

## Bemerkungen zur Thermodynamik der Immersionsbenetzung von festen Adsorbentien

Von

G. Schay\*

Aus dem Zentralforschungsinstitut für Chemie  
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

(Eingegangen am 15. März 1971)

*Notes on the Thermodynamics of Immersion-Wetting of Solid Adsorbents*

A thermodynamic treatment of immersion-wetting is presented which takes into account the fact that, in the case of colloiddally dispersed adsorbents, owing to the constancy of the specific surface the extent of the solid/liquid interface is not independent of, but can only alter together with the amount of adsorbent, and that the concept of surface tension in such a system is problematic. Use of the term surface work is accordingly avoided. All thermodynamic quantities made use of in the treatment are derivable by unambiguous calculation from experimental data.

Es wird zur Thermodynamik der Immersionsbenetzung ein Formalismus dargelegt, der dem Umstand Rechnung trägt, daß im Fall von kolloidal dispergierten Adsorbentien infolge der Konstanz der spezifischen Oberfläche die Ausdehnung der Grenzfläche fest/flüssig nicht unabhängig, sondern nur zusammen mit der Adsorbensmenge verändert werden kann, und daß der Begriff der Oberflächenspannung in einem solchen System problematisch wird. Dementsprechend wird der Gebrauch des Begriffs der Oberflächenarbeit vermieden. Alle in den Formalismus eingehenden thermodynamischen Größen sind einer eindeutigen Berechnung aus experimentell meßbaren Daten zugänglich.

Bekanntlich verfügen wir zur thermodynamischen Behandlung von Grenzflächenerscheinungen, insbesondere an fluiden Phasentrennflächen (flüssig/gasförmig und flüssig/flüssig), in erster Linie durch die klassischen Arbeiten von *Gibbs*, über klare und eindeutige begriffliche Grundlagen. Zentrale physikalische Größe der Theorie ist die Oberflächenspannung, die sich experimentell direkt bestimmen läßt und die, zusammen mit der Oberflächenausdehnung als gekoppelter unabhängig veränderlicher

---

\* Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* gewidmet.

Größe, ein dem  $pV$ -Glied ebenbürtiges zusätzliches Arbeits- bzw. Energieglied zu den einschlägigen Gleichungen liefert. Seit *Gibbs* wurde die Theorie umfangreich ausgebaut und in allen ihren Konsequenzen eingehend durchleuchtet (siehe z. B. die Monographien <sup>1</sup> und <sup>2</sup>).

Es ist nun allgemein üblich, die Ergebnisse der für fluide Grenzflächen entwickelten Theorie, z. B. die wohlbekannte thermodynamische Differentialgleichung der Adsorptionsisotherme, auch auf Grenzflächen fest/fluid ohne weiteres zu übertragen. Unseres Erachtens bedarf jedoch diese Übertragbarkeit vorher einer kritischen Prüfung. Im Zusammenhang mit glatten Kristall- oder glasigen Oberflächen mag die Oberflächenspannung noch als mechanische Kraft bzw. als die entsprechende Komponente des Drucktensors gedeutet werden, obwohl sie keiner direkten Messung zugänglich ist. Ein reeller Adsorbent ist jedoch meistens ein Festkörper mit charakteristischer kolloidaler Struktur, dessen Oberfläche — besonders bei Vorhandensein von inneren Poren — sowohl geometrisch als auch energetisch mehr oder weniger inhomogen ist, so daß ihr bestimmt keine eindeutige Oberflächenspannung zugeschrieben werden kann\*. Dazu kommt noch, daß die Ausdehnung der Oberfläche als konjugierte extensive Größe in diesem Fall keine unabhängige Veränderliche darstellt, da ein solches Adsorbens eine durch die Struktur bedingte spezifische Oberfläche besitzt, so daß die Größe der Grenzfläche fest/fluid nur zusammen mit der im betrachteten System vorhandenen Adsorbensmenge variiert werden kann. Der Begriff einer Oberflächenarbeit wird daher, sowohl von der Seite des Intensitäts- als auch von der des Kapazitätsfaktors betrachtet, zumindest recht fragwürdig.

Der Verfasser hat kürzlich versucht<sup>4</sup>, für die Grenzfläche fest/gasförmig einen von den angedeuteten begrifflichen Schwierigkeiten freien thermodynamischen Formalismus zu entwickeln. Hier soll dasselbe für den Fall eines mit einer reinen Flüssigkeit benetzten festen Adsorbens versucht werden.

In Anlehnung an das klassische Verfahren von *Gibbs* schreiben wir für eine differentielle Änderung der totalen inneren Energie  $U$  eines

\* Es wird zwar verschiedentlich versucht (siehe z. B.<sup>3</sup>), die heterogene Oberfläche als aus homogenen Teilbezirken aufgebaut zu behandeln, aber gerade im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung wäre die Berechtigung dazu recht fragwürdig.

<sup>1</sup> R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans und D. H. Everett, Surface Tension and Adsorption. London: Longmans. 1966.

<sup>2</sup> A. I. Rusanov, Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen (russisch). Leningrad: Izd. Chimia. 1967.

<sup>3</sup> S. S. Roginsky, Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen. Berlin: Akad. Verlag. 1958.

<sup>4</sup> G. Schay, J. Coll. Interf. Sci. **13**, 254 (1971).

offenen Systems, bestehend aus festem Adsorbens (Masse  $m^\alpha$ ) und einer benetzenden Flüssigkeit (Menge  $n^\beta$ , in Mol), unter der Voraussetzung, daß die spezifische Oberfläche  $a_s$  des Adsorbens eine charakteristische Konstante ist:

$$dU = TdS - pdV + (\mu^\alpha + \gamma a_s) dm^\alpha + \mu^\beta dn^\beta. \quad (1)$$

Von den auf das Adsorbens bezüglichen Gliedern soll hier  $\gamma a_s dm^\alpha$  die mit der Änderung  $dA_s = a_s dm^\alpha$  der Berührungsfläche verbundene Energieänderung bedeuten, wobei  $\gamma$  einfach als ein entsprechender, im Fall einer inhomogenen Oberfläche einen Mittelwert darstellender Intensitätsfaktor, aber nicht als eine mechanische Grenzflächenspannung anzusehen ist. Das Glied  $\mu^\alpha dm^\alpha$  stellt die nach Abzug des Grenzflächeneffekts bei Hinzufügen der Masse  $dm^\alpha$  verursachte Energieänderung (bei Konstanz der übrigen extensiven Variablen) dar.

Die der Gl. (1) entsprechende integrale Beziehung lautet:

$$U = TS - pV + (\mu^\alpha + \gamma a_s) m^\alpha + \mu^\beta n^\beta \quad (2)$$

und es folgt daraus für eine differentielle Verschiebung des Systems in einen benachbarten Gleichgewichtszustand:

$$SdT - Vdp + m^\alpha (d\mu^\alpha + a_s d\gamma) + n^\beta d\mu^\beta = 0 \quad (3)$$

als die für unseren Fall gültige verallgemeinerte *Gibbs—Duhem*-Gleichung.

Es ist üblich und nützlich, im Zusammenhang mit Grenzflächenerscheinungen Überschußgrößen zu definieren, bezogen auf ein Vergleichssystem, das aus zweckmäßig gewählten Mengen der betreffenden Phasen besteht, jedoch ohne den Beitrag der Grenzfläche selbst. Im Fall von Flüssigkeitsgemischen ist der Adsorptionsüberschuß je einer Komponente eine solche Größe, es ist aber nicht üblich, die Benetzung einer festen Oberfläche durch eine reine Flüssigkeit als Adsorptionerscheinung zu betrachten. Dementsprechend soll das Bezugssystem in unserem Fall aus derselben Adsorbensmasse  $m^\alpha$  und Flüssigkeitsmenge  $n^\beta$  bestehen, wie das gegebene reale System.

Steht  $U_m^\beta$  für die molare Energie der Flüssigkeit, so gilt bekanntlich:

$$U_m^\beta = TS_m^\beta - pV_m^\beta + \mu^\beta \quad (4)$$

$$dU_m^\beta = TdS_m^\beta - pdV_m^\beta \quad (5)$$

$$S_m^\beta dT - V_m^\beta dp + d\mu^\beta = 0. \quad (6)$$

Bei Angabe der entsprechenden Beziehungen für die spezifische Energie  $u^\alpha$  des Adsorbens für sich allein hat man die auch im Vakuum (oder in einer bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  adsorptiv inerten

Gasatmosphäre, praktisch z. B. in Helium) vorhandene, durch die unveränderte spezifische Oberfläche  $a_s$  gekennzeichnete Struktur zu berücksichtigen. Dies mag durch Hinzufügen eines Zusatzgliedes  $\gamma^\alpha a_s$  geschehen, wo  $\gamma^\alpha$  den für das Adsorbens allein charakteristischen Wert von  $\gamma$  darstellt. Wir schreiben demgemäß:

$$u^\alpha = Ts^\alpha - pv^\alpha + \gamma^\alpha a_s + \mu^\alpha \quad (7)$$

$$du^\alpha = Tds^\alpha - pdv^\alpha \quad (8)$$

$$s^\alpha dT - v^\alpha dp + a_s d\gamma^\alpha + d\mu^\alpha = 0. \quad (9)$$

Bei Verwendung dieser Beziehungen folgt für die Überschußenergie:

$$U^\sigma \equiv U - m^\alpha u^\alpha - n^\beta U_m^\beta = TS^\sigma - pV^\sigma + (\gamma - \gamma^\alpha) a_s m^\alpha, \quad (10)$$

wo:

$$S^\sigma \equiv S - m^\alpha s^\alpha - n^\beta S_m^\beta \quad \text{und} \quad V^\sigma \equiv V - m^\alpha v^\alpha - n^\beta V_m^\beta \quad (11)$$

die Überschußentropie bzw. das Überschußvolumen darstellen. Es ist zu bemerken, daß  $V^\sigma$ , die den Benetzungsprozeß begleitende Volumänderung, im allgemeinen vernachlässigbar klein, wenn auch nicht exakt null ist.

Aus Gl. (10) folgt weiter:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + (\gamma - \gamma^\alpha) a_s dm^\alpha \quad (12)$$

und somit die *Gibbs—Duhem*-Gleichung für die Überschußgrößen:

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + a_s m^\alpha d(\gamma - \gamma^\alpha) = 0. \quad (13)$$

Aus Gl. (13) läßt sich die Benetzungsentropie, d. h. die auf die Oberflächeneinheit bezogene Überschußentropie, wie folgt angeben:

$$s^\sigma \equiv \frac{S^\sigma}{a_s m^\alpha} = - \left( \frac{\partial (\gamma - \gamma^\alpha)}{\partial T} \right)_p. \quad (14)$$

Weiter ergibt sich für die Überschußenthalpie:

$$H^\sigma = U^\sigma + pV^\sigma = TS^\sigma + (\gamma - \gamma^\alpha) a_s m^\alpha, \quad (15)$$

woraus sich die Benetzungswärme, d. h. der auf die Oberflächeneinheit bezogene Wert mit Hinblick auf Gl. (14) wie folgt ausdrücken läßt:

$$h^\sigma \equiv \frac{H^\sigma}{a_s m^\alpha} = (\gamma - \gamma^\alpha) - T \left( \frac{\partial (\gamma - \gamma^\alpha)}{\partial T} \right)_p. \quad (16)$$

Es sei dazu erstens bemerkt, daß wegen der Kleinheit von  $V^\sigma$  unter gewöhnlichen Umständen zwischen  $U^\sigma$  und  $H^\sigma$  praktisch kein Unterschied besteht. Aus der Art der in den Gl. (10) und (11) definierten Differenzbildung geht ferner hervor, daß die Größe  $h^\sigma$  der üblichen

Definition der Immersionswärme entspricht (siehe z. B. <sup>5</sup>); und schließlich ist  $(\gamma - \gamma^\alpha)$  offenbar die für gewöhnlich Benetzungsspannung bzw. (mit entgegengesetztem Vorzeichen) Benetzungsspannung genannte Größe. Im Sinn unserer einleitenden Ausführungen sind jedoch diese letzteren Benennungen anfechtbar; der Name „freie Benetzungsenthalpie“ wäre korrekter, da aus Gl. (15) für die freie Überschussenthalpie der Ausdruck:

$$G^\sigma = H^\sigma - TS^\sigma = (\gamma - \gamma^\alpha) a_s m^\alpha \quad (17)$$

folgt, ferner:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + (\gamma - \gamma^\alpha) a_s dm^\alpha. \quad (18)$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich für die Überschussgrößen die *Gibbs—Helmholtz*-Gleichung:

$$H^\sigma = G^\sigma - T \left( \frac{\partial G^\sigma}{\partial T} \right)_{p, m^\alpha}. \quad (19)$$

Ersichtlicherweise nimmt in unserer Darstellung die (natürlich negative) Differenz  $(\gamma - \gamma^\alpha)$ , die wir die freie Benetzungsenthalpie pro Flächeneinheit nennen wollen, dieselbe zentrale Stellung ein wie die Oberflächenspannung im Zusammenhang mit der Trennfläche zwischen einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf. Das wirft die Frage auf, ob diese Größe der Bestimmung bzw. der Berechnung aus Versuchsdaten zugänglich ist. Die Antwort ist bejahend, da, wie in einer vorangehenden Arbeit<sup>4</sup> ausgeführt, bei Kenntnis der Dampfadsorptionsisotherme in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck die Integration der Isothermengleichung von *Gibbs* gerade diese Größe ergibt:

$$\gamma - \gamma^\alpha = - \frac{RT}{a_s m^\alpha} \int_0^{p_s} n^\sigma d \ln p, \quad (20)$$

wo  $p_s$  den Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur  $T$ , und  $n^\sigma$  die jeweils im Gleichgewicht adsorbierte Dampfmenge bedeutet.

Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß der nach Gl. (20) berechnete Wert nicht die ganze Änderung an freier Oberflächenenthalpie darstellt, die der Belegung der Adsorbensoberfläche mit dem gesättigten Dampf entspricht, da diese Gleichung nur die Wechselwirkung an der Grenzfläche Adsorbens/Dampf berücksichtigt, nicht aber die Tatsache, daß die äußere Oberfläche der Adsorptionsschicht sich dabei dem normalen Flüssigkeitszustand nähert. In der Gesamtbilanz für die freie Enthalpie ergibt sich daraus ein Zusatzglied, das der Oberflächenspannung  $\gamma^\beta$  der

<sup>5</sup> *W. J. Dunning*, Thermodynamics and Imperfection of Solid Surfaces, in Adhesion (ed. *D. D. Eley*), Oxford Univ. Press. 1961.

normalen Flüssigkeitsoberfläche proportional ist. Es muß deshalb Proportionalität heißen, weil, besonders im Fall von porösen Adsorbenten, die neu entstehende äußere Oberfläche beträchtlich geringer sein kann, bzw. muß, als  $a_s$ , so daß  $(\gamma - \gamma^a)$  nicht um den vollen Betrag von  $\gamma^b$  zu korrigieren ist [da  $\gamma^b$  positiv, die Differenz  $(\gamma - \gamma^a)$  aber negativ ist, bedeutet diese Korrektur eine Verkleinerung des Absolutwertes]. Dieser Sachverhalt hat auch zur Folge, daß, wenn der Immersionsversuch mit einem vorher mit dem gesättigten Dampf belegten Adsorbens durchgeführt wird, kalorimetrisch eine residuelle Benetzungswärme zu messen ist, obwohl das gemäß Gl. (16) nicht der Fall sein sollte. Die zu messende residuelle Benetzungswärme entspricht natürlich der Oberflächenenergie (bzw. -enthalpie) der bei der Vorbelegung entstandenen und dann bei der Immersion wieder verschwindenden äußeren Flüssigkeitsoberfläche.

Die im letzten Abschnitt enthaltenen Feststellungen sind auch nicht neu, sie wurden schon von *Pászli* und *Wolfram*<sup>6</sup> gemacht, jedoch auf Basis andersgearteter Überlegungen. Überhaupt bezwecken unsere Ausführungen nicht prinzipiell neue Erkenntnisse bezüglich der Immersionsbenetzung, sondern lediglich nur eine logische und von den meistens vorhandenen Widersprüchen befreite einheitliche Behandlung der zuständigen thermodynamischen Zusammenhänge.

---

<sup>6</sup> *I. Pászli* und *E. Wolfram*, Ann. Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim. **11**, 19 (1969).