ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIV

ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑΙ ΦΑΣΕΙΣ

§ 14.1. Μηχανικαὶ ἰδιότητες μεσεπιφανείας

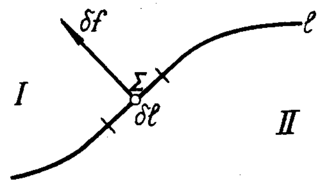
Τὰ μέχρι τοῦδε ἐξετασθέντα ἑτερογενῆ συστήματα ἐθεωρήθησαν ὡς συστήματα ἀποτελούμενα ἐκ περισσοτέρων τῆς μιᾶς ὁμοιογενῶν περιοχῶν (φάσεων) διαχωριζομένων διὰ μαθηματικῶν ἐπιφανειῶν, ἄνευ φυσικῆς σημασίας. Ἐν τούτοις τόσον ἀπὸ πλευρᾶς μοριακῆς, ὅσον καὶ ἀπὸ πειραματικὰ (μακροσκοπικὰ) δεδομένα, ἡ ὑπόθεσις αὕτη δὲν ἀληθεύει. Ἡ μεταξὺ δύο ὁμοιογενῶν φάσεων περιοχή, καλουμένη *μεσεπιφάνεια* ἢ *μεσεπιφανειακὴ φάσις*, συνίσταται εἰς τὴν πραγματικότητα ἀπὸ μίαν λεπτὴν περιοχήν, πάχους 10^{-6} cm περίπου, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ τιμαὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων μεταβάλλονται κατὰ τρόπον συνεχῆ, μεταξὺ ἐκείνων τῶν δύο ἑκατέρωθεν ὁμοιογενῶν φάσεων.

Θὰ ἐξετάσωμεν πρῶτον τὰς μηχανικὰς ἰδιότητας τῶν μεσεπιφανειῶν, ἐν συνεχείᾳ δὲ τὰς θερμοδυναμικὰς τοιαύτας.

Ἐκ συνήθων παρατηρήσεων συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ μεσεπιφάνεια μεταξὺ δύο ρευστῶν φάσεων, συμπεριφέρεται ὡς ἐὰν αἱ δύο ὁμοιογενεῖς φάσεις διαχωρίζονται διὰ μιᾶς τεταμένης ἐπιφανείας ἢ μεμβράνης ἀπείρως λεπτῆς. Οἱαδήποτε παραμόρφωσις τῆς ἐπιφανείας αὐτῆς, μὴ συνοδευομένη μὲ μεταβολὴν τοῦ ἐμβαδοῦ της, δὲν ἀπαιτεῖ μηχανικὸν ἔργον. Ἡ παραμορφώσιμος αὕτη ἐπιφάνεια ὀνομάζεται *ἐπιφάνεια τάσεως*.

Ἄς θεωρήσωμεν τὴν ὡς ἄνω ἐπιφάνειαν διαχωριζομένην εἰς δύο τμήματα I καὶ II διὰ τῆς γραμμῆς l (σχ. 1). Κατὰ μῆκος στοιχείου δl τῆς l ἡ περιοχὴ I ἀσκεῖ δύναμιν $\gamma\delta l = \delta f$ ἐπὶ τῆς περιοχῆς II εἰς σημεῖον Σ, ὅπου γ ἡ *ἐπιφανειακὴ* ἢ *μεσεπιφανειακὴ τάσις* μὲ διαστάσεις δυνάμεως ἀνὰ μονάδα μήκους. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἡ δύναμις δf εἶναι ἐφαπτομενικὴ τῆς ἐπιφανείας τάσεως, κάθετος ἐπὶ τοῦ στοιχείου δl καὶ ἀνεξάρτητος τοῦ προσανατολισμοῦ τοῦ στοιχείου τούτου.

Ἡ ὕπαρξις τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως συνδέεται πρὸς τὴν θερμοδυναμικὴν ἀστάθειαν δύο ἐν ἐπαφῇ φάσεων καὶ ἑπομένως πρὸς τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν ἐπαφῆς. Ἡ δυνατότης συστολῆς τῆς μεσεπιφανείας ὁδηγεῖ εἰς τὴν ἐλαχιστοποίησιν τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας καὶ οὕτω καθιστᾷ δυνατὴν τὴν διὰ μακροσκοπικῶν μεθόδων μέτρησιν τῆς ποσότητος γ.



Σχῆμα 14.1.1. Ὁρισμὸς τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως εἰς σημεῖον Σ ἐπὶ τῆς γραμμῆς l τῆς ἐπιφανείας.

Ἀπουσίᾳ ἐξωτερικῶν πεδίων δυνάμεων (βαρύτητος) ἀποδεικνύεται (βλ. κατωτέρω § 3) ὅτι ἐὰν P^α καὶ P^β εἶναι ἀντιστοίχως αἱ ἀσκούμεναι πιέσεις εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῶν φάσεων α καὶ β καὶ r_1 καὶ r_2 αἱ δύο κύριαι ἀκτῖνες καμπυλότητος στοιχείου τῆς μεσεπιφανείας, ἰσχύει ἡ συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας:

$$P^\alpha - P^\beta = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = \frac{2\gamma}{r_m} \tag{14.1.1}$$

ὅπου:

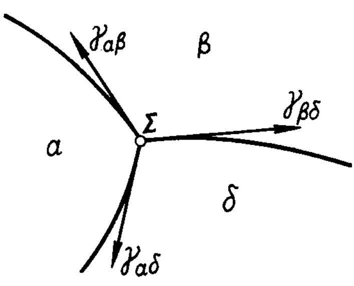
$$\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{14.1.2}$$

Διὰ σφαιρικὴν ἐπιφάνειαν ἀκτῖνος r ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται:

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{r} \tag{14.1.3}$$

Ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις (1), γνωστὴ ὡς *ἐξίσωσις Laplace*, δεικνύει ὅτι λόγῳ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως μία καμπύλη ἐπιφάνεια ἀποκαθιστᾷ μηχανικὴν ἰσορροπίαν ὑπὸ $P^\alpha \neq P^\beta$. Ἡ ἐξίσωσις (3) ἀποτελεῖ τὴν βάσιν πρὸς μέτρησιν τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως. Διὰ $r = \infty$, $P^\alpha = P^\beta$ καὶ ἑπομένως ἐπίπεδος ἐπιφάνεια, δύναται νὰ ὑπάρξῃ μόνον ἐὰν ἡ πίεσις εἰς τὰ ἑκατέρωθεν τῆς ἐπιφανείας ρευστὰ εἶναι ἴση.

Ἐκ τῶν ἐφαρμογῶν τῆς ἐξισώσεως Laplace εἶναι καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῆς τάσεως ἀτμῶν σταγονιδίων (§ 9.11).



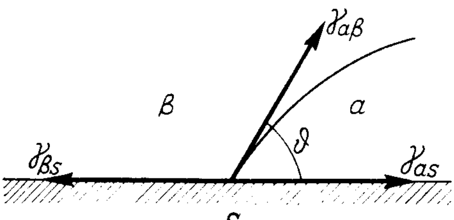
Σχῆμα 14.1.2. Ἰσορροπία εἰς γραμμὴν ἐπαφῆς.

Θεωρήσωμεν τὴν γραμμὴν ἐπαφῆς μεταξὺ τριῶν φάσεων α, β, δ τεμνομένων ὑπὸ καθέτου πρὸς αὐτὴν ἐπιπέδου κατὰ τὸ σημεῖον Σ (σχ. 2). Δεδομένου ὅτι εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ἡ συνισταμένη δύναμις ἐπὶ στοιχείου τῆς γραμμῆς αὐτῆς ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ἔχομεν:

$$\vec{n}_{\alpha\beta}\,\gamma_{\alpha\beta} + \vec{n}_{\alpha\delta}\,\gamma_{\alpha\delta} + \vec{n}_{\beta\delta}\,\gamma_{\beta\delta} = 0 \qquad (14.1.4)$$

ὅπου $\vec{n}_{\alpha\beta}$, $\vec{n}_{\alpha\delta}$, καὶ $\vec{n}_{\beta\delta}$ μοναδιαῖα ἀνύσματα.

Ἡ ἐξίσωσις (4), γνωστὴ ὡς ἐξίσωσις Neumann, ἐφαρμοζομένη ἐπὶ γραμμῆς ἐπαφῆς ἐκ δύο ὑγρῶν φάσεων α, β καὶ μιᾶς στερεᾶς s (σχ. 3) γράφεται:



Σχῆμα 14.1.3. Ἰσορροπία δύο ὑγρῶν φάσεων καὶ μιᾶς στερεᾶς. Γωνία ἐπαφῆς.

$$\gamma_{\alpha\beta}\,\text{συν}\theta = \gamma_{\beta s} - \gamma_{\alpha s} \qquad (14.1.5)$$

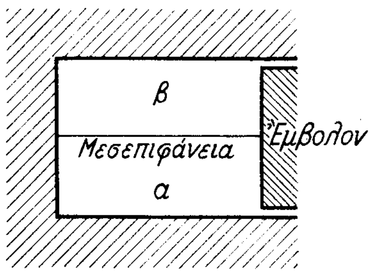
ὅπου θ ἡ γωνία ἐπαφῆς. Ἐὰν $|\gamma_{\beta s} - \gamma_{\alpha s}| > \gamma_{\alpha\beta}$ (τὸ ὁποῖον θὰ συνεπήγετο συνθ > 1), ἡ ἰσορροπία εἰς τὴν γραμμὴν ἐπαφῆς εἶναι ἀδύνατος καὶ οὕτως ἡ μία ἐκ τῶν δύο φάσεων, ἡ α ἢ ἡ β, καλύπτει ὁλόκληρον τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ στερεοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὁμιλοῦμεν περὶ πλήρους διαβροχῆς τοῦ στερεοῦ ὑπὸ τοῦ ὑγροῦ. Ἡ ἐξίσωσις (5) ὀφείλεται εἰς τὸν Young.

Ἂς ἐξετάσωμεν σύστημα ἐκ δύο ρευστῶν φάσεων α καὶ β, ὄγκων V^α καὶ V^β ἀντιστοίχως, διαχωριζομένων ἀπὸ ἐπιφάνειαν ἐμβαδοῦ A καὶ εὑρισκομένων ἐντὸς κυλίνδρου μετὰ κινητοῦ ἐμβόλου (σχ. 4).

Τὸ ἔμβολον ὑπόκειται εἰς τὰς πιέσεις P^α καὶ P^β τῶν δύο ρευστῶν φάσεων α καὶ β, ὡς καὶ εἰς τὴν μεσεπιφανειακὴν τάσιν.

Ἀπουσίᾳ ἐξωτερικῶν πεδίων δυνάμεων, τὸ ἔργον τὸ παραγόμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος, κατὰ στοιχειώδη μετακίνησιν τοῦ ἐμβόλου, εἶναι:

$$dw = P^\alpha\, dV^\alpha + P^\beta\, dV^\beta - \gamma dA \qquad (14.1.6)$$



Σχῆμα 14.1.4. Ἔργον παραγόμενον ὑπὸ συστήματος περιλαμβάνοντος μεσεπιφάνειαν.

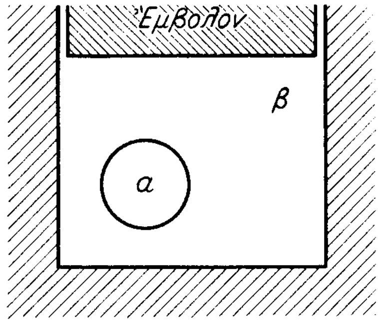
Εἰς τὸ σχῆμα (5) τὸ ἔμβολον δὲν ὑπόκειται ἀμέσως εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως. Τὸ σύστημα ἀποτελεῖται ἀπὸ σφαιρικὴν σταγόνα ὑγροῦ α ὄγκου V^α διαχωριζομένην τοῦ ἀτμοῦ β διὰ τῆς μεσεπιφανείας. Τὸ ὅλον σύστημα περιέχεται εἰς κύλινδρον ὁλικοῦ ὄγκου $V = V^\alpha + V^\beta$ (V^β = ὄγκος ἀτμῶν). Τὸ ἔργον dw τὸ παραγόμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος, ὑπολογιζόμενον ἐκ τῆς μεταβολῆς τοῦ ὄγκου dV, εἶναι:

$$dw = P^\beta\, dV \qquad (14.1.7)$$

Ἀλλά: $dV = dV^{\alpha} + dV^{\beta}$ καὶ διὰ σφαιρικὴν ἐπιφάνειαν A: $dV^{\alpha} = 4\pi r^2 dr = \frac{r}{2} dA$ $(dA = 8\pi r dr)$ καὶ ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (7) γράφεται:

$$dw = P^{\beta} \frac{r}{2} dA + P^{\beta} dV^{\beta} \qquad (14.1.8)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (8) τὴν (3) ἐπανευρίσκομεν τὴν (6).



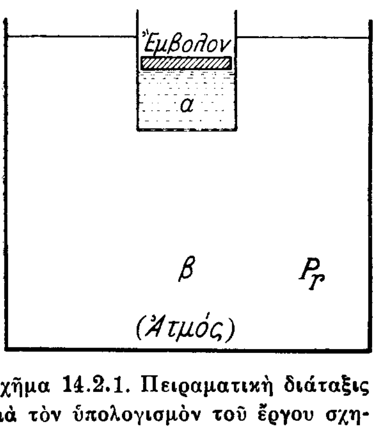
Σχῆμα 14.1.5. Ἔργον παραγόμενον ὑπὸ συστήματος περιλαμβάνοντος καὶ μεσεπιφανείας. Τὸ ἔμβολον δὲν εὑρίσκεται ἀμέσως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως.

Ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἡ αὔξησις τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας κλειστοῦ συστήματος ἰσοῦται πρὸς τὸ ἐπὶ τοῦ συστήματος προσφερόμενον ἔργον (ἐξίσωσις 5.4.14). Ἑπομένως ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5.4.14) καὶ (6) ἔχομεν:

$$dF = -P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \gamma dA \qquad T = \text{σταθ.} \qquad (14.1.9)$$

§ 14.2. Σχηματισμὸς ρευστῆς φάσεως εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἑτέρας ρευστῆς φάσεως

Εἰς τὴν παράγραφον αὐτὴν θὰ ἐξετασθῆ ἡ δυνατότης σχηματισμοῦ μιᾶς ρευστῆς φάσεως εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἑτέρας φάσεως, τῆς τελευταίας εὑρισκομένης εἰς κατάστασιν ὑπερκορεσμοῦ. Πρὸς τοῦτο θὰ ὑπολογισθῆ τὸ ἀπαιτούμενον ἀντιστρεπτὸν ἔργον πρὸς σχηματισμὸν ἐντὸς ὑπερκόρου φάσεως πυρήνων, δεδομένου μεγέθους, ἐξ ἑτέρας φάσεως. Εἰδικώτερον τὸ ἔργον θὰ ὑπολογισθῆ διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ὑπέρκορος φάσις (μετασταθὴς) εἶναι ἡ ἀέριος, ἡ δὲ μέλλουσα νὰ σχηματισθῆ φάσις συνίσταται ἐκ σφαιρικῶν σταγονιδίων δεδομένης διαμέτρου (πυρήνων συμπυκνώσεως).



Σχῆμα 14.2.1. Πειραματικὴ διάταξις διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἔργου σχηματισμοῦ σταγόνος.

Ἂς θεωρήσωμεν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν πολὺ μεγάλου ὄγκου (θεωρητικῶς ἀπείρου) ὑπερκόρων ἀτμῶν πιέσεως P_r, μικρὸν κλειστὸν κύλινδρον ἐφωδιασμένον μὲ ἔμβολον, περιέχοντα δὲ ποσότητα ὑγρᾶς φάσεως τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ (σχ. 1). Ἡ πίεσις $P_{r'}$, ἡ ὁποία ἀσκεῖται ἐπὶ τοῦ ἐμβόλου καὶ ἑπομένως ἐπικρατεῖ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς φάσεως α (ὑγρᾶς), εἶναι τοιαύτη ὥστε ἡ διαφορὰ $P_{r'} - P_r$ νὰ ἀντιστοιχῇ πρὸς τὴν ὑπερπίεσιν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν σταγόνος ἀκτῖνος r εὑρισκομένης ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τάσιν ἀτμῶν ἴσην πρὸς P_r (βλέπε § 9.11). Ἡ ὑπερπίεσις αὕτη δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (14.1.3).

Τὸ ὅλον σύστημα εὑρίσκεται εἰς ἀποθήκην θερμότητος οὕτως, ὥστε ἡ θερμοκρασία ἐντὸς τοῦ δοχείου καὶ τοῦ κυλίνδρου νὰ διατηρῆται σταθερὰ καὶ ὁμοιόμορφος. Ἐὰν τὰ ἀρχικῶς μὴ περατὰ εἰς ὕλην τοιχώματα τοῦ κυλίνδρου ἀντικατασταθοῦν δι' ἡμιπερατῶν ὡς πρὸς τὸν ἀτμόν, θὰ διαπιστωθῇ ἡ ὕπαρξις ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν δύο φάσεων, δεδομένου ὅτι ἡ ἀσκουμένη ὑπερπίεσις $P_{r'} - P_r$ ἐπὶ τῆς φάσεως α ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν αὔξησιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν της εἰς P_r, δηλαδὴ εἰς τὴν τιμὴν τὴν ἐπικρατοῦσαν εἰς τὴν ἀέριον φάσιν β. Ὑπὸ τὴν πίεσιν αὐτὴν ἀφίεται τὸ ἔμβολον νὰ κινηθῇ πρὸς τὰ ἄνω, μέχρις ὅτου ὁ ὄγκος τῆς φάσεως α αὐξηθῇ κατὰ $\Delta V^L = \frac{4}{3}\pi r^3$, ὅπου r ἡ ἀκτὶς σταγόνος ἡ ὁποία, ὡς ἐλέχθη, θὰ ἠδύνατο νὰ συνυπάρξῃ ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς ἀτμὸν πιέσεως P_r. Κατὰ τὴν ἐκτόνωσιν αὐτὴν ὁ ἀτμὸς διερχόμενος τὸ ἡμιπερατὸν τοίχωμα τοῦ κυλίνδρου θὰ ὑγροποιηθῇ, λόγῳ τῆς συνυπάρξεώς του μὲ τὴν ὑγρὰν φάσιν α καὶ τῆς ἐπικρατούσης ἐντὸς τοῦ κυλίνδρου ὑπερπιέσεως $P_{r'} - P_r$. Τὸ ἔργον κατὰ τὴν ἀντιστρεπτὴν αὐτὴν διεργασίαν, θετικὸν ὡς ἀποδιδόμενον εἰς τὸ περιβάλλον, εἶναι:

$$w_1 = (P_{r'} - P_r)\,\Delta V^L = \frac{2\gamma}{r}\,\frac{4}{3}\pi r^3 \qquad (14.2.1)$$

χρησιμοποιηθείσης τῆς ἐξισώσεως (14.1.3). Ἡ πίεσις εἰς τὴν φάσιν β παρέμεινε σταθερά, παρὰ τὸ γεγονὸς ὅτι ὁ ὄγκος V^β παρέμεινε σταθερός, λόγῳ τοῦ μεγάλου μεγέθους τοῦ ἐν λόγῳ ὄγκου.

Ἐν συνεχείᾳ τὸ ἡμιπερατὸν τοίχωμα τοῦ ἐμβόλου ἀντικαθίσταται δι' ἑτέρου φέροντος μικρὸν ἄνοιγμα. Διὰ καταλλήλου πιέσεως ἐπὶ τοῦ ἐμβόλου ποσότης ὑγροῦ $\Delta V^L = \frac{4}{3}\pi r^3$ μεταφέρεται ἐκ τῆς φάσεως α εἰς τὴν φάσιν β, ὑπὸ μορφὴν σταγόνος ἀκτῖνος r. Τὸ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενον ἔργον εἶναι:

$$w_2 = -\int_0^{\Delta V^L} P\,dV \qquad (14.2.2)$$

Ἀλλά:

$$P = P_{r'} - P_r = \frac{2\gamma}{r'} \qquad (14.2.3)$$

ὅπου P_r εἶναι ἡ πίεσις ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τάσιν ἀτμῶν σταγόνος ἀκτῖνος r, δυναμένης νὰ συνυπάρξῃ ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὴν ὑπέρκορον φάσιν β καὶ P_r· ἡ πίεσις εἰς τὸ ἐσωτερικὸν σταγόνος ἀκτῖνος r′ (r′ μεταβλητὴ κατὰ τὴν διεργασίαν τοῦ σχηματισμοῦ τῆς σταγόνος). Εἰσαγωγὴ τῆς ἐξισώσεως (3) εἰς τὴν (2) δίδει:

$$w_2 = -\int_0^r \frac{2\gamma}{r'} 4\pi r'^2 dr' = -4\pi r^2\gamma = -A\gamma \qquad (14.2.4)$$

δοθέντος ὅτι $dV = 4\pi r'^2 dr'$.

Ἑπομένως τὸ ὁλικῶς δαπανηθὲν ἔργον κατ' ἀμφοτέρας τὰς διεργασίας εἶναι:

$$w = w_1 + w_2 = \frac{2\gamma}{r}\,\frac{4}{3}\pi r^3 - 4\pi r^2\gamma \qquad (14.2.5)$$

εἴτε:

$$w = -\frac{1}{3}4\pi r^2\gamma = -\frac{1}{3}A\gamma \qquad (14.2.6)$$

ὅπου A τὸ ἐμβαδὸν τῆς ἐπιφανείας τῆς σταγόνος.

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5), τὸ ὁλικὸν ἔργον ἀποτελεῖται ἐκ δύο τμημάτων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ μὲν w_1 ἰσοῦται πρὸς τὸ ἔργον τὸ παραχθὲν κατὰ τὸν σχηματισμὸν ὑγρᾶς φάσεως ὄγκου ἴσου πρὸς τὸν ὄγκον σταγόνος ἀκτῖνος r, κειμένης ὅμως εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὑγρᾶς φάσεως, τὸ δὲ w_2 ἀντιπροσωπεύει ἔργον δαπανηθὲν πρὸς σχηματισμὸν τῆς ἐπιφανείας τῆς σταγόνος. Ἡ ἐξίσωσις (5) ὀφείλεται εἰς τὸν Gibbs. Δεδομένου ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας κατὰ ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν ἰσοῦται πρὸς τὸ καταναλισκόμενον ἔργον, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν (6) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\Delta F_r = \frac{1}{3}A\gamma \qquad (14.2.7)$$

ὅπου ΔF_r ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια σχηματισμοῦ σταγόνος ἀκτῖνος r. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται τιμαὶ ΔF_r, ἀντιστοιχοῦσαι εἰς διαφόρους τιμὰς ὑπερκορεσμοῦ, καὶ ὁ λόγος $\frac{\Delta F_r}{kT}$ διὰ τὸ ὕδωρ εἰς 18°C.

Πίναξ 14.2.1.

$\frac{P_r}{P_\infty}$	r(cm)	$\Delta F_{r(erg)}$	$\frac{\Delta F_r}{kT}$
1.011	10^{-5}	3×10^{-8}	0.75×10^{6}
1.115	10^{-6}	3×10^{-10}	0.75×10^{4}

Ὡς ἐκ τοῦ Πίνακος προκύπτει, ὅσον μικρότερος ὁ ὑπερκορεσμὸς τόσον μεγαλύτερον τὸ μέγεθος τῆς σταγόνος, ἡ ὁποία δύναται νὰ συνυπάρξῃ ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὴν ὑπέρκορον φάσιν καὶ συνεπῶς τόσον μεγαλυτέρα ἡ ἐνέργεια σχηματισμοῦ τῆς σταγόνος. Ἀπὸ στατιστικῆς πλευρᾶς ἡ πιθανότης σχηματισμοῦ σταγόνος ἀκτῖνος r εἶναι ἀνάλογος τοῦ παράγοντος $\exp\left(-\frac{\Delta F_r}{kT}\right)$. Ἑπομένως ἡ πιθανότης αὔξάνεται μὲ αὐξανόμενον ὑπερκορεσμόν.

Θεωρήσωμεν σταγόνα σχηματιζομένην ὄχι εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὑπερκόρου φάσεως, ἀλλ᾿ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου μὲ γωνίαν ἐπαφῆς θ καὶ ἀκτῖνα r (σχ. 2).

Ὡς ἐκ τῆς γεωμετρίας τοῦ σχήματος (2) προκύπτει, ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις:

$$\text{Ὄγκος ὑγροῦ:}\quad V^L = \frac{2}{3}\pi r^3\left(1 - \frac{3}{2}\,\text{συν}\,\theta + \frac{1}{2}\,\text{συν}^3\theta\right) \tag{14.2.8}$$

$$\text{Μεσεπιφάνεια ὑγροῦ - ἀτμοῦ:}\quad A = 2\pi r^2(1 - \text{συν}\,\theta) \tag{14.2.9}$$

$$\text{Μεσεπιφάνεια ὑγροῦ - στερεοῦ:}\quad A' = \pi r^2 \text{ημ}^2\theta \tag{14.2.10}$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (8) ἔχομεν διὰ τὸ ἔργον σχηματισμοῦ ποσότητος ὑγροῦ ὄγκου V^L:

$$w_1 = \frac{4}{3}\pi r^2\gamma\left(1 - \frac{3}{2}\,\text{συν}\,\theta + \frac{1}{2}\,\text{συν}^3\theta\right) \tag{14.2.11}$$

Τὸ ἔργον w_2 τὸ παραχθὲν κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς μεσεπιφανείας ὑγροῦ - ἀερίου τοῦ σφαιρικοῦ τμήματος, προκῦπτον ἐκ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (4) καὶ (9), εἶναι:

$$w_2 = -2\pi r^2\gamma\,(1 - \text{συν}\theta) \tag{14.2.12}$$

Τέλος ὁ σχηματισμὸς τῆς μεσεπιφανείας στερεοῦ - ὑγροῦ ἐμβαδοῦ A′ ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν σύγχρονον μείωσιν τῆς μεσεπιφανείας στερεοῦ - ἀερίου κατὰ ἐμβαδὸν A′. Τὸ πρὸς τοῦτο παραχθὲν ἔργον w_3, συμφώνως πρὸς τὰς ἐξισώσεις (4) καὶ (14.1.5), δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$w_3 = A'(\gamma_{\beta s} - \gamma_{as}) = A'\gamma_{a\beta}\text{συν}\theta$$

Δι᾿ εἰσαγωγῆς εἰς τὴν τελευταίαν τῆς ἐξισώσεως (10) λαμβάνομεν:

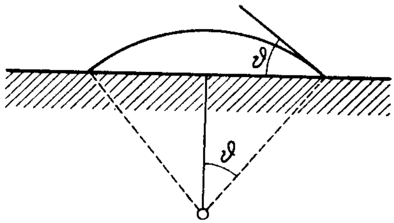
$$w_3 = \pi r^2\gamma\text{ημ}^2\theta\;\text{συν}\,\theta \tag{14.2.13}$$

ὅπου $\gamma = \gamma_{a\beta}$.

Τὸ ὁλικὸν ἔργον $w = w_1 + w_2 + w_3$ καὶ ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια σχηματισμοῦ ΔF πυρῆνος συμπυκνώσεως σχήματος σφαιρικοῦ τμήματος ἀκτῖνος r καὶ γωνίας ἐπαφῆς θ εἶναι:

$$\Delta F = -w = \frac{4}{3}\pi r^2 \gamma \left(\frac{1}{2} - \frac{6}{8}\,\text{συν}\,\theta + \frac{2}{8}\,\text{συν}^3\,\theta\right) \qquad (14.2.14)$$

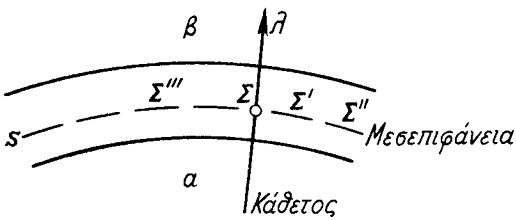
Σύγκρισις τῶν ἐξισώσεων (14) καὶ (6) (ἢ 7) διὰ τὴν αὐτὴν ἀκτῖνα r ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ συμπύκνωσις ἀτμῶν λαμβάνει χώραν κατὰ προτίμησιν ἐπὶ στερεῶν ἐπιφανειῶν ἢ κόνεων (ἑτερογενὴς συμπύκνωσις). Οὕτως ἐὰν $\theta = 180^0$, εὑρίσκομεν εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὴν αὐτὴν τιμὴν ἐλευθέρας ἐνεργείας σχηματισμοῦ. Ἐὰν ὅμως $\theta = 30^0$, ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια σχηματισμοῦ τοῦ ὑγροῦ τῆς μορφῆς τοῦ σχήματος (2) εἶναι τὸ ἓν ἑκατοστὸν τῆς ἀπαιτουμένης διὰ τὸν σχηματισμὸν σταγόνος τῆς αὐτῆς ἀκτῖνος, ἀλλὰ κειμένης εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὁμοιογενοῦς ὑπερκόρου φάσεως.



Σχῆμα 14.2.2. Σταγὼν κειμένη ἐπὶ στερεᾶς ἐπιφανείας.

§ 14.3. Θερμοδυναμικαὶ ἰδιότητες μεσεπιφανειῶν

Ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον (1), μεταξὺ δύο ἐν ἐπαφῇ συνήθων φάσεων παρεμβάλλεται ἡ μεσεπιφανειακὴ φάσις, πάχους 10^{-6} cm περίπου, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ τιμαὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων μεταβάλλονται κατὰ τρόπον συνεχῆ μεταξὺ ἐκείνων τῶν δύο ὁμοιογενῶν φάσεων.

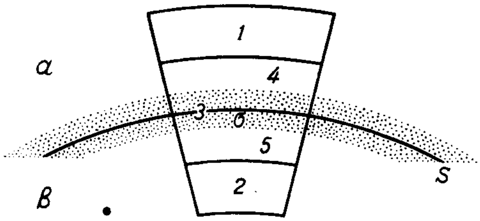


Σχῆμα 14.3.1. Μεσεπιφανειακὴ φάσις, διαχωρίζουσα δύο ὁμοιογενεῖς φάσεις α καὶ β.

Θεωρήσωμεν σημεῖον Σ κείμενον ἐντὸς τῆς μεσεπιφανειακῆς φάσεως τῆς διαχωριζούσης τὰς ὁμοιογενεῖς φάσεις α καὶ β (σχ. 1). Εἰς τὴν γειτονίαν τοῦ σημείου Σ ὑπάρχουν σημεῖα Σ′, Σ″,..., εἰς τὰ ὁποῖα αἱ φυσικαὶ ἰδιότητες ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμήν. Οὕτω διὰ τῶν σημείων τούτων ὁρίζεται ἐπιφάνεια s ὁμοιομόρφων ἰδιοτήτων. Δι' ἑκάστου σημείου ἐπὶ τοῦ τμήματος τῆς καθέτου ἐπὶ τὴν μεσεπιφάνειαν, τοῦ κειμένου ἐντὸς τῆς μεσεπιφανειακῆς φάσεως, διέρχεται μία ἐπιφάνεια ὁμοιομόρφων ἰδιοτήτων. Αἱ ἐπιφάνειαι αὗται εἶναι μεταξύ των παράλληλοι καὶ χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὴν συντεταγμένην λ μετρουμένην κατὰ μῆκος τῆς καθέτου πρὸς τὴν μεσεπιφάνειαν.

Ἀκολουθοῦντες τὴν μέθοδον Gibbs θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν ἔννοιαν τῆς *γεωμετρικῆς* ἢ *διαιρούσης ἐπιφανείας Gibbs*. Ὡς τοιαύτην ὁρίζομεν μίαν γεωμετρικὴν ἐπιφάνειαν s, κειμένην ἐντὸς τῆς μεσεπιφανειακῆς φάσεως. Ἡ ἀκριβὴς θέσις αὐτῆς παραμένει ἀκαθόριστος. Τὸ σχῆμα της ὅμως καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ διεύθυνσις τῆς καθέτου ἐπ' αὐτὴν ὁρίζονται πλήρως ἐκ τοῦ σχήματος τῆς μεσεπιφανείας.

Ἔστω κλειστὴ ἐπιφάνεια προκύψασα ἐκ τῆς κινήσεως εὐθείας καθέτου ἐπὶ τὴν γεωμετρικὴν ἐπιφάνειαν s καὶ ἔστω A τὸ ἐμβαδὸν τμήματος σ τῆς ἐπιφανείας s ἀποκοπτομένου ὑπὸ τῆς ἐν λόγῳ κλειστῆς ἐπιφανείας (σχ. 2). Ἡ κλειστὴ ἐπιφάνεια ἡ προκύψασα ἐκ τῆς κινήσεως τῆς καθέτου εὐθείας ἐκτείνεται ἑκατέρωθεν τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας τόσον, ὥστε νὰ περιλαμβάνῃ καὶ τμήματα τῶν δύο ὁμοιογενῶν φάσεων α καὶ β. Ἂς διαιρέσωμεν τὸν ὄγκον τὸν ὁριζόμενον ὑπὸ τῆς ὡς ἄνω κλειστῆς ἐπιφανείας εἰς τρία τμήματα τὰ 1, 2 καὶ 3. Ἐκ τούτων τὰ τμήματα 1 καὶ 2 κεῖνται ἐντὸς τῶν ὁμοιογενῶν φάσεων α καὶ β, τὸ δὲ 3 περιλαμβάνει τὴν μεσεπιφανειακὴν φάσιν ὡς καὶ τμήματα τῶν δύο γειτονικῶν πρὸς αὐτὴν φάσεων.



Σχῆμα 14.3.2. Γεωμετρικὴ ἐπιφάνεια καὶ κλειστὴ ἐπιφάνεια γεννωμένη διὰ κινήσεως καθέτου πρὸς αὐτὴν εὐθείας.

Ἐὰν ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια καὶ τῶν τριῶν τμημάτων εἶναι U, ἔχομεν:

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} + U^{(3)} \tag{14.3.1}$$

Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας διὰ τὸ τμῆμα 3 διὰ δυνατὰς μεταβολὰς ὑπὸ τὸν περιορισμὸν τῆς σταθερότητος τῆς περικλειούσης αὐτὸ ἐπιφανείας (ἑπομένως σταθερότητος καὶ τοῦ ὄγκου αὐτοῦ) γράφεται:

$$[dU^{(3)}]_{S^{(3)},\, n_i^{(3)}} = 0 \tag{14.3.2}$$

Συνεπῶς διὰ τὴν περιοχὴν 3 δυνάμεθα νὰ γράψωμεν ἐξίσωσιν ἀνάλογον τῆς (7.1.21), εἰς τὴν ὁποίαν θὰ θέσωμεν dV=0. Οὕτως ἔχομεν:

$$dU^{(3)} = T^{(3)} dS^{(3)} + \sum_{1}^{c} \mu_i^{(3)} dn_i^{(3)} \tag{14.3.3}$$

διὰ μεταβολάς, εἰς τὰς ὁποίας ἡ ἐπιφάνεια (ὄχι ἁπλῶς τὸ ἐμβαδὸν) ἔχει τηρηθῆ σταθερά.

Τὸ κριτήριον ἑτερογενοῦς ἰσορροπίας τῆς περιοχῆς τῆς περικλειομένης ὑπὸ τῆς κλειστῆς ἐπιφανείας εἶναι:

$$(dU)_{s,\, n_i} = 0 \tag{14.3.4}$$

διὰ μεταβολὰς εἰς τὰς ὁποίας ἡ κλειστὴ ἐπιφάνεια παραμένει σταθερά.

Χρησιμοποιοῦντες διὰ τὸ ἑτερογενὲς σύστημα τῶν τμημάτων 1, 2, 3, τὴν μέθοδον τὴν περιγραφεῖσαν εἰς τὴν παράγραφον (7.6), ὑπὸ τὸν περιορισμὸν ὅτι ὅλαι αἱ ἐπιφάνειαι τηροῦνται σταθεραί, λαμβάνομεν:

$$T^{(\alpha)} = T^{(1)} = T^{(3)} = T^{(2)} = T^{(\beta)} = T \tag{14.3.5}$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(3)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i \qquad (i = 1, \ldots, c) \tag{14.3.6}$$

Αἱ ἐξισώσεις (5) καὶ (6) ἰσχύουν ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ὅλαι αἱ ἐπιφάνειαι εἶναι διαθερμικαὶ καὶ ἐπιτρέπουν τὴν διάχυσιν τῶν συστατικῶν (πλήρως περαταί). Οὕτως αἱ συνθῆκαι ἑτερογενοῦς ἰσορροπίας, ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὰ χημικὰ δυναμικά, αἱ προκύψασαι εἰς τὴν περίπτωσιν συστήματος εἰς τὸ ὁποῖον μεσεπιφάνειαι δὲν ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν (§ 7.6), ἐπεκτείνονται καὶ ἰσχύουν εἰς συστήματα εἰς τὰ ὁποῖα περιλαμβάνονται καὶ μεσεπιφάνειαι.

Δυνάμεθα νὰ ὁρίσωμεν τὰς θερμοδυναμικὰς μεταβλητὰς τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας διὰ τῆς ἐν συνεχείᾳ ἐκτιθεμένης μεθόδου. Ἡ περιοχὴ 3 διαιρεῖται διὰ τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας s εἰς δύο τμήματα, τὰ 4 καὶ 5. Θεωρήσωμεν ὑποθετικὸν σύστημα, εἰς τὸ ὁποῖον τὸ χημικὸν περιεχόμενον τοῦ τμήματος 4 ἔχει τιμὰς T, P, μ_i, ὡς καὶ τιμὰς πυκνότητος ἐνεργείας, πυκνότητος ἐντροπίας καὶ πυκνότητος ὕλης δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν i, τὰς αὐτὰς μὲ ἐκείνας τῆς ὁμοιογενοῦς φάσεως α. Ὁμοίως αἱ τιμαὶ τῶν ἀντιστοίχων ἰδιοτήτων τῆς περιοχῆς 5 ταυτίζονται πρὸς ἐκείνας τῆς φάσεως β. Ὑποθέτομεν δηλαδὴ ὅτι αἱ ὁμοιογενεῖς φάσεις α καὶ β ἐπεκτείνονται μέχρι τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας s.

Ὁρίζομεν τὰς ποσότητας:

$$U^{\sigma} = U^{(3)} - U^{(4)} - U^{(5)} \tag{14.3.7}$$

$$S^{\sigma} = S^{(3)} - S^{(4)} - S^{(5)} \tag{14.3.8}$$

$$n_i^{\sigma} = n_i^{(3)} - n_i^{(4)} - n_i^{(5)} \qquad (i = 1, \ldots, c) \tag{14.3.9}$$

Αἱ ποσότητες αἱ χαρακτηριζόμεναι διὰ τῶν δεικτῶν 4 καὶ 5 ἀναφέρονται εἰς τὸ περιγραφὲν ὑποθετικὸν σύστημα.

Διὰ τὸ διαφορικὸν dU^{σ} δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sum_1^c \mu_i \, dn_i^\sigma \tag{14.3.10}$$

διὰ μεταβολὰς εἰς τὰς ὁποίας αἱ ἐπιφάνειαι τηροῦνται σταθεραί.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (7) ἡ U^σ ἰσοῦται πρὸς τὴν διαφορὰν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας μεταξὺ τοῦ πραγματικοῦ συστήματος 3, τοῦ περιλαμβάνοντος καὶ τὴν μεσεπιφανειακὴν φάσιν, καὶ τοῦ ὑποθετικοῦ, εἰς τὸ ὁποῖον αἱ φάσεις α καὶ β εἶναι ἀπολύτως ὁμοιόμορφοι μέχρι τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας. Δυνάμεθα οὕτω νὰ ὀνομάσωμεν τὴν U^σ, ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας, κατ' ἀναλογίαν δὲ τὴν S^σ ἐντροπίαν τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας, κλπ.

Ἡ ποσότης:

$$U_\sigma = \frac{U^\sigma}{A} \tag{14.3.11}$$

εἶναι ἡ μεσεπιφανειακὴ (ἢ ἐπιφανειακὴ) πυκνότης ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἡ ποσότης:

$$S_\sigma = \frac{S^\sigma}{A} \tag{14.3.12}$$

εἶναι ἡ μεσεπιφανειακὴ πυκνότης ἐντροπίας, ἡ δέ:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \qquad (i = 1, \ldots, c) \tag{14.3.13}$$

εἶναι ἡ μεσεπιφανειακὴ πυκνότης τοῦ συστατικοῦ i.

Ἡ κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον εἰσαγωγὴ τῶν ἐπιφανειακῶν μεγεθῶν ἐπιβάλλει τὴν συνθήκην:

$$V^\sigma = 0 \tag{14.3.14}$$

Αἱ ποσότητες U^σ, U_σ, S^σ, S_σ κλπ. ὁρίζονται τόσον ἐκ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, ὅσον καὶ ἐκ τῆς ὑποθετικῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας, τῆς κειμένης ἐντὸς τῆς μὴ ὁμοιογενοῦς μεσεπιφανειακῆς περιοχῆς. Πρέπει, ἑπομένως, νὰ ἐξετασθῇ ἡ ἐξάρτησις τῶν ποσοτήτων αὐτῶν ἀπὸ μεταβολὰς εἰς τὴν θέσιν καὶ τὴν μορφὴν τῆς ἐπιφανείας σ.

Θεωρήσωμεν τὴν σ ἀρκούντως μικράν, ὥστε ἡ κυρία καμπυλότης αὐτῆς νὰ δύναται νὰ ληφθῇ ὡς ὁμοιόμορφος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αἱ μεταβολαὶ εἰς τὴν θέσιν καὶ τὸ σχῆμα τῆς σ δύνανται νὰ περιγραφοῦν ἐκ τῶν μεταβολῶν τοῦ ἐμβαδοῦ A καὶ τῶν κυρίων καμπυλοτήτων K_1 καὶ K_2. Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dU^{\sigma} = TdS^{\sigma} + \sum_{1}^{c} \mu_i\, dn_i^{\sigma} + \gamma dA + \varkappa_1 dK_1 + \varkappa_2 dK_2 \qquad (14.3.15)$$

ὅπου γ, $\varkappa_1$ καὶ $\varkappa_2$ συναρτήσεις τῶν θερμοδυναμικῶν μεταβλητῶν, ὡς καὶ τῆς θέσεως καὶ τοῦ σχήματος τῆς ἐπιφανείας σ. Ἀποδεικνύεται ὅτι διὰ μεσεπιφανείας, τῶν ὁποίων τὸ πάχος εἶναι μικρόν, συγκρινόμενον πρὸς τὰς ἀκτῖνας καμπυλότητος r_1 καὶ r_2, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dU^{\sigma} = TdS^{\sigma} + \sum_{1}^{c} \mu_i\, dn_i^{\sigma} + \gamma dA \qquad (14.3.16)$$

ὅπου ἡ ποσότης γ εἶναι ἡ μεσεπιφανειακὴ τάσις. Πειραματικῶς ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ γ εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν ἀκτίνων καμπυλότητος r_1 καὶ r_2 $\left(r_1 = \frac{1}{K_1},\ r_2 = \frac{1}{K_2}\right)$ ἐφ' ὅσον ἰσχύῃ ἡ συνθήκη:

$$r_1,\ r_2 \geqslant \tau \qquad (14.3.17)$$

ὅπου τ τὸ πάχος τῆς μεσεπιφανείας. Συστήματα μὴ ὑπακούοντα εἰς τὴν συνθήκην (17) δὲν δύνανται νὰ ὑπαχθοῦν εἰς ἁπλῆν θερμοδυναμικὴν ἀνάλυσιν.

Ἡ συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας, ὡς πρὸς τὰς ἀσκουμένας ἐπὶ τῶν φάσεων α καὶ β πιέσεις τῆς περιοχῆς 3, διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει ἡ συνθήκη (2), δύναται νὰ προκύψῃ ὡς ἀκολούθως: Χρησιμοποιοῦντες τὴν ἐξίσωσιν (7) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$dU^{(3)} = dU^{\sigma} + dU^{(4)} + dU^{(5)} \qquad (14.3.18)$$

Διὰ τὰ ὁμοιογενῆ τμήματα (4) καὶ (5) τοῦ ὑποθετικοῦ συστήματος ἔχομεν:

$$dU^{(4)} = TdS^{(4)} - P^{(4)}dV^{(4)} + \sum_{1}^{c} \mu_i\, dn_i^{(4)} \qquad (14.3.19)$$

$$dU^{(5)} = TdS^{(5)} - P^{(5)}\, dV^{(5)} + \sum_{1}^{c} \mu_i\, dn_i^{(5)} \qquad (14.3.20)$$

Αἱ περιοχαὶ (4) καὶ (5) ἐκ παραδοχῆς ταυτίζονται πρὸς τὰς φάσεις α καὶ β ἀντιστοίχως. Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$P^{(4)} = P^{\alpha}\,, \quad P^{(5)} = P^{\beta} \qquad (14.3.21)$$

Εἰσαγωγὴ τῶν ἐξισώσεων (16) καὶ (19-21) εἰς τὴν ἐξίσωσιν (18), λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν (7-9) καὶ (3) δίδει:

$$\gamma dA - P^{\alpha}\, dV^{(4)} - P^{\beta}\, dV^{(5)} = 0 \qquad (14.3.22)$$

Θεωρήσωμεν μεταβολάς, εἰς τὰς ὁποίας ἅπαντα τὰ τμήματα τῆς ἐπιφανείας σ κινοῦνται κατὰ ὁμοιόμορφον κάθετον ἀπόστασιν dλ. Διὰ τὰς μεταβολὰς αὐτὰς ἔχομεν:

$$dA = (K_1 + K_2)Ad\lambda \tag{14.3.23}$$

$$dV^{(4)} = -dV^{(5)} = Ad\lambda \tag{14.3.24}$$

Εἰσαγωγὴ τῶν ἐξισώσεων (23) καὶ (24) εἰς τὴν (22) δίδει:

$$\gamma(K_1 + K_2) = P^\alpha - P^\beta \tag{14.3.25}$$

μὲ καμπυλότητας θετικάς, ὅταν τὰ κέντρα των κεῖνται εἰς τὴν φάσιν α. Ἡ ἐξίσωσις (25) δύναται νὰ γραφῇ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = P^\alpha - P^\beta$$

ἡ ὁποία εἶναι ἡ αὐτὴ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Laplace (14.1.1), ἐκφράζει δὲ τὴν συνθήκην μηχανικῆς ἰσορροπίας καμπύλων μεσεπιφανειῶν. Εἰς ἐπίπεδον μεσεπιφάνειαν ἔχομεν:

$$K_1 = K_2 = 0 \quad \text{καὶ ἑπομένως} \quad P^\alpha = P^\beta$$

Ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια F^σ τῆς μεσεπιφανείας σ ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως:

$$F^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma \tag{14.3.26}$$

Ἐκ τῆς τελευταίας ἐξισώσεως, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν (16), ἔχομεν:

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \sum_1^c \mu_i\, dn_i^\sigma + \gamma dA \tag{14.3.27}$$

ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ὅτι ἡ μεσεπιφανειακὴ τάσις γ εἶναι ἴση ἀριθμητικῶς πρὸς τὸ ἰσόθερμον ἔργον σχηματισμοῦ μεσεπιφανείας ἐμβαδοῦ ἴσου πρὸς τὴν μονάδα. Ἡ ἐλευθέρα ἐνθαλπία G^σ τῆς μεσεπιφανείας σ ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως:

$$G^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma - \gamma A \tag{14.3.28}$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (27) καὶ (28) ἔχομεν:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \sum_1^c \mu_i\, dn_i^\sigma - Ad\gamma \tag{14.3.29}$$

Δεδομένου ὅτι, ὡς πειραματικῶς διαπιστοῦται, ἡ G^σ εἶναι ὁμοιογενὴς συνάρτησις πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὰς μεταβλητὰς n_i^σ, ὑπὸ P, T σταθερά, ἔχομεν:

$$G^\sigma = \sum_1^c \mu_i\, n_i^\sigma \tag{14.3.30}$$

ἐξίσωσιν ὁμοίαν πρὸς τὴν (7.5.6), ἰσχύουσαν διὰ συνήθεις φάσεις.

Διαφόρισις τῆς ἐξισώσεως (30) καὶ σύγκρισις τῆς προκυπτούσης πρὸς τὴν (29) δίδει:

$$\sum_1^c n_i^\sigma\, d\mu_i + S^\sigma\, dT + A d\gamma = 0 \tag{14.3.31}$$

ἐξίσωσιν ἀνάλογον πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Gibbs-Duhem (7.5.14).

Διαιροῦντες τὴν ἐξίσωσιν (31) δι' A καὶ χρησιμοποιοῦντες τὰς ἐξισώσεις (12) καὶ (13) ἔχομεν:

$$\sum_1^c \Gamma_i\, d\mu_i + S_\sigma\, dT + d\gamma = 0 \tag{14.3.32}$$

Ὁ ἀριθμὸς βαθμῶν ἐλευθερίας εἰς σύστημα ἐκ c συστατικῶν, δύο φάσεων καὶ μιᾶς μεσεπιφανειακῆς φάσεως, ὑπολογίζεται ὡς ἑξῆς: Ἡ ἐντατικὴ κατάστασις τῶν δύο φάσεων α καὶ β ὁρίζεται πλήρως ἐκ τῶν μεταβλητῶν T^α, P^α, $x_1^\alpha, \ldots, x_{c-1}^\alpha$, T^β, P^β, $x_1^\beta, \ldots, x_{c-1}^\beta$. Αἱ ἐντατικαὶ ἰδιότητες τῆς μεσεπιφανείας εἶναι αἱ T^σ, γ, $x_1^\sigma, \ldots, x_{c-1}^\sigma$.

Ἑπομένως διὰ τὴν περιγραφὴν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος ἀπαιτοῦνται $3(c+1)$ ἐντατικαὶ μεταβληταί. Ἡ ὕπαρξις ἰσορροπίας εἰς τὸ σύστημα ἐπιβάλλει μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν, $2(c+1)$ ἐξισώσεις (συνθῆκαι 5 καὶ 6). Ἄρα ὁ ἀριθμὸς τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας εἶναι:

$$f = 3(c+1) - 2(c+1) = c+1 \tag{14.3.33}$$

Εἶναι ἐνίοτε χρήσιμον ἡ θέσις τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας ἐντὸς τῆς μεσεπιφανειακῆς περιοχῆς νὰ ἐπιλεγῇ κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε μία ἐκ τῶν ποσοτήτων U_σ, S_σ, Γ_i νὰ μηδενίζεται. Τοῦτο εἶναι πάντοτε δυνατὸν ἐφ' ὅσον ἡ πρὸς τοῦτο ἐπιλεγεῖσα ποσότης δὲν συμβαίνῃ νὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ἀμφοτέρας τὰς φάσεις α καὶ β.

Ἐὰν ἡ θέσις τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας s ἐπιλεγῇ εἰς τρόπον ὥστε $\Gamma_1 = 0$, ἡ ἐξίσωσις (32) γράφεται:

$$d\gamma = -S_{\sigma(1)}\, dT - \sum_2^c \Gamma_{i(1)}\, d\mu_i \tag{14.3.34}$$

ὅπου ὁ δείκτης (1) ὑποδηλοῖ ὅτι ἡ θέσις τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας ἐπελέγη εἰς τρόπον ὥστε $\Gamma_1=0$.

Ἡ ποσότης:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_2}\right)_{T,\,\mu_3,\,\ldots,\,\mu_c} = -\,\Gamma_{2(1)} \tag{14.3.35}$$

εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας s. Τοῦτο δύναται νὰ δειχθῆ ὡς ἀκολούθως: Ἡ ἐξίσωσις (32), ὑπὸ T καὶ $\mu_3, \ldots, \mu_c$ σταθερά, γράφεται:

$$d\gamma = -\,\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \tag{14.3.36}$$

Ἡ ἐξίσωσις Gibbs - Duhem (7.5.14), ἐφαρμοζομένη εἰς τὰς φάσεις α καὶ β, δίδει:

$$V^\alpha\, dP^\alpha = S^\alpha\, dT + \sum_1^c n_i^\alpha\, d\mu_i \tag{14.3.37}$$

$$V^\beta\, dP^\beta = S^\beta\, dT + \sum_1^c n_i^\beta\, d\mu_i \tag{14.3.38}$$

Μεταξὺ τῶν φάσεων α, β ὑποτίθεται θερμικὴ ἰσορροπία καὶ ἰσορροπία ὡς πρὸς διάχυσιν. Αἱ ἐξισώσεις (37) καὶ (38) δύνανται νὰ γραφοῦν ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$dP^\alpha = \frac{S^\alpha}{V^\alpha}\, dT + \sum_1^c \frac{n_i^\alpha}{V^\alpha}\, d\mu_i \tag{14.3.39}$$

$$dP^\beta = \frac{S^\beta}{V^\beta}\, dT + \sum_1^c \frac{n_i^\beta}{V^\beta}\, d\mu_i \tag{14.3.40}$$

Ὑπὸ T, $\mu_3, \ldots, \mu_c$ σταθερά, αἱ ἐξισώσεις (39) καὶ (40) γράφονται:

$$dP^\alpha = \varrho_1^\alpha d\mu_1 + \varrho_2^\alpha d\mu_2 \tag{14.3.41}$$

$$dP^\beta = \varrho_1^\beta d\mu_1 + \varrho_2^\beta d\mu_2 \tag{14.3.42}$$

ὅπου ϱ_1 καὶ ϱ_2 αἱ πυκνότητες τῶν συστατικῶν 1 καὶ 2 εἰς γραμμομόρια ἀνὰ κυβικὸν ἑκατοστόν.

Δι' ἐπίπεδον γεωμετρικὴν ἐπιφάνειαν ἔχομεν $dP^\alpha = dP^\beta$ ($P^\alpha = P^\beta$) καὶ οὕτως ἐκ τῶν ἐξισώσεων (41) καὶ (42) λαμβάνομεν διὰ τὴν περίπτωσιν αὐτήν:

$$d\mu_1 = \frac{\varrho_2^\beta - \varrho_2^\alpha}{\varrho_1^\alpha - \varrho_1^\beta} d\mu_2 \tag{14.3.43}$$

Ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (36) καὶ (43) λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_2}\right)_{T,\mu_3,\ldots,\mu_c} = -\Gamma_2 - \frac{\varrho_2^\beta - \varrho_2^\alpha}{\varrho_1^\alpha - \varrho_1^\beta}\Gamma_1 \tag{14.3.44}$$

Θεωρήσωμεν τὴν γεωμετρικὴν ἐπιφάνειαν μετατοπιζομένην εἰς ἀπόστασιν δλ τοιαύτην, ὥστε ἡ ἐπιφανειακὴ συγκέντρωσις τοῦ συστατικοῦ 1 νὰ μηδενίζεται εἰς τὴν νέαν θέσιν τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας (ὡς ἤδη ἐλέχθη, τοῦτο εἶναι δυνατὸν ἐφ' ὅσον αἱ πυκνότητες εἰς τὰς δύο φάσεις διαφέρουν). Ἡ μεσεπιφανειακὴ συγκέντρωσις τοῦ συστατικοῦ 2 θὰ αὐξηθῇ κατὰ τὸ ποσὸν $(\varrho_2^\alpha - \varrho_2^\beta)\,\delta\lambda$, ὅπου δλ ἡ τιμὴ τοῦ ὄγκου ὑγροῦ κυλίνδρου διατομῆς ἴσης πρὸς τὴν μονάδα καὶ ὕψους δλ. Κατ' ἀναλογίαν ἡ μεσεπιφανειακὴ συγκέντρωσις τοῦ συστατικοῦ 1 θὰ αὐξηθῇ κατὰ τὸ ποσὸν $(\varrho_1^\alpha - \varrho_1^\beta)\,\delta\lambda$. Ἐὰν $\Gamma_{2(1)}$ ἡ μεσεπιφανειακὴ συγκέντρωσις τοῦ συστατικοῦ 2 διὰ θέσιν τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας τοιαύτην, ὥστε ἡ μεσεπιφανειακὴ συγκέντρωσις τοῦ συστατικοῦ 1 νὰ μηδενίζεται ($\Gamma_{1(1)}=0$), ἔχομεν τὰς ἐξισώσεις:

$$\Gamma_{2(1)} = \Gamma_2 + (\varrho_2^\alpha - \varrho_2^\beta)\,\delta\lambda \tag{14.3.45}$$

$$\Gamma_{1(1)} = \Gamma_1 + (\varrho_1^\alpha - \varrho_1^\beta)\,\delta\lambda = 0 \tag{14.3.46}$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων προκύπτει:

$$\Gamma_{2(1)} = \Gamma_2 + \frac{\varrho_2^\beta - \varrho_2^\alpha}{\varrho_1^\alpha - \varrho_1^\beta}\Gamma_1 \tag{14.3.47}$$

Οὕτως ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ὡς ἄνω ὁρισθεῖσα μεσεπιφανειακὴ συγκέντρωσις $\Gamma_{2(1)}$ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας. Εἰσαγωγὴ τῆς ἐξισώσεως (47) εἰς τὴν (44) δίδει πάλιν τὴν ἐξίσωσιν (35).

Γενικώτερον ἀποδεικνύεται ὅτι τόσον ἡ μεσεπιφανειακὴ τάσις ὅσον καὶ αἱ παράγωγοι αὐτῆς ὡς πρὸς ποσότητας ἀναφερομένας εἰς τὰς ὁμοιογενεῖς φάσεις (α καὶ β), εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς ἐκλογῆς τῆς θέσεως τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας ἐντὸς τῆς μεσεπιφανειακῆς φάσεως.

Ἔστω ὡς παράδειγμα ὑγρὰ φάσις ἀποτελουμένη ἀπὸ κεκορεσμένον διάλυμα ἀζώτου (2) εἰς ὕδωρ (1), ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὴν ἀέριον φάσιν. Θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικήν, ἔχομεν $\mu_2 = \mu_2^+ + RT\ln P_2$ καὶ ἑπομένως $d\mu_2 = RT \frac{dP_2}{P_2}$. Εἰσάγοντες τὴν τελευταίαν σχέσιν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (35) ἔχομεν:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{P_2}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P_2}\right)_T \tag{14.3.48}$$

Ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ὕδατος εἰς 17^0C μειοῦται κατὰ 0.1 dyn cm^{-1}, ἐὰν ἡ πίεσις αὐξηθῆ ἀπὸ 1 εἰς 2 atm. Λαμβάνοντες ὡς μέσην τιμὴν $P_2 = 1.5$ atm, εὑρίσκομεν ὅτι $\Gamma_{2(1)} \simeq 0.62 \times 10^{-11}$ mole cm^{-2}.

Ἡ ἐξίσωσις (35), ὀφειλομένη εἰς τὸν Gibbs, εἶναι γνωστὴ ὡς *ἰσόθερμος ἐξίσωσις τοῦ Gibbs*.

Οὐσία, ἡ ὁποία διαλυομένη εἰς διάλυμα μεταβάλλει τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν αὐτοῦ, ὀνομάζεται *ἐπιφανειακῶς ἐνεργός*. Αἱ ἐπιφανειακῶς ἐνεργοὶ οὐσίαι τείνουν νὰ συσσωρευθοῦν εἰς τὴν μεσεπιφανειακὴν φάσιν, συνήθως δὲ ἀποτελοῦνται ἐκ διαλυτῆς πολικῆς ἢ ἰοντικῆς ὁμάδος καὶ ἐξ ἀδιαλύτου ὁμάδος (π.χ. ἀλειφατικῆς ἁλύσεως). Ἐὰν τὸ διάλυμα θεωρηθῆ ὡς ἰδανικόν, ἡ ἐξίσωσις (35) παρέχει τὴν ἐξάρτησιν μεταξὺ τῆς μεσεπιφανειακῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας καὶ τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης $\gamma = f(m_2)$. Πράγματι γράφοντες διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῆς οὐσίας 2:

$$\mu_2 = \mu_2^* (T, P) + RT\ln m_2 \tag{14.3.49}$$

ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (35):

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial m_2}\right) = -\Gamma_{2(I)}\frac{RT}{m_2} \tag{14.3.50}$$

Ὡς *ἐπιφανειακὴ ἐνεργότης* οὐσίας τινὸς ὁρίζεται ἡ ἀρχικὴ κλίσις τῆς καμπύλης $\gamma = f(m_2)$, δηλαδὴ ἡ παράγωγος $-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial m_2}\right)_{T,\, m_2 = 0}$

Ὁ Traube ἔδειξεν ὅτι ἡ ἐπιφανειακὴ ἐνεργότης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μήκους τοῦ μορίου. Διὰ διαφόρους κανονικὰς ἀλκοόλας εὗρεν ὅτι ἡ ἐπιφανειακὴ ἐνεργότης τριπλασιάζεται δι' αὐξήσεως τοῦ μήκους τοῦ μορίου λόγῳ τῆς εἰσαγωγῆς μιᾶς μεθυλενικῆς ὁμάδος.

Τὰ ἀπορρυπαντικὰ εἶναι συνήθως ἐπιφανειακῶς ἐνεργοὶ οὐσίαι διὰ τὴν μεσεπιφάνειαν ὕδατος μετὰ στερεᾶς ἐπιφανείας. Διὰ μειώσεως τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως ἐπιτυγχάνεται ἡ διαβροχὴ τοῦ στερεοῦ.

§ 14.4. Ἐμπειρικαὶ ἐξισώσεις ἐξαρτήσεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν

Ἔχουν διατυπωθῆ πλεῖσται ἐμπειρικαὶ ἐξισώσεις ἀφορῶσαι εἰς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως καθαρῶν συστατικῶν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Δεδομένου ὅτι ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, μηδενίζεται δὲ εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον, ἡ ἁπλουστέρα δυνατὴ μορφὴ ἐμπειρικῆς σχέσεως μεταξὺ γ καὶ T εἶναι ἡ:

$$\gamma = \gamma^0(1 - T_r)^{1+\tau} \tag{14.4.1}$$

ὅπου T_r ἡ ἀνηγμένη θερμοκρασία καὶ γ^0, τ σταθεραί. Δι' οὐσίας ἐκ τῶν ἁπλουστέρων καὶ μᾶλλον συμμετρικῶν μορίων, ὡς αἱ Ne, Ar, Xe, N_2, O_2, ὑφίσταται ἐξαιρετικῶς ἱκανοποιητικὴ συμφωνία μεταξὺ πειραματικῶν δεδομένων καὶ τῆς ἐξισώσεως (1), διὰ τιμὰς $\tau = \frac{2}{9}$. Ἡ ἐκλογὴ τῆς τιμῆς $\frac{2}{9}$ θὰ δικαιολογηθῆ κατωτέρω.

Ἡ ὑπὸ τοῦ Eötvös προταθεῖσα ἐξίσωσις ἔχει τὴν μορφήν:

$$\gamma(v^L)^{2/3} = b(T_c - T) \tag{14.4.2}$$

ὅπου v^L ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ, T_c ἡ κρίσιμος θερμοκρασία καὶ b σταθερά. Διὰ τὰς οὐσίας Ar, Kr καὶ Xe, $b = 1.86$ erg K^{-1}, διὰ δὲ οὐσίας μὴ συζευγνυομένας, ὡς αἱ CCl_4, C_6H_6, C_5H_{10} κλπ., $b = 2.05$ erg K^{-1}.

Ἡ ἐξίσωσις Eötvös δὲν ἰσχύει διὰ τὴν περιοχὴν ἐγγὺς τοῦ κρισίμου σημείου.

Ἡ ἐξίσωσις Katayama, ἀποτελοῦσα βελτίωσιν τῆς ἐξισώσεως Eötvös, ἔχει τὴν μορφήν:

$$\gamma y^{-2/3} = a(1 - T_r) \tag{14.4.3}$$

ὅπου:

$$y v_c = (\varrho^L - \varrho^G)/\varrho_c \tag{14.4.4}$$

Ἡ ἐξίσωσις (9.15.2), ἰσχύουσα μὲ ἀκρίβειαν δι' ἁπλᾶ μόρια, δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις:

$$\frac{\varrho^L - \varrho^G}{\varrho_c} = \frac{7}{2}(1 - T_r)^{1/3} \tag{14.4.5}$$

συνδυαζομένη πρὸς τὴν (4) δίδει τὴν ἐξίσωσιν:

$$y = a'(1 - T_r)^{1/3} \tag{14.4.6}$$

Ἀπαλείφοντες τὴν y μεταξὺ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (6), λαμβάνομεν τὴν σχέσιν:

$$\gamma = a''(1 - T_r)^{11/9} \tag{14.4.7}$$

ἡ ὁποία εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν (1), ἐὰν εἰς τὴν τελευταίαν γραφῇ $\tau = \frac{2}{9}$.
Ἀντιστρόφως ἀπαλείφοντες τὴν T_r μεταξὺ τῶν (3) καὶ (6), ἔχομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$\gamma = ay^{11/3} \tag{14.4.8}$$

Ἡ περισσότερον γνωστὴ ἐξίσωσις τοῦ Macleod:

$$\gamma = ay^4 \tag{14.4.9}$$

εἶναι ὀλιγώτερον ἀκριβὴς τῆς ἐξισώσεως (8).