

65. Analyse des GIBBS'schen Adsorptionstheorems¹⁾

von Leendert de Witte

(7. VI. 58)

Die GIBBS'sche Adsorptionstheorie, welche im Jahre 1878²⁾ veröffentlicht worden war, ist immer Gegenstand vieler vorsichtiger und skeptischer Prüfungen gewesen. Eine der grössten Schwierigkeiten ist, sie bei Lösungen, bei denen die Oberflächenspannung mit wachsender Konzentration ein Minimum durchläuft, anzuwenden. In solchen Fällen ergibt die GIBBS'sche Theorie in dem Gebiet, in welchem die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration zunimmt, eine negative Adsorption.

In den letzten fünfzig Jahren sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die Beziehung experimentell zu bestätigen. Interessante Übersichten über die experimentellen Arbeiten sind von ADAM³⁾ und von MANEGOLD⁴⁾ gegeben worden. Teils stimmen die Ergebnisse mit der GIBBS'schen Theorie überein, teils widersprechen sie ihr.

Neben diesen etwas zweifelhaften Resultaten gab es verschiedene, voneinander unabhängige Ableitungen des GIBBS'schen Adsorptionstheorems. Kürzlich ist allerdings nachgewiesen worden⁵⁾, dass zwei der allgemein als richtig angenommenen, voneinander unabhängigen Ableitungen, nämlich diejenige von GOUY & MILNER einerseits, diejenige von GUGGENHEIM andererseits, *ungültig* sind. In einer anderen kürzlich erschienenen Arbeit⁶⁾ wurde gezeigt, dass auch eine dritte, von FOWLER & GUGGENHEIM gegebene Ableitung aufgegeben werden muss. Ausserdem ist in einer neueren Arbeit⁷⁾ gezeigt worden, dass es eine andere Adsorptionstheorie gibt, die von der GIBBS'schen Theorie völlig verschieden ist, jedoch keine der Nachteile der letzteren aufweist. Diese Theorie war 1888 von J. J. THOMSON⁸⁾ in ihren Grundzügen aufgestellt und vom Verfasser in allgemeiner Form ausgearbeitet worden. Zudem war in der obenerwähnten kürzlich erschienenen Arbeit angegeben worden, dass alle anderen unabhängigen Ableitungen mit der ursprünglichen GIBBS'schen Ableitung den Gebrauch einer von GIBBS eingeführten Anfangsbeziehung und bestimmte diese Beziehung betreffende Annahmen gemein haben.

¹⁾ Vorgetragen vom Verfasser an der Sommersammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in Glarus am 14. IX. 1958 und veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

²⁾ J. WILLARD GIBBS, "The Collected Works of JOSIAH WILLARD GIBBS", Vol. I, 219 ff. Longmans, Green & Company, London 1928.

³⁾ N. K. ADAM, "The Physics and Chemistry of Surfaces", Third Edition, Oxford University Press, 113 ff.

⁴⁾ ERICH MANEGOLD, «Schaum», Strassenbau, Chemie und Technik, Verlagsgesellschaft m.b.H. Heidelberg, 1953.

⁵⁾ LEENDERT DE WITTE, Kolloid Zeitschrift **157**, 57 (1958).

⁶⁾ LEENDERT DE WITTE, Kolloid Zeitschrift **159**, 146 (1958).

⁷⁾ LEENDERT DE WITTE, Kolloid Zeitschrift **158**, 159 (1958).

⁸⁾ J. J. THOMSON, "Applications of Dynamics to Physics and Chemistry", pp. 190–192, Mac Millan & Co., London-New York (1888).

⁹⁾ J. WILLARD GIBBS, *op. cit.*¹⁾, Gleichungen (493) und (496), p. 225.

An dieser Stelle ist es wünschenswert, diese Anfangsbeziehung und die GIBBSsche Ableitung kritisch zu überprüfen.

Die in Frage stehende Beziehung, wie von GIBBS⁹⁾ angegeben, lautet:

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \mu_1 dm_1 + \dots + \mu_i dm_i, \quad (1)$$

wobei E die innere Energie, S die Entropie, μ_i und m_i das chemische Potential und die Molzahl der Komponenten i, γ die Oberflächenspannung und A die Oberfläche sind.

Gleichung (1) wird für ein schwerkraftloses System, welches von allen Wandungen genügend entfernt und demnach ohne erkennbare Wandeffekte ist, als ein Ausdruck des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik betrachtet. Vorausgesetzt ist, dass (1) ein exaktes Differential ist, mit S, V, A und m_i als unabhängigen Variablen.

GIBBS berücksichtigt die «Oberflächenphase» an der Grenze einer Flüssigkeitsphase mit einer Gasphase und eine Übergangszone, welche sich einerseits mit dem Gas, andererseits mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht befindet, und er setzt eine geometrische Ebene irgendwo in der Übergangszone voraus, die der wirklichen Flüssigkeitsoberfläche parallel verläuft. Die GIBBS'sche Oberflächenphase ist dann als eine Schicht von solcher Zusammensetzung definiert, dass dem Unterschied zwischen der tatsächlichen Zusammensetzung des die Übergangszone umfassenden Systems und der hypothetischen Zusammensetzung, welche dann vorhanden wäre, wenn sich beide Massenphasen ohne Änderung der Zusammensetzung homogen bis zur Trennungsebene erstrecken würden, Rechnung getragen wird.

GUGGENHEIM¹⁰⁾ zieht eine andere Definition der Oberflächenschicht vor. Nach ihm sollten zwei geometrische Flächen parallel der wirklichen Oberfläche gelegt werden, vorzugsweise gerade innerhalb der entsprechenden homogenen Phasen. Auf Grund dieser Definition umfasst die Oberflächenschicht die gesamte Übergangszone und bildet somit ein ganz bestimmtes Massengebiet mit einem wohldefinierten physikalischen Volumen. Die GIBBS'sche Oberflächenschicht hat kein bestimmtes Volumen.

In Analogie zu (1) schreibt GIBBS für jede Massenphase:

$$\begin{aligned} dE^\alpha &= TdS^\alpha - pdV^\alpha + \mu_1 dm_1^\alpha + \dots + \mu_i dm_i^\alpha \\ dE^\beta &= TdS^\beta - pdV^\beta + \mu_1 dm_1^\beta + \dots + \mu_i dm_i^\beta. \end{aligned} \quad (2)$$

Der Oberflächenüberschuss ist definiert durch die Gleichungen:

$$E^s = E - E^\alpha - E^\beta, \quad S^s = S - S^\alpha - S^\beta, \quad m_i^s = m_i - m_i^\alpha - m_i^\beta.$$

Da die Volumina des tatsächlichen und des idealisierten Systems dieselben sind, gibt es kein V^s .

Ziehen wir die Summe der Gleichungen (2) von (1) ab, so erhalten wir:

$$dE^s = TdS^s + \gamma dA + \mu_1 dm_1^s + \dots + \mu_i dm_i^s. \quad (3)$$

Wenn (3) ein exaktes Differential ist, so kann durch Integration ein Ausdruck für E^s gebildet werden, wobei das Integral vom Weg e unabhängig ist. GIBBS integriert (3) bei konstanter Zusammensetzung mit A als Integrationsvariable, woraus folgt:

$$E^s = TS^s + \gamma A + \sum_i \mu_i m_i^s. \quad (4)$$

Berechnet man aus (4) das totale Differential und vergleicht man das Ergebnis mit (3), so ergibt sich:

$$Ad\gamma + S^s dT + \sum_i m_i^s d\mu_i = 0. \quad (5)$$

Ausdruck (5) ist die allgemeine Form des GIBBS'schen Adsorptionstheorems.

¹⁰⁾ E. A. GUGGENHEIM, Transactions Faraday Society **36**, 397 (1940).

Dasselbe Resultat erhält man durch Anwendung des EULER'schen Theorems auf die Gleichung (3) oder durch Anwendung der Reziprozitätsrelationen auf die partiellen Differentiale zweiter Ordnung, welche durch ein exaktes Differential der Gleichung (1) erhalten werden. Das letztere Verfahren ist das Wesentliche der von MORTON¹¹⁾ 1908 und DUBRISAY¹²⁾ 1936 dargestellten Ableitungen.

Benützt man die GUGGENHEIM'sche Definition der Oberflächenschicht, so bleibt in (3) ein Glied $p dV^s$ und in Gleichung (5) ein Glied $V^s dp$, in denen ein bestimmtes Volumen V^s zu berücksichtigen ist.

Für eine Oberflächeneinheit kann man (5) wie folgt schreiben:

$$d\gamma = -S_s dT - \Gamma_1 d\mu_1 - \dots - \Gamma_i d\mu_i, \quad (6)$$

wobei S_s die Entropie des Oberflächenüberschusses pro Flächeneinheit und Γ_i die Menge des Oberflächenüberschusses der Komponente i , je cm^2 ist. Wählt man die geometrische Trennungsebene so, dass $\Gamma_1 = 0$ wird, und betrachtet man ein Zweikomponentensystem bei konstanter Temperatur, so erhält man:

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 = -\Gamma_2 RT d \ln f_2 N_2, \quad (7)$$

wobei f_2 und N_2 den Aktivitätskoeffizienten und die Molzahl der Komponente 2 in der Flüssigkeitsphase angeben. (Hierin wird die Tatsache berücksichtigt, dass die chemischen Potentiale in der Oberflächenschicht und in der Flüssigkeitsphase gleich sein müssen, so dass $d\mu_2^s = d\mu_2 = RT d \ln (f_2 N_2)$ wird.) Die Gleichung (7) kann folgendermassen gefasst werden:

$$\Gamma_2 = -\frac{f_2 N_2}{RT} \frac{d\gamma}{d(f_2 N_2)}. \quad (8)$$

Gleichung (8) ist die GIBBS'sche Differentialgleichung. Für genügend verdünnte Lösungen kann man den Aktivitätskoeffizienten gleich 1 setzen und erhält:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}, \quad (9)$$

wobei wir den Index weglassen und die Konzentration C (Mole per Liter) statt der Molzahl, N , einführen.

Wir werden jetzt den Ursprung der Anfangsgleichung (1) analysieren: Zur Formulierung der Beziehung (1) betrachtet GIBBS zuerst ein Gebiet nahe der Diskontinuitätsfläche, welches durch zwei Flächen in der später von GUGGENHEIM beschriebenen und in der GUGGENHEIM'schen Definition der Oberflächenschicht benützten Art in drei Teile zerlegt ist. Das betrachtete Gebiet ist weiter begrenzt durch eine geschlossene Fläche, die von einer auf der wirklichen Flüssigkeitsoberfläche sich bewegenden Normalen erzeugt wird. Die Lagen dieser geschlossenen Fläche und der beiden parallelen Flächen werden bezüglich die wirkliche Flüssigkeitsoberfläche als völlig bestimmt betrachtet. Auf diese Weise hat die die Oberfläche enthaltende Schicht ein bestimmtes Totalvolumen, und in der Darstellung der Energieänderungen der Masse M , welche zwischen den drei Flächen enthalten ist, gibt es kein Glied $-p dV$. Dementsprechend drückt GIBBS¹³⁾ die Energieänderung aus durch:

$$\delta E = T \delta S + \mu_1 \delta m_1 + \mu_2 \delta m_2 + \text{ usw.}$$

¹¹⁾ W. B. MORTON, wie zitiert von W. C. M. LEWIS, *Philosophical Magazine* **15**, 504 (1908).

¹²⁾ RENÉ DUBRISAY, «Phénomènes Colloïdaux», Collection Armand Collin, Paris 1936, p. 16.

¹³⁾ J. WILLARD GIBBS, *op. cit.*¹⁾, Gleichung (477), p. 221.

Dieser Ausdruck ist demjenigen für die Energievariationen einzelner Massenphasen:

$$\delta E = T\delta S - p\delta V + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \text{ usw.} \quad (10)$$

analog.

Betrachten wir eine gegebene, aus verschiedenen Phasen bestehende Masse, für welche die Gesamtentropie, das Totalvolumen und die Gesamt mengen der in der Masse enthaltenen Substanzen konstant gehalten werden, so können wir leicht, von der Beziehung (10) und von der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta E' + \delta E'' + \delta E''' + \text{ usw.} \geq 0$ ausgehend, zeigen, dass im Gleichgewicht¹⁴⁾:

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \text{ usw.} \quad (11)$$

gilt, wobei die Striche die *verschiedenen Phasen* andeuten.

GIBBS¹⁵⁾ wendet dasselbe Argument auf das Gleichgewicht zwischen der oben-erwähnten Oberflächenschicht und den homogenen Massenphasen an. Er schliesst daraus, dass für alle Komponenten *i*, welche aktuelle Komponenten sowohl der Oberflächenschicht als auch der beiden homogenen Massenphasen sind, $\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1'''$ gilt. An dieser Stelle vernachlässigt GIBBS die Bedingung, dass für eine bestimmte Lage der geschlossenen Normalfläche der Flüssigkeitsteil der Oberflächenschicht ein gegebenes konstantes Volumen hat, so dass ein Stoffaustausch zwischen dieser Schicht und den homogenen Massen nur als ein Volumenaustausch stattfinden kann. Bei der Betrachtung der Gleichgewichtsverteilung der Substanzen in der Oberflächenschicht einer Lösung kann dieser Austausch immer als ein Volumenaustausch der gelösten Stoffe und des Lösungsmittels, oder umgekehrt, gedacht werden.

Die zusätzliche Bedingung, welche den Volumenaustausch der Substanzen fordert, führt zu der Gleichgewichtsbeziehung, die besagt, dass in Wirklichkeit die chemischen Austauschpotentiale des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels für die Oberflächen- und Massenphasen, und nicht die chemischen Potentiale der Einzelsubstanzen übereinstimmen sollen.

Auf diese Weise konzentrieren sich *positiv adsorbierte Substanzen* in der Oberflächenschicht durch die Netto-reduktion der potentiellen Energie im Oberflächenkraftfeld, *wenn bei Einführung dieser Substanzen in die Oberflächenschicht äquivalente Volumina des Lösungsmittels in die homogene Massenphase zurückgeführt werden.*

Nennt man die Austauschpotentiale μ_1 , und benützt man den Index *l* für das Lösungsmittel, so verschwindet μ_1 , da es für den Austausch zwischen Lösungsmittel und Lösungsmittel keine Energieänderung gibt. Damit umgeht man die spätere GIBBS'sche Behandlung der Trennungsebene zur Eliminierung von I_1 . Durch das oben-erwähnte Vorgehen kann man immer noch die Beziehung (11) für eine Oberflächenschicht enthaltende Systeme anwenden, wobei allerdings das Glied in μ_1 wegfällt.

Der nächste Schritt in der GIBBS'schen Formulierung ist die Definition der Oberflächenüberschussmengen E^s , S^s , m_1^s , welche zur Beziehung¹⁶⁾

$$\delta E^s = T\delta S^s + \sum_i \mu_i \delta m_i^s \quad (12)$$

führt.

¹⁴⁾ J. WILLARD GIBBS, "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", *op. cit.*¹⁾, pp. 64–65.

¹⁵⁾ J. WILLARD GIBBS, *op. cit.*¹⁾, pp. 222 und 223.

¹⁶⁾ J. WILLARD GIBBS, *op. cit.*¹⁾, Gleichung (492), p. 224.

GIBBS zeigt zunächst, dass die Beziehung (12) sich nicht ändert, wenn man die Lage der das Oberflächengebiet begrenzenden parallelen Flächen ändert. Wenn aber die *Form* der Oberfläche geändert wird und damit die gesamte Oberflächengrösse A und die Oberflächenkrümmungen beeinflusst werden, so ist es notwendig, zur rechten Seite der Gleichung (12) den korrespondierenden Energieänderungen entsprechende Glieder hinzuzufügen. Demgemäss schreibt GIBBS für eine völlig allgemeine Änderung¹⁷⁾:

$$\delta E^s = T\delta S^s + \sum_i \mu_i \delta m_i^s + \gamma \delta A + C_1 \delta c_1 + C_2 \delta c_2, \quad (13)$$

wo c_1 und c_2 die Hauptkrümmungen der Oberfläche sind, und für die Änderungen einer ebenen Oberfläche:

$$\delta E^s = T\delta S^s + \sum_i \mu_i \delta m_i^s + \gamma \delta A. \quad (14)$$

Für Änderungen, bei denen das System im Gleichgewicht bleibt, ergibt dies schliesslich für den Oberflächenüberschuss¹⁶⁾:

$$dE^s = TdS^s + \sum_i \mu_i dm_i^s + \gamma dA$$

und für das gesamte System:

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dm_i,$$

also die Beziehungen (3) bzw. (1).

Wir haben gezeigt, dass in allen diesen Beziehungen die μ_i die Austauschpotentiale für gelösten Stoff und Lösungsmittel angeben sollen, welche für die Oberflächenschicht und die homogenen Massenphasen gleich sind. Es ist jetzt wertvoll, den Charakter der neuen Grössen μ_i eingehend zu untersuchen:

Führt man eine Menge dm_i der Komponente i in das System ein, so bleibt ein Teil dm_i^b in der Massenphase, während eine Menge $dm_i^s = Ad\Gamma_i$ in die Oberflächenphase eingehen wird. Demzufolge ist:

$$dm_i = dm_i^b + Ad\Gamma_i,$$

wobei Γ_i der Oberflächenüberschuss der Komponente i pro Oberflächeneinheit ist. Berücksichtigen wir, dass die Menge dm_i zuerst ganz in die Massenphase eingeht: Die dafür benötigte Arbeit ist $\mu_i dm_i$. Wir verlegen sodann die Menge $Ad\Gamma_i$ in die Oberflächenphase: Die hierbei eintretende Energieänderung besteht aus zwei Teilen, nämlich aus der osmotischen Arbeit und der Arbeit im Oberflächenkraftfeld. Der erste Teil ist durch $((\mu_i^s)_0 - \mu_i^b) dm_i^s$ gegeben, wobei $(\mu_i^s)_0$ das osmotische Potential der Komponente i in der Oberflächenschicht ist und μ_i^b das chemische Potential in der Massenphase. Die Arbeit im Oberflächenkraftfeld ist gleich der Änderung der freien Energie, $Ad\gamma$, welche die auf Grund der Einführung der Menge dm_i^s in die Oberflächenschicht eintretende Oberflächenspannungsänderung begleitet. Die Energiemenge $-Ad\gamma$ ist in Wärme umgewandelt worden, welche sich homogen über das gesamte System verbreitet und welche einer Entropieänderung $-Ad\gamma/T$ entspricht.

Die Gleichheit der Austauschpotentiale μ_i^s und μ_i^b für die Oberflächenschicht und die Massenphasen fordert jetzt, dass

$$\mu_i^s dm_i^s = (\mu_i^s)_0 dm_i^s + Ad\gamma = \mu_i^b dm_i^s$$

¹⁷⁾ J. WILLARD GIBBS, *op. cit.*¹⁾, Gleichungen (493), (497) und (501), bzw. pp. 225–229.

oder

$$\mu_i^s = (\mu_i^s)_0 + A \frac{d\gamma}{dm_i^s} = \mu_i^b = \mu_i. \quad (15)$$

Man erkennt, dass die Austauschpotentiale μ_i von der Oberflächengrösse A abhängig sind.

Substituiert man den Ausdruck (15) für μ_i in die Gleichung (3), so findet man, dass

$$\left(\frac{\partial E^s}{\partial A}\right)_{S, V, m_i} = \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial A} \neq \gamma,$$

so dass die Beziehung (3) nicht mehr ein exaktes Differential ist.

Aus diesem Grunde ist die Integration der Gleichung (3) nun nicht mehr notwendigerweise unabhängig vom Integrationsweg. Selbst wenn (4) noch gültig wäre, würde das Glied $Ad\gamma$ bei Bildung der Differenz zwischen dem totalen Differential der Gleichung (4) und der Beziehung (3) wegfallen; der resultierende Ausdruck würde $Ad\gamma$ nicht enthalten und einfach mit der GIBBS-DUHEM'schen Beziehung identisch werden. Die Abhängigkeit des Potentials μ_i^s von der Oberfläche macht auch die anderen mathematischen Verfahren, welche zur Beziehung (5) führen, ungültig.

Die Beziehung (15), welche den wesentlichen Charakter der Gleichgewichtspotentiale enthüllt, kann auch direkt aus der Grundbedingung, dass im Gleichgewicht die Entropie eines isolierten Systems invariant sein soll, gefunden werden: Durch die Verlegung der Menge dm_i^s von der Massenphase an die Oberfläche erhält das System eine Wärmemenge $-Ad\gamma$, was einer Entropieänderung $-Ad\gamma/T$ entspricht.

Gleichzeitig ist die Vergrößerung der Oberflächenkonzentration gleich einer Verringerung der gleichmässigen Verteilung des gelösten Stoffes, was durch eine Entropieverminderung $(\mu_i^s)_0 - \mu_i^b/T dm_i^s$ wiedergegeben wird. Da die gesamte Entropieänderung gleich Null sein muss, erhält man:

$$-\frac{Ad\gamma}{T} = \frac{(\mu_i^s)_0 - \mu_i^b}{T} dm_i^s,$$

was der Gleichung (15) entspricht.

Schliesslich ist zu bemerken, dass, wenn wir für die osmotischen Potentiale den ungefähren Ausdruck

$$\mu_i = RT \ln C_i + \text{const.}$$

einführen, wobei C_i die Konzentration der Komponente i (Mole pro Volumeneinheit) ist, die Gleichung (15) ergibt:

$$RT \ln \frac{C_i}{C_i^s} - A \frac{d\gamma}{dm_i^s} = 0. \quad (16)$$

Es ist dies eine Beziehung, welche das Vielkomponentenequivalent der von J. J. THOMSON⁸⁾ eingeführten Adsorptionsgleichung darstellt.

Berücksichtigt man das Molekularvolumen und die verfügbaren Stellen in der Lösung und der Oberflächenschicht, so kann die Gleichung (16) auf die allgemeine Form⁷⁾:

$$n_i^s = z_i^s / \left[1 + (z_i/n_i - 1) e^{\frac{d\gamma/dn_i^s}{kT}} \right] \quad (17)$$

gebracht werden, wobei n_i^s, z_i^s, n_i und z_i jeweils die Molekelzahl des gelösten Stoffes der Art i , bzw. die im ganzen verfügbaren Stellen in der Oberflächenschicht und der Massenlösung sind.

Der Verfasser ist den Herren Dr. K. J. MYSELS und Drs. A. J. DE WITTE für viele anregende Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet. Den Herren Dr. J. VINOGRAD, Dr. VERNER SCHOMAKER und Dr. E. A. GUGGENHEIM dankt er für wertvolle Hinweise.

SUMMARY

The author has shown previously that three of the independent derivations of the GIBBS adsorption theorem, namely the ones by GOUY & MILNER, by GUGGENHEIM and by FOWLER & GUGGENHEIM, are invalid. It has also been shown that a totally different adsorption relation by J. J. THOMSON is extant and this relation has been extended to a completely general form. Finally it has been indicated that all remaining independent derivations have the starting relation and certain assumptions regarding this relation in common with the original GIBBS' derivation.

The present article shows that in the formulation of the starting relation:

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dm_i$$

GIBBS ignores the condition that for a given surface area A , the liquid part of the surface layer has a given constant volume and transfer of solute to the surface layer can only occur as a volume for volume exchange of solute and solvent. Out of this condition follows that the exchange potentials for solute and solvent, rather than the chemical potentials of individual substances, are equal between the surface layer and the bulk phases and that the μ_i in the starting relation should denote these exchange potentials.

The character of the exchange potentials follows directly out of the general equilibrium condition $(\partial S)_E \leq 0$. It is shown that the new μ_i are dependent on the total surface area, so that

$$\left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{S, V, m_i} \neq \gamma.$$

For this reason neither the above starting relation, nor the corresponding relation for the surface excess energy:

$$dE^s = TdS^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i^s dm_i^s$$

are exact differential expressions. The assumption that these differentials be exact, formed a most essential premise of the GIBBS derivation and the remaining independent derivations. The refutation of this assumption invalidates the GIBBS' adsorption theorem, and also its well known simplified form, the GIBBS' differential equation.

The introduction of the exchange potentials in the GIBBSian analysis leads directly to the equation of J. J. THOMSON and to the more generalized kinetic adsorption relation.

1898 Temple Hills Drive, Laguna Beach, California