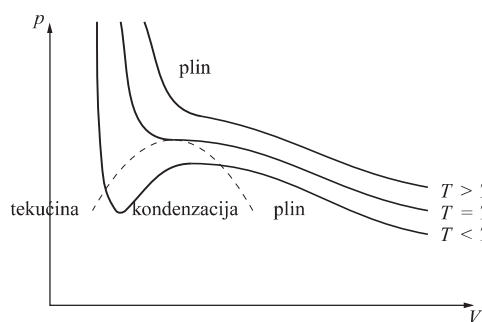
¹ Autorica je magistra matematike iz Našica; e-pošta: mcvjetov@mathos.hr

² Autor je docent iz područja prirodnih znanosti, polje matematika, iz Zagreba; e-pošta imartinjak@phy.hr

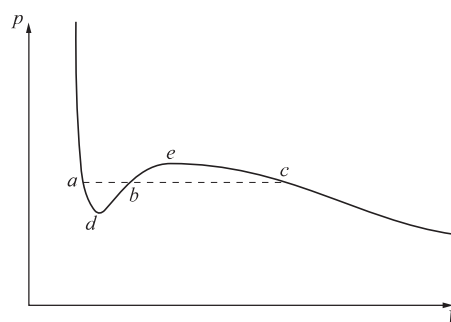
smanjuje, a tlak povećava. No, to će biti slučaj dok ne počne proces kondenzacije. Nakon toga, volumen se smanjuje pri konstantnom tlaku, sve dok sav plin ne prijeđe u tekućinu. Tijekom kondenzacije koegzistiraju oba stanja, tekuće i plinovito. Na slici 1 proces kondenzacije je reprezentiran površinom koju omeđuje isprekidana krivulja.

Primjerice, temperatura T_c za ugljični dioksid iznosi $31\text{ }^\circ\text{C}$. Ispod te temperature, kompresija će uzrokovati smanjenje volumena sve dok ne počne kondenzacija. Nakon toga, volumen će se i dalje smanjivati sve dok sav plin ne postane tekućina, ali se ta promjena odvija pri stalnom tlaku. Dakle, izoterme $T < T_c$ ne izgledaju kao ovdje prikazane teorijske nego su u dijelu koji predstavlja proces kondenzacije paralelne s V osi.

Primijetimo da u slučaju kada se fazni prijelaz događa na temperaturi T_c , praktički izostaje proces kondenzacije. Vrijednosti tlaka, volumena i temperature kod takvog faznog prijelaza nazivamo kritična točka, u oznaci (p_c, V_c, T_c) (točka u kojoj se sijeku krivulja koja predstavlja područje kondenzacije i izoterma T_c).



Slika 1. Van der Waalsove izoterme.



Slika 2. Varijacije Van der Waalsovih izoterma i Maxwellovo pravilo jednakih površina.

Slika 1 shematski prikazuje izoterme u p - V dijagramu prema relaciji (1). Vidljivo je da se za $T > T_c$ volumen smanjuje s povećanjem tlaka, što je kvalitativno i kvantitativno u skladu s eksperimentalnim rezultatima. Međutim, kada je $T < T_c$ imamo odstupanje od ponašanja realnog fluida. Naime, Van der Waalsova jednačba predviđa negativnu izotermičku kompresiju između točaka d i e (slika 2). Kako bi se riješio ovaj nedostatak modela, znameniti škotski fizičar J. C. Maxwell je 1890. predložio poboljšanje uvođenjem izobare između točaka a i c , prema pravilu jednakih površina, koje proizlazi iz zakona očuvanja energije. Prisjetimo se da površina ispod grafa u p - V dijagramu predstavlja rad. Uloženi rad između točaka c i b jednak je dobivenom radu od b do a . Posljedično, površine a - d - b i b - e - c su jednake i na taj način određujemo izobaru. Napomenimo da je i kod drugih analitičkih modela faznih prijelaza čest slučaj odstupanja od eksperimentalnih rezultata u blizini kritične točke.

U nastavku ćemo najprije izvesti izraz za kritičnu točku (p_c, V_c, T_c) , u kojoj se događa fazni prijelaz. Nakon toga ćemo predstaviti osnovne ideje teorije katastrofe, novije grane matematike koja je pogodna za opis faznih prijelaza te pokazati da se katastrofa šiljka (funkcija s određenim kvalitativnim svojstvima obzirom na ekstreme) pojavljuje u ovom faznom prijelazu. Vrijedi napomenuti da je poznata Landauova teorija, koja opisuje fazne prijelaze, također dio teorije katastrofe.

Kritična točka u Van der Waalsovom modelu

Primijetimo da Van der Waalsovu jednadžbu (1) možemo zapisati kao klasu kubnih jednadžbi (2) s nepoznanicom V i parametrom T . Iz (1) odmah dobivamo

$$pV + \frac{\alpha}{V} - p\beta - \frac{\alpha\beta}{V^2} = RT$$

$$pV^3 + \alpha V - p\beta V^2 - \alpha\beta = RTV^2$$

što daje klasu tih jednadžbi

$$pV^3 - (RT + p\beta)V^2 + \alpha V - \alpha\beta = 0. \quad (2)$$

Nekoliko grafova dotične kubne funkcije je shematski prikazano na p - V dijagramu na slici 1. Točnije, vidimo tri karakteristična grafa, za slučajeve kad je parametar T manji, veći ili jednak nuli. Promatramo fazni prijelaz u točki infleksije izoterme T_c . Sada koristimo činjenicu da za slučaj $T = T_c$ pripadna jednadžba iz klase (2) ima tri jednaka realna korijena (kao što je ilustrirano na slici 1). U tom slučaju vrijedi faktorizacija

$$p_c(V - V_c)^3 = 0 \quad (3)$$

pri čemu su koeficijenti uz varijablu V u relacijama (2) i (3) jednaki. Sada iz (3) odmah imamo

$$p_c(V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3) = 0$$

što daje

$$p_cV^3 - 3V_c p_c V^2 + 3V_c^2 p_c V - V_c^3 p_c = 0. \quad (4)$$

Usporedbom slobodnih članova i koeficijenata uz varijablu V u relacijama (2) i (4) dobivamo jednakosti

$$\alpha = 3V_c^2 p_c \quad (5)$$

$$p_c = \frac{\alpha\beta}{V_c^3}. \quad (6)$$

Kada supstituiramo (6) u (5) dobivamo tražene vrijednosti za kritični volumen i kritični tlak,

$$V_c = 3\beta \quad (7)$$

$$p_c = \frac{\alpha}{27\beta^2}. \quad (8)$$

Nadalje, usporedbom koeficijenata uz varijablu V^2 te korištenjem dobivenih izraza za V_c i p_c dobivamo

$$RT_c = \frac{9\alpha}{27\beta} - \frac{\alpha\beta}{27\beta^2} = \frac{8\alpha}{27\beta R}$$

što nam naposljetku daje izraz za kritičnu temperaturu,

$$T_c = \frac{8\alpha}{27\beta R}. \quad (9)$$

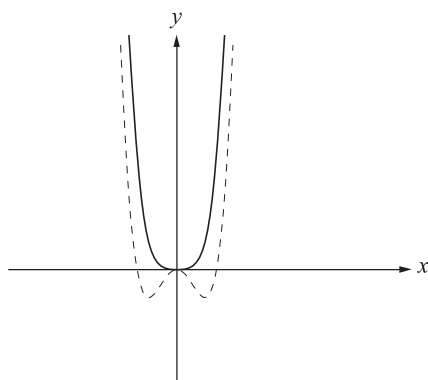
Dakle, ovim postupkom smo za kritičnu točku (p_c, V_c, T_c) dobili

$$(p_c, V_c, T_c) = \left(\frac{\alpha}{27\beta^2}, 3\beta, \frac{8\alpha}{27\beta R} \right). \quad (10)$$

Vrijedi napomenuti da smo do istog rezultata mogli doći i korištenjem činjenice da su prva i druga derivacija Van der Waalsove funkcije po V u kritičnoj točki jednake nuli.

Teorija katastrofe i klasifikacija stacionarnih točaka

Kao što smo spomenuli, za opis i matematičko modeliranje fizikalnih sustava u kojima se događaju fazni prijelazi, novije područje matematike poznato je pod nazivom teorija katastrofe. Ta je teorija utemeljena u drugoj polovici 20-og stoljeća radovima francuskog matematičara R. Thoma te dalje razvijana i popularizirana radovima engleskog matematičara E. Zeemana, ruskog V. Arnolda i drugih [1, 9]. U središtu je teorije proučavanje tipova *stacionarnih točaka*, što nam daje uvid u ponašanje sustava kojeg dotične funkcije karakteriziraju. Osnovne ideje ove teorije sada ćemo ilustrirati primjerima. Prisjetimo se da je točka c stacionarna točka neprekidne funkcije f ako je prva derivacija u toj točki jednaka nuli, $f'(c) = 0$.



Slika 3. Grafovi funkcija $g(x) = x^4$ i $\hat{g}(x) = x^4 - 2u^2x^2$.

Funkcija $h : \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}$, $h(x) = x^2$ ima samo jednu stacionarnu točku blizu ishodišta (ishodište). Definiramo sada funkciju $\hat{h} : \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}$, $\hat{h}(x) = x^2 + u_1x + u_2x^2 + u_3x^3$. Primijetimo da će za male vrijednosti koeficijenata u_i funkcija \hat{h} također imati samo jednu stacionarnu točku u blizini ishodišta. Dakle, dodavanje članova višeg reda kvalitativno ne mijenja ponašanje funkcije h u blizini ishodišta. Stoga kažemo da je ishodište *stabilna* stacionarna točka funkcije h . U drugu ruku, za funkciju $g(x) = x^4$ ishodište nije stabilna stacionarna točka. Naime, dodamo li toj funkciji član $2u^2x^2$, $\hat{g}(x) = x^4 - 2u^2x^2$ ona će tada imati tri stacionarne točke, kao što se to vidi na slici 3.

Očito je da dodavanjem novih članova danoj funkciji možemo definirati mnoštvo pripadnih funkcija. Postavlja se pitanje možemo li odabrati jednu od tih funkcija koja će kvalitativno reprezentirati cijelu klasu. Pokazuje se da možemo, a takvu funkciju nazivamo *katastrofa*. Tako je katastrofa za funkciju $f : \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}$, $f(x) = x^3$ funkcija $F_u : \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}$,

$$F_u(x) = x^3 + ux, \quad (11)$$

a nazivamo je *katastrofa nabora*. Sada se možemo zapitati kako izgleda skup svih stacionarnih točaka funkcije F_u . Lako se uvjerimo da taj skup čine one točke koje leže na paraboli

$$M_F = \{(x, u) : 3x^2 + u = 0\}. \quad (12)$$

Dakle, kod katastrofe nabora razlikujemo tri kvalitativno različita ponašanja ovisno o varijabli u . Kada je $u > 0$, nema stacionarnih točaka. Kada je $u = 0$, stacionarna točka je ishodište, a kada je $u < 0$ imamo dvije stacionarne točke, za $x = \pm \sqrt{\frac{|u|}{3}}$. Ove točke imaju lijepu fizikalnu interpretaciju kod *gravitacijskog stroja* (kotač na kosini s centrom mase izvan geometrijskog središta). Zainteresiranog čitatelja za detalje upućujemo na knjige [4, 6].

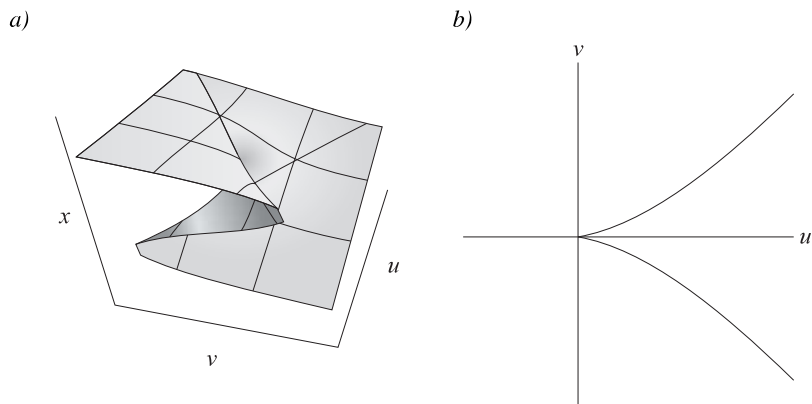
Druga od jednostavnih katastrofa je *katastrofa šiljka* $G_{u,v}$,

$$G_{u,v}(x) = x^4 - ux^2 + vx. \quad (13)$$

Skup svih stacionarnih točaka ove katastrofe M_G je ploha u prostoru kao što je ilustrirano slikom 4,

$$M_G = \{(x, u, v) : 4x^3 - 2ux + v = 0\}. \quad (14)$$

Kao što vidimo na slici 4a), katastrofa šiljka iskazuje daleko složenije ponašanje nego nabor. Gornji i donji sloj plohe na slici 4 predstavljaju stanja (vrijednosti funkcije) stabilne ravnoteže, a srednji sloj predstavlja stanje nestabilne ravnoteže. Katastrofa šiljka očituje dva fenomena, a jedan od njih je da su moguća dva različita stanja stabilne ravnoteže za iste parametre u i v (bimodalnost). Drugo istaknuto svojstvo šiljka je ovisnost stanja o putu po kojem smo do njega došli, odnosno o prošlom stanju sustava. Projekcija skupa točaka M_G na ravninu je Nielova parabola (za standardni slučaj katastrofe šiljka) kao što prikazuje slika 4b).



Slika 4. Skup stacionarnih točaka katastrofe šiljka i njegova projekcija na ravninu.

Na kraju ovog kratkog osvrtu o klasifikaciji stacionarnih točaka, spomenimo da ukoliko se ograničimo na četiri parametra u, v, \dots kod članova koje dodajemo, tada postoji sedam krucijalno različitih funkcija. Osim nabora i šiljka, koje smo ovdje upoznali i koji su konceptualno najjednostavniji, preostale funkcije su lastin rep, leptir, eliptična pupčana vrpca, hiperbolična pupčana vrpca, parabolična pupčana vrpca, poznate i pod nazivom sedam elementarnih katastrofa.

Već smo spomenuli da se katastrofa nabora očituje kod gravitacijskog stroja. Može se reći da je katastrofa šiljka vrlo prisutna u fizikalnim i drugim sustavima. Neke od ostalih sedam katastrofa također su zapažene u dinamici fluida, fizici lasera i drugdje [2, 5, 7]. Fascinantna je činjenica da se katastrofa šiljka očituje kod faznog prijelaza između tekućeg i plinovitog stanja, što dokazujemo u nastavku.

Katastrofa šiljka u promjeni agregatnih stanja fluida

Sada ćemo izvesti reduciranu Van der Waalsovnu jednadžbu i pomoću takve interpretacije pokazati da je fazni prijelaz između tekućeg i plinovitog stanja jedan konkretan slučaj katastrofe šiljka. Do reducirane varijante ove jednadžbe dolazimo

izražavanjem tlaka, volumena i temperature pomoću kritičnih vrijednosti i normalizacijom kritične točke na vrijednost $(1, 1, 1)$. Dakle, uvodimo veličine

$$p' = \frac{p}{p_c}, \quad V' = \frac{V}{V_c}, \quad T' = \frac{T}{T_c} \quad (15)$$

i normaliziramo kritičnu točku, čiji smo izraz (10) izveli u prvom poglavlju, na način

$$\left(\frac{\alpha}{27\beta^2}, 3\beta, \frac{8\alpha}{27\beta R}\right) = (1, 1, 1). \quad (16)$$

Sada, uvrštavanjem u Van der Waalsovju jednadžbu (1) odmah dobivamo njen reducirani oblik,

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2}\right)\left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T'. \quad (17)$$

Budući da promatramo fazni prijelaz, prirodnije je volumen V' u ovoj jednadžbi interpretirati kao jediničnu gustoću X , pa uvodimo $V' = \frac{1}{X}$. Ishodište pomićemo u točku $(1, 1, 1)$, pa tada vrijedi

$$p = p' - 1, \quad x = X - 1, \quad t = T - 1. \quad (18)$$

Uvođenjem jedinične gustoće i supstitucijom (18), iz (17) slijedi

$$\begin{aligned} (p + 1 + 3(x + 1)^2)\left(\frac{1}{x + 1} - \frac{1}{3}\right) &= \frac{8}{3}(t + 1) \\ (p + 3x^2 + 6x + 4)\left(\frac{-x + 2}{3(x + 1)}\right) &= \frac{8}{3}(t + 1) \\ (p + 3x^2 + 6x + 4)(-x + 2) &= 8(xt + t + x + 1) \\ -3x^3 - (p + 8t)x + 2p - 8t &= 0 \end{aligned}$$

što konačno daje

$$x^3 + \frac{8t + p}{3}x + \frac{8t - 2p}{3} = 0. \quad (19)$$

Dobivenu jednadžbu možemo pisati kao

$$4x^3 + \frac{4(8t + p)}{3}x + \frac{4(8t - 2p)}{3} = 0. \quad (20)$$

Odmah je vidljivo da ona predstavlja skup stacionarnih točaka katastrofe šiljka za parametre

$$u = -\frac{2}{3}(8t + p), \quad v = \frac{4}{3}(8t - 2p).$$

Ovime sada možemo dati objašnjenje zašto se promjena agregatnog stanja događa trenutno, s aspekta teorije katastrofe. Pogledamo li sliku 4a) gornji sloj plohe predstavlja tekuće, a donji plinovito stanje fluida. Prije nego što tlak, temperatura i volumen dosegnu kritičnu vrijednost (p_c, V_c, T_c) , fluid se u isto vrijeme može nalaziti u dva različita stanja stabilne ravnoteže, a promjena između ta dva stanja je očigledno nagla i iznenadna. Približavanjem kritičnoj točki smanjuje se razlika u gustoći između ta dva stanja. Analogno tome, promjenu vrijednosti parametara kod kojih se odvija promjena agregatnog stanja možemo vidjeti i na slici 4b). Sve dok parametri (u, v) mijenjaju vrijednosti ispod ili iznad grafa imamo postepenu promjenu stanja fluida, a kad dosegnu vrijednost na grafu tada je promjena krucijalna.

Literatura

- [1] V. I. ARNOLD, *Catastrophe theory*, Springer-Verlag Gmbh, Berlin, 2004.
- [2] A. M. BARANOV, *The catastrophe theory, Petrov's algebraic classification and gravitation transitions*, Gravitation and Cosmology, 17 (2), 170–172, 2011
- [3] S. BARIŠIĆ, *Supravodljivost i suprafluidnost*, Matematičko-fizički list, LIV 3, 161–169, 2003.–2004.
- [4] D. P. L. CASTRIGIANO, S. A. HAYES, *Catastrophe Theory*, Addison-Wesley Publishing Co., Munich, Germany, 1993.
- [5] J. E. GARCÍA-RAMOS, P. PÉREZ-FERNÁNDEZ, J. M. ARIAS, AND E. FREIRE, *Phase diagram of the two-fluid Lipkin model: A butterfly catastrophe*, Physical review C, 93 (3), 2016.
- [6] T. POSTON, I. STEWART, *Catastrophe Theory and its applications*, Pitman, London, 1978.
- [7] S. ROSENBLUM, O. BECHLER, I. SHOMRONI, R. KANER, T. ARUSI-PARPAR, O. RAZ, B. DAYAN, *Demonstration of Fold and Cusp Catastrophes in an Atomic Cloud Reflected from an Optical Barrier in the Presence of Gravity*, Phys. Rev. Lett. 112, 1–5, 2004.
- [8] R. A. SERWAY, J. W. JEWETT, *Principles of Physics*, Brooks/Cole, Boston, 2002.
- [9] E. C. ZEEMAN, *On the unstable behaviour of stock exchanges*, J. Math. Econ., 1/ 1, 39–49, 1974
- [10] G. SLADE, *Probabilistic models of Critical Phenomena*, The Princeton companion to mathematics, 2008, 343–346.