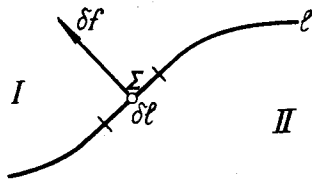


κήν αστάθειαν δύο ἐν ἐπαφῇ φάσεων και ἐπομένως πρὸς τὴν ἐλευθέραν ἐνεργειαν ἐπαφῆς. Ἡ δυνατότης συστολῆς τῆς μεσεπιφανείας ὀδηγεῖ εἰς τὴν ἐλαχιστοποίησιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας και οὕτω καθιστᾷ δυνατὴν τὴν διὰ μακροσκοπικῶν μεθόδων μέτρησιν τῆς ποσότητος γ .

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



Σχῆμα 14.1.1. Ὅρισμός τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως εἰς σημείον Σ ἐπὶ τῆς γραμμῆς l τῆς ἐπιφανείας.

$$P^a - P^b = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\gamma}{r_m} \quad (14.1.1)$$

ὅπου:

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

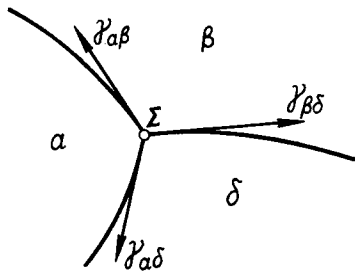
Διὰ σφαιρικὴν ἐπιφάνειαν ἀκτῖνος r ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται:

$$P^a - P^b = \frac{2\gamma}{r} \quad (14.1.3)$$

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

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

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 ἰσοροπίας ἡ συνισταμένη δύναμις



Σχῆμα 14.1.2. Ἴσοροπία εἰς γραμμὴν ἐπαφῆς.

ἐπὶ στοιχείου τῆς γραμμῆς αὐτῆς ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ἔχομεν :

$$\vec{\pi}_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + \vec{\pi}_{\alpha\delta} \gamma_{\alpha\delta} + \vec{\pi}_{\beta\delta} \gamma_{\beta\delta} = 0 \quad (14.1.4)$$

ὅπου $\vec{\pi}_{\alpha\beta}$, $\vec{\pi}_{\alpha\delta}$, καὶ $\vec{\pi}_{\beta\delta}$ 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 :

$$\gamma_{\alpha\beta} \cos\theta = \gamma_{\beta s} - \gamma_{\alpha s} \quad (14.1.5)$$

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

Ἄς ἐξετάσωμεν σύστημα ἐκ δύο ρευστῶν φάσεων α καὶ β, ὀγκῶν V^a καὶ V^b ἀντιστοιχῶς, διαχωριζομένων ἀπὸ ἐπιφάνειαν ἔμβαδου A καὶ εὐρισκομένων ἐντὸς κυλίνδρου μετὰ κινητοῦ ἔμβολου (σχ. 4).

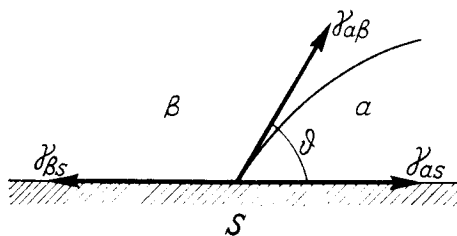
Τὸ ἔμβολον ὑπόκειται εἰς τὰς πιέσεις P^a καὶ P^b τῶν δύο ρευστῶν φάσεων α καὶ β, ὡς καὶ εἰς τὴν μεσεπιφανειακὴν τάσιν.

Ἀπουσία ἐξωτερικῶν πεδίων δυνάμεων, τὸ ἔργον τὸ παραγόμενον ὑπὸ τοῦ συστήματος, κατὰ στοιχειώδη μετακίνησιν τοῦ ἔμβολου, εἶναι :

$$dw = P^a dV^a + P^b dV^b - \gamma dA \quad (14.1.6)$$

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

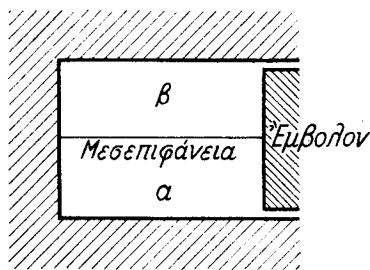
$$dw = P^b dV \quad (14.1.7)$$



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

Ἡ ἐξίσωσις (5) ὁφείλεται εἰς τὸν Young.

Ἄς ἐξετάσωμεν σύστημα ἐκ δύο ρευστῶν φάσεων α καὶ β, ὀγκῶν V^a καὶ V^b ἀντιστοιχῶς, διαχωριζομένων ἀπὸ ἐπιφάνειαν ἔμβαδου A καὶ εὐρισκομένων ἐντὸς κυλίνδρου μετὰ κινητοῦ ἔμβολου (σχ. 4).



Σχῆμα 14.1.4. Ἔργον παραγόμενον ὑπὸ συστήματος περιλαμβάνοντος μεσεπιφάνειαν.

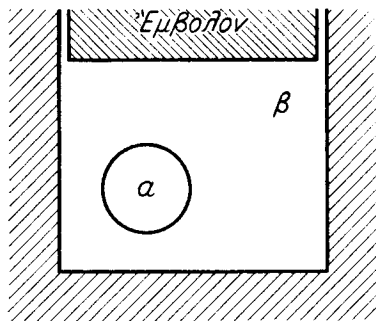
Ἄλλά: $dV = dV^a + dV^b$ καὶ διὰ σφαιρικὴν ἐπιφάνειαν A : $dV^a = 4\pi r^2 dr = \frac{r}{2} dA$ ($dA = 8\pi r dr$) καὶ ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (7) γράφεται:

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

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

Ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἢ αὐξήσις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας κλειστοῦ συστήματος ἰσοῦται πρὸς τὸ ἐπὶ τοῦ συστήματος προσφερόμενον ἔργον (ἐξίσωσις 5.4.14). Ἐπομένως ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5.4.14) καὶ (6) ἔχομεν:

$$dF = -P^a dV^a - P^b dV^b + \gamma dA \quad T = \text{σταθ.} \quad (14.1.9)$$

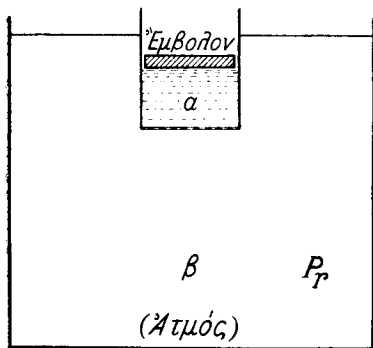


Σχῆμα 14.1.5. Ἔργον παραγόμενον ὑπὸ συστήματος περιλαμβάνοντος καὶ μεσεπιφανείας. Τὸ ἔμβολον δὲν εὐρίσκεται ἀμέσως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως.

§ 14.2. Σχηματισμός ρευστής φάσεως εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἐτέρας ρευστῆς φάσεως

Εἰς τὴν παράγραφον αὐτὴν θὰ ἐξετασθῇ ἡ δυνατότης σχηματισμοῦ μιᾶς ρευστῆς φάσεως εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἐτέρας φάσεως, τῆς τελευταίας εὐρισκομένης εἰς κατάστασιν ὑπερκορεσμοῦ. Πρὸς τοῦτο θὰ ὑπολογισθῇ τὸ ἀπαιτούμενον ἀντιστρεπτόν ἔργον πρὸς σχηματισμὸν ἐντὸς ὑπερκόρου φάσεως πυρήνων, δεδομένου μεγέθους, ἐξ ἐτέρας φάσεως. Εἰδικώτερον τὸ ἔργον θὰ ὑπολογισθῇ διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ὑπερκορὸς φάσις (μετασταθῆς) εἶναι ἡ ἀέριος, ἢ δὲ μέλλουσα νὰ σχηματισθῇ φάσις συνίσταται ἐκ σφαιρικῶν σταγονιδίων δεδομένης διαμέτρου (πυρήνων συμπυκνώσεως).

Ἄς θεωρήσωμεν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν πολὺ μεγάλου ὄγκου (θεωρητικῶς ἀπείρου) ὑπερκόρου ἀτμῶν πίεσεως P_r , μικρὸν κλειστὸν κύλινδρον ἐφωδιασμένον μὲ ἔμβολον, περιέχοντα δὲ ποσότητα ὑγρᾶς φάσεως τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ (σχ. 1). Ἡ



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

πίσεις $P_{r'}$, ή όποία άσκειται έπί τοϋ έμβόλου και έπομένως έπικρατεί είς τό έσωτερικόη τής φάσεως α (ύγρᾶς), είναι τοιαύτη ώστε ή διαφορά $P_{r'} - P_r$ να άντιστοιχῆ πρὸς τήν ύπερπίεσιν είς τό έσωτερικόη σταγόηος άκτίηος r εύρισκομένης έν ίσορροπία πρὸς τάσιν άτμῶη ίσηη πρὸς P_r (βλέπε § 9.11). *Η ύπερπίεσιν αύτη δίδεται ύπό τής έξισώσεωσ (14.1.3).

Τό όλον σύστημα εύρίσκεται είς άποθήκηη θερμότηησ οϋτως, ώστε ή θερμοκρασία έντόσ τοϋ δοχείου και τοϋ κυλίηδρου να διατηρηῆται σταθερά και όμοίόμορφος. *Εάν τά άρχικῶσ μή περατά είς ὕληη τοιχώματα τοϋ κυλίηδρου άντικατασταθοϋν δι' ήμπερατῶη ώσ πρὸς τόν άτμόη, θά διαπιστωθῆ ή ύπαρξις ίσορροπίασ μεταξϋ τῶη δύο φάσεωη, δεδομένου ότι ή άσκουμένη ύπερπίεσιν $P_{r'} - P_r$ έπί τής φάσεωσ α έχει ώσ άποτέλεσμα τήη αύξησιν τής τάσεωσ τῶη άτμῶη της είς P_r , δηλαδή είς τήη τιμήη τήη έπικρατοϋσαν είς τήη άέριον φάσιν β . *Υπό τήη πίεσιν αύτηη άφίεται τό έμβολοη να κινήθῆ πρὸς τά άνω, μέχρις οϋτου ό όγκοη τής φάσεωσ α αύξηθῆ κατά $\Delta V^L = \frac{4}{3} \pi r^3$, όπου r ή άκτις σταγόηος ή όποία, ώσ έλέχθη, θά ήδύνατο να συνυπάρξη έν ίσορροπία πρὸς άτμόη πίεσεωσ P_r . Κατά τήη εκτόηωσιν αύτηη ό άτμόη διερχόμεηος τό ήμπερατόη τοίχωμα τοϋ κυλίηδρου θά ύγροποιηθῆ, λόγω τής συνυπάρξεωσ του με τήη ύγρᾶη φάσιν α και τής έπικρατοϋσησ έντόσ τοϋ κυλίηδρου ύπερπίεσεωσ $P_{r'} - P_r$. Τό έργοη κατά τήη άντιστρεπτήη αύτηη διεργασίαη, θετικὸη ώσ άποδιδόμεηος είς τό περιβάλλοη, είναι :

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

χρησιμοποηθεισησ τής έξισώσεωσ (14.1.3). *Η πίεσιν είς τήη φάσιν β παρέμειηε σταθερά, παρᾶ τό γεηονόσ ότι ό όγκοη V^β παρέμειηε σταθερόσ, λόγω τοϋ μεγάλου μεγέθηος τοϋ έν λόγω όγκου.

*Εη συνεχία τό ήμπερατόη τοίχωμα τοϋ έμβόλου άντικαθίσταται δι' έτέρου φέροντοσ μικρόη άνοιγμα. Διά καταλλήλου πίεσεωσ έπί τοϋ έμβόλου ποσότησ ύγροϋ $\Delta V^L = \frac{4}{3} \pi r^3$ μεταφέρεται εκ τής φάσεωσ α είς τήη φάσιν β , ύπό μορφήη σταγόηος άκτίηος r . Τό πρὸς τοϋτο άπαιτοϋμεηος έργοη είναι :

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

$$*Αλλά: \quad P = P_{r'} - P_r = \frac{2\gamma}{r'} \quad (14.2.3)$$

όπου P_r είναι ή πίεσιν ή άντιστοιχοϋσα είς τάσιν άτμῶη σταγόηος άκτίηος r ,

δυναμένης νὰ συνυπάρξῃ ἐν ἰσορροπία πρὸς τὴν ὑπέροχρον φάσιν β καὶ P_r ἢ πίεσις εις τὸ ἐσωτερικὸν σταγόνος ἀκτίνος r' (r' μεταβλητὴ κατὰ τὴν διεργασίαν τοῦ σχηματισμοῦ τῆς σταγόνος). Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (3) εις τὴν (2) δίδει :

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

δοθέντος ὅτι $dV = 4\pi r'^2 dr'$.

Ἐπομένως τὸ ὀλικῶς δαπανηθὲν ἔργον κατ' ἀμφοτέρας τὰς διεργασίας εἶναι :

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

εἶτε :

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

ὅπου A τὸ ἐμβαδὸν τῆς ἐπιφανείας τῆς σταγόνος.

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5), τὸ ὀλικὸν 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 ἀκτίνος r , κειμένης ὁμοῦς εις τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὑγρᾶς φάσεως, τὸ δὲ w_2 ἀντιπροσωπεύει ἔργον δαπανηθὲν πρὸς σχηματισμὸν τῆς ἐπιφανείας τῆς σταγόνος. Ἡ ἐξίσωσις (5) ὀφείλεται εις τὸν Gibbs. Δεδομένου ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας κατὰ ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν ἰσοῦται πρὸς τὸ καταναλισκόμενον ἔργον, δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν (6) ὑπὸ τὴν μορφήν :

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

ὅπου ΔF_r ἡ ἐλευθέρως ἐνεργεία σχηματισμοῦ σταγόνος ἀκτίνος r . Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται τιμαὶ ΔF_r , ἀντιστοιχοῦσαι εις διαφόρους τιμὰς ὑπερχορεσμοῦ, καὶ ὁ λόγος $\frac{\Delta F_r}{kT}$ διὰ τὸ ὕδωρ εις 18°C .

Πίναξ 14.2.1.

$\frac{P_r}{P_\infty}$	$r(\text{cm})$	$\Delta F_r(\text{erg})$	$\frac{\Delta F_r}{kT}$
1.011	10^{-5}	3×10^{-9}	0.75×10^6
1.115	10^{-6}	3×10^{-10}	0.75×10^4

Ἦς ἐκ τοῦ Πίνακος προκύπτει, ὅσον μικρότερος ὁ ὑπερκορεσμός τόσο μεγαλύτερον τὸ μέγεθος τῆς σταγόνας, ἢ ὁποῖα δύναται νὰ συνυπάρξῃ ἐν ἰσορροπία πρὸς τὴν ὑπέρκορον φάσιν καὶ συνεπῶς τόσο μεγαλύτερα ἢ ἐνέργεια σχηματισμοῦ τῆς σταγόνας. Ἀπὸ στατιστικῆς πλευρᾶς ἡ πιθανότης σχηματισμοῦ σταγόνας ἀκτίνος r εἶναι ἀνάλογος τοῦ παράγοντος $\exp\left(-\frac{\Delta F_r}{kT}\right)$.

Ἐπομένως ἡ πιθανότης αὐξάνεται μὲ αὐξανόμενον ὑπερκορεσμόν.

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

Ἦς ἐκ τῆς γεωμετρίας τοῦ σχήματος (2) προκύπτει, ἰσχύουν αἱ ἔξισώσεις :

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

$$\text{Μεσεπιφάνεια ὑγροῦ· ἀτιμοῦ: } A = 2\pi r^2(1 - \sin \theta) \quad (14.2.9)$$

$$\text{Μεσεπιφάνεια ὑγροῦ· στερεοῦ: } A' = \pi r^2 \mu^2 \theta \quad (14.2.10)$$

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

$$w_1 = \frac{4}{3} \pi r^2 \gamma \left(1 - \frac{3}{2} \sin \theta + \frac{1}{2} \sin^3 \theta\right) \quad (14.2.11)$$

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

$$w_2 = -2\pi r^2 \gamma (1 - \sin \theta) \quad (14.2.12)$$

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 ἔξισώσεις (4) καὶ (14.1.5), δίδεται ὑπὸ τῆς ἔξισώσεως :

$$w_3 = A'(\gamma_{\beta s} - \gamma_{\alpha s}) = A' \gamma_{\alpha \beta} \sin \theta$$

Δι' εἰσαγωγῆς εἰς τὴν τελευταίαν τῆς ἔξισώσεως (10) λαμβάνομεν :

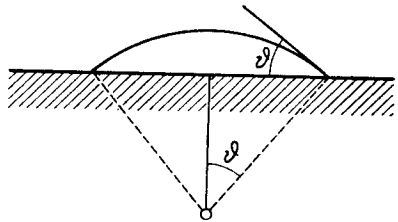
$$w_3 = \pi r^2 \gamma \mu^2 \theta \sin \theta \quad (14.2.13)$$

ὅπου $\gamma = \gamma_{\alpha \beta}$.

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

$$\Delta F = -w = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma \left(\frac{1}{2} - \frac{6}{8} \sigma \nu \theta + \frac{2}{8} \sigma \nu^3 \theta \right) \quad (14.2.14)$$

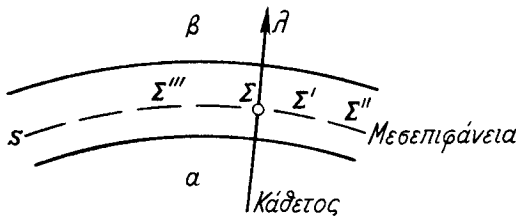
Σύγκρισις τῶν ἐξισώσεων (14) καὶ (6) (ἢ 7) διὰ τὴν αὐτὴν ἀκτίνα r ὀδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ συμπύκνωσις ἀτμῶν λαμβάνει χώραν κατὰ προτίμησιν ἐπὶ στερεῶν ἐπιφανειῶν ἢ κόνεων (ἕτερογενῆς συμπύκνωσις). Οὕτως ἐὰν $\theta = 180^\circ$, εὐρίσκομεν εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὴν αὐτὴν τιμὴν ἐλευθέρως ἐνεργείας σχηματισμοῦ. Ἐὰν ὅμως $\theta = 30^\circ$, ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια σχηματισμοῦ τοῦ ὑγροῦ τῆς μορφῆς τοῦ σχήματος (2) εἶναι τὸ ἐν ἑκατοστὸν τῆς ἀπαιτουμένης διὰ τὸν σχηματισμὸν σταγόνας τῆς αὐτῆς ἀκτίνος, ἀλλὰ κειμένης εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὁμοιογενοῦς ὑπερκόρου φάσεως.



Σχῆμα 14.2.2. Σταγὼν κειμένη ἐπὶ στερεᾶς ἐπιφανείας.

§ 14.3. Θερμοδυναμικαί ιδιότητες μεσεπιφανειῶν

Ὡς ἐλέχθη εἰς τὴν καράγραφον (1), μεταξὺ δύο ἐν ἐπαφῇ συνήθων φάσεων παρεμβάλλεται ἡ μεσεπιφανειακὴ φάσις, πάχους 10^{-6} cm περίπου, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ τιμαὶ τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων 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'', \dots , εἰς τὰ ὁποῖα αἱ φυσικαὶ ιδιότητες ἔχουν

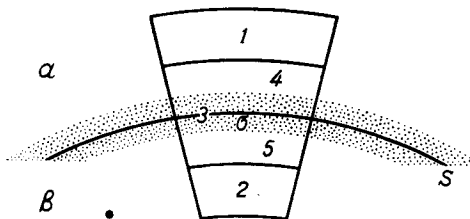
τὴν αὐτὴν τιμὴν. Οὕτω διὰ τῶν σημείων τούτων ὀρίζεται ἐπιφάνεια s ὁμοιομόρφων ιδιοτήτων. Δι' ἐκάστου σημείου ἐπὶ τοῦ τμήματος τῆς καθέτου ἐπὶ τὴν μεσεπιφάνειαν, τοῦ κειμένου ἐντὸς τῆς μεσεπιφανειακῆς φάσεως, διέρχεται μία ἐπιφάνεια ὁμοιομόρφων ιδιοτήτων. Αἱ ἐπιφάνειαι αὗται εἶναι με-

ταξύ των παράλληλοι και χαρακτηρίζονται από την συντεταγμένη l μετρούμενη κατά μήκος της καθέτου προς την μεσεπιφάνειαν.

Ακολουθώντας την μέθοδο Gibbs θα χρησιμοποιήσωμεν την έννοιαν της γεωμετρικής ή διαιρούσης επιφάνειας Gibbs. Ως τοιαύτην ορίζομεν 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 ορίζονται πλήρως ἐκ τοῦ σχήματος τῆς μεσεπιφάνειας.

Ἐστω κλειστὴ ἐπιφάνεια προκύψασα ἐκ τῆς κινήσεως εὐθείας καθέτου ἐπὶ τὴν γεωμετρικὴν ἐπιφάνειαν s καὶ ἔστω A τὸ ἔμβαδόν τμήματος σ τῆς ἐπιφάνειας s ἀποκοπτομένου ὑπὸ τῆς ἐν λόγῳ κλειστῆς ἐπιφάνειας (σχ. 2).

Ἡ κλειστὴ ἐπιφάνεια ἢ προκύψασα ἐκ τῆς κινήσεως τῆς καθέτου εὐθείας ἐκτείνεται ἐκατέρωθεν τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφάνειας τόσον, ὥστε νὰ περιλαμβάνη καὶ τμήματα τῶν δύο ὁμοιογενῶν φάσεων α καὶ β . Ἐὰς διαιρέσωμεν τὸν ὄγκον τὸν ὀριζόμενον ὑπὸ τῆς ὡς ἄνω κλειστῆς ἐπιφάνειας εἰς τρία τμήματα τὰ 1, 2



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

καὶ 3. Ἐκ τούτων τὰ τμήματα 1 καὶ 2 κείνται ἐντὸς τῶν ὁμοιογενῶν φάσεων α καὶ β , τὸ δὲ 3 περιλαμβάνει τὴν μεσεπιφανειακὴν φάσιν ὡς καὶ τμήματα τῶν δύο γειτονικῶν πρὸς αὐτὴν φάσεων.

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

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

Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας διὰ τὸ τμήμα 3 διὰ δυνατὰς μεταβολὰς ὑπὸ τὸν περιορισμὸν τῆς σταθερότητος τῆς περικλειούσης αὐτὸ ἐπιφάνειας (ἐπομένως σταθερότητος καὶ τοῦ ὄγκου αὐτοῦ) γράφεται:

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

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

$$dU^{(3)} = T^{(3)}dS^{(3)} + \sum_1^c \mu_i^{(3)} dn_i^{(3)} \quad (14.3.3)$$

διὰ μεταβολὰς, εἰς τὰς ὁποίας ἡ ἐπιφάνεια (ὄχι ἀπλῶς τὸ ἔμβαδόν) ἔχει τηρηθῆ σταθερά.

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

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

διὰ μεταβολὰς εἰς τὰς ὁποίας ἡ κλειστὴ ἐπιφάνεια παραμένει σταθερά.

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

$$T^{(a)} = T^{(1)} = T^{(3)} = T^{(2)} = T^{(β)} = T \quad (14.3.5)$$

$$\mu_i^{(a)} = \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(3)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(β)} = \mu_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (14.3.6)$$

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 συνθηκαὶ ἕτερογενοῦς 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 ὀρίσωμεν 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 ἔντροπίας καὶ πυκνότητος ὕλης δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν i , τὰς αὐτὰς μὲ ἐκείνας τῆς ὁμοιογενοῦς φάσεως α . Ὅμοίως 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 .

Ὅρίζομεν τὰς ποσότητας :

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

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

$$n_i^\sigma = n_i^{(3)} - n_i^{(4)} - n_i^{(5)} \quad (i = 1, \dots, c) \quad (14.3.9)$$

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

Διὰ τὸ διαφορικὸν dU^σ δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sum_1^c \mu_i dn_i^\sigma \quad (14.3.10)$$

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 \mathfrak{B} , τοῦ περιλαμβανόντος 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 :

$$U_\sigma = \frac{U^\sigma}{A} \quad (14.3.11)$$

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

$$S_\sigma = \frac{S^\sigma}{A} \quad (14.3.12)$$

εἶναι ἡ μεσεπιφανειακὴ πυκνότης ἐντροπίας, ἡ δέ :

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (i = 1, \dots, c) \quad (14.3.13)$$

εἶναι ἡ μεσεπιφανειακὴ πυκνότης τοῦ συστατικοῦ i .

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

$$V^\sigma = 0 \quad (14.3.14)$$

Αἱ ποσότητες U^σ , U_σ , S^σ , S_σ κλπ. ὀρίζονται τόσον ἐκ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, ὅσον καὶ ἐκ τῆς ὑποθετικῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας, τῆς κειμένης ἐντὸς τῆς μὴ ὁμοιογενοῦς μεσεπιφανειακῆς περιοχῆς. Πρέπει, ἐπομένως, νὰ ἐξετασθῇ ἡ ἐξάρτησις τῶν ποσοτήτων αὐτῶν ἀπὸ μεταβολὰς εἰς τὴν θέσιν καὶ τὴν μορφήν 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 ἔμβραδου A καὶ τῶν κυρίων καμπυλοτήτων K_1 καὶ K_2 . Οὕτω δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sum_1^c \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA + \kappa_1 dK_1 + \kappa_2 dK_2 \quad (14.3.15)$$

ὅπου γ , κ_1 καὶ κ_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:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sum_1^c \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (14.3.16)$$

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

$$r_1, r_2 \gg \tau \quad (14.3.17)$$

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

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

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

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

$$dU^{(4)} = TdS^{(4)} - P^{(4)}dV^{(4)} + \sum_1^c \mu_i dn_i^{(4)} \quad (14.3.19)$$

$$dU^{(5)} = TdS^{(5)} - P^{(5)}dV^{(5)} + \sum_1^c \mu_i dn_i^{(5)} \quad (14.3.20)$$

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

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

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

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

Θεωρήσωμεν μεταβολάς, εις τὰς ὁποίας ἅπαντα τὰ τμήματα τῆς ἐπιφανείας σ κινοῦνται κατὰ ὁμοιόμορφον κάθετον ἀπόστασιν $d\lambda$. Διὰ τὰς μεταβολὰς αὐτὰς ἔχομεν :

$$dA = (K_1 + K_2)Ad\lambda \quad (14.3.23)$$

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

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

$$\gamma(K_1 + K_2) = P^\alpha - P^\beta \quad (14.3.25)$$

μὲ καμπυλότητα θετικῆς, ὅταν τὰ κέντρα των κεῖνται εἰς τὴν φάσιν α . Ἡ ἐξίσωσις (25) δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν :

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

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

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

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

$$F^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma \quad (14.3.26)$$

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

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \sum_1^c \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (14.3.27)$$

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

$$G^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma - \gamma A \quad (14.3.28)$$

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

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \sum_1^c \mu_i dn_i^\sigma - A d\gamma \quad (14.3.29)$$

Δεδομένου ὅτι, ὡς πειραματικῶς διαπιστοῦται, ἡ G^σ εἶναι ὁμοιογενὴς συνάρ-

τησις πρώτου βαθμοῦ ὡς πρὸς τὰς μεταβλητὰς n_i^σ , ὑπὸ P, T σταθερά, ἔχομεν :

$$G^\sigma = \sum_1^c \mu_i n_i^\sigma \quad (14.3.30)$$

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

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

$$\sum_1^c n_i^\sigma d\mu_i + S^\sigma dT + Ad\gamma = 0 \quad (14.3.31)$$

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

Διαιροῦντες τὴν ἔξισωσιν (31) δι' A καὶ χρησιμοποιοῦντες τὰς ἔξισώσεις (12) καὶ (13) ἔχομεν :

$$\sum_1^c \Gamma_i d\mu_i + S_\sigma dT + d\gamma = 0 \quad (14.3.32)$$

Ὁ ἀριθμὸς βαθμῶν ἐλευθερίας εἰς σύστημα ἐκ c συστατικῶν, δύο φάσεων καὶ μιᾶς μεσεπιφανειακῆς φάσεως, ὑπολογίζεται ὡς ἑξῆς : Ἡ ἔντατικὴ κατάσταση τῶν δύο φάσεων α καὶ β ὀρίζεται πλήρως ἐκ τῶν μεταβλητῶν $T^\alpha, P^\alpha, x_1^\alpha, \dots, x_{c-1}^\alpha, T^\beta, P^\beta, x_1^\beta, \dots, x_{c-1}^\beta$. Αἱ ἔντατικαὶ ἰδιότητες τῆς μεσεπιφανείας εἶναι αἱ $T^\sigma, \gamma, x_1^\sigma, \dots, x_{c-1}^\sigma$.

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

$$f = 3(c+1) - 2(c+1) = c+1 \quad (14.3.33)$$

Εἶναι ἐνίστε χρήσιμον ἢ θέσις τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας ἐντὸς τῆς μεσεπιφανειακῆς περιοχῆς νὰ ἐπιλεγῇ κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε μία ἐκ τῶν ποσοτήτων $U_\sigma, S_\sigma, \Gamma_i$ νὰ μηδενίζεται. Τοῦτο εἶναι πάντοτε δυνατόν ἐφ' ὅσον ἢ πρὸς τοῦτο ἐπιλεγείσα ποσότης δὲν συμβαίνει νὰ ἔχη τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ἀμφοτέρω φάσεις α καὶ β.

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

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

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

Ἡ ποσότης :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{T, \mu_3, \dots, \mu_c} = -\Gamma_2(1) \quad (14.3.35)$$

εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας s . Τοῦτο δύναται νὰ δειχθῇ ὡς ἀκολούθως : Ἡ ἐξίσωσις (32), ὑπὸ T καὶ μ_3, \dots, μ_c σταθερά, γράφεται :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (14.3.36)$$

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

$$V^\alpha dP^\alpha = S^\alpha dT + \sum_1^c n_1^\alpha d\mu_i \quad (14.3.37)$$

$$V^\beta dP^\beta = S^\beta dT + \sum_1^c n_1^\beta d\mu_i \quad (14.3.38)$$

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

$$dP^\alpha = \frac{S^\alpha}{V^\alpha} dT + \sum_1^c \frac{n_1^\alpha}{V^\alpha} d\mu_i \quad (14.3.39)$$

$$dP^\beta = \frac{S^\beta}{V^\beta} dT + \sum_1^c \frac{n_1^\beta}{V^\beta} d\mu_i \quad (14.3.40)$$

Ἐπὸ T, μ_3, \dots, μ_c σταθερά, αἱ ἐξισώσεις (39) καὶ (40) γράφονται :

$$dP^\alpha = \varrho_1^\alpha d\mu_1 + \varrho_2^\alpha d\mu_2 \quad (14.3.41)$$

$$dP^\beta = \varrho_1^\beta d\mu_1 + \varrho_2^\beta d\mu_2 \quad (14.3.42)$$

ὅπου ϱ_1 καὶ ϱ_2 αἱ πυκνότητες τῶν συστατικῶν 1 καὶ 2 εἰς γραμμομόρια ἀνά 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 αὐτὴν :

$$d\mu_1 = \frac{\rho_2^\beta - \rho_2^\alpha}{\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta} d\mu_2 \quad (14.3.43)$$

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

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{T, \mu_3, \dots, \mu_c} = -\Gamma_2 - \frac{\rho_2^\beta - \rho_2^\alpha}{\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta} \Gamma_1 \quad (14.3.44)$$

Θεωρήσωμεν τὴν γεωμετρικὴν ἐπιφάνειαν μετατοπιζομένην εἰς ἀπόστασιν δl 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 αὐξηθῆ κατὰ τὸ ποσοῦν $(\rho_2^\alpha - \rho_2^\beta) \delta l$, ὅπου δl ἡ τιμὴ τοῦ ὄγκου ὑγροῦ κυλίνδρου διατομῆς ἴσης πρὸς τὴν μονάδα καὶ ὕψους δl . Κατ' ἀναλογίαν ἡ μεσεπιφανειακὴ συγκέντρωσις τοῦ συστατικοῦ 1 θὰ αὐξηθῆ κατὰ τὸ ποσοῦν $(\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) \delta l$. 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 :

$$\Gamma_{2(1)} = \Gamma_2 + (\rho_2^\alpha - \rho_2^\beta) \delta l \quad (14.3.45)$$

$$\Gamma_{1(1)} = \Gamma_1 + (\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) \delta l = 0 \quad (14.3.46)$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων προκύπτει :

$$\Gamma_{2(1)} = \Gamma_2 + \frac{\rho_2^\beta - \rho_2^\alpha}{\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta} \Gamma_1 \quad (14.3.47)$$

Οὕτως ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ὡς ἄνω ὀρισθεῖσα μεσεπιφανειακὴ συγκέντρωσις $\Gamma_{2(1)}$ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως τῆς γεωμετρικῆς ἐπιφανείας. Εἰσαγωγή 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.

Ἐστω ὡς παράδειγμα ὑγρὰ φάσις ἀποτελουμένη ἀπὸ κεκορησμένον διάλυμα ἄζωτου (2) εἰς ὕδωρ (1), ἐν ἰσορροσίᾳ πρὸς τὴν ἀέριον φάσιν. Θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν, ἔχομεν $\mu_2 = \mu_2^+ + RT \ln P_2$ καὶ

επομένως $d\mu_2 = RT \frac{dP_2}{P_2}$. Εισάγοντες την τελευταία σχέση εις την εξίσωσιν (35) ἔχομεν:

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

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

Ἡ ἐξίσωσις (35), ὀφειλομένη εἰς τὸν Gibbs, εἶναι γνωστὴ ὡς *ισόθερμος 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. ἄλειφατικῆς ἀλύσεως). Ἐὰν τὸ διάλυμα θεωρηθῇ 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:

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

ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (35):

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial m_2} \right) = - \Gamma_{2(1)} \frac{RT}{m_2} \quad (14.3.50)$$

Ὡς *ἐπιφανειακὴ ἐνεργότης* οὐσίας τινὸς ὀρίζεται 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 εὔρεν ὅτι ἡ ἐπιφανειακὴ ἐνεργότης τριπλασιαζεται δι' αὐξήσεως τοῦ μήκους τοῦ μορίου λόγῳ τῆς εἰσαγωγῆς μιᾶς μεθυλενικῆς ὁμάδος.

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