

胶体稳定性

王果庭 著

科学出版社

胶体稳定性

王果庭 著

科学出版社

1990

内 容 简 介

本书系统地介绍了胶体稳定性理论的全貌,着重讨论聚沉作用、絮凝作用、选择性聚沉作用和选择性絮凝作用,并阐明理论的背景、概念、原理、应用和测量,特别是它的应用前景。本书在阐述胶体稳定性理论结果时,列出了一些必要数学公式及其推导,并介绍作者及其合作者的部分研究工作。

本书可作为高等院校有关专业的教材,适于大学生、研究生和教师阅读,也可供从事胶体材料制备和应用研究及有关工程技术人员参考。

胶 体 稳 定 性

王果庭 著

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年8月第一版 开本: 850×1168 1/32

1990年8月第一次印刷 印张: 6 3/4

平 1-1 000 插页: 平1 精3

印数: 精1-400 字数: 178 000

ISBN 7-03-001533-9/O·312(平)

ISBN 7-03-001534-7/O·313(精)

平 装 7.60 元
定价: 布脊精装 9.30 元

序

胶体稳定性的理论研究是胶体科学的中心问题之一。由于胶体的所有性质,诸如光学、电学、力学和流体动力学等,无一不与其稳定性密切相关,因此,对这一课题的研究势头始终不衰。近30年来,更是有增无减。原因有两,一是各类产业部门对胶体材料和胶体技术的需求面扩大了;二是新技术(胶体的特殊制备技术和近代的测试技术)和新材料(新的表面活性剂和高聚物)的出现,它们既丰富了胶体科学内容,又对原有的胶体稳定性理论进行了挑战。时至今日,在理论和实验方面都取得了长足的进步,例如,对 DLVO 理论的了解比过去深刻了,并有所完善和发展;建立了空间稳定性理论、桥联理论和空缺稳定理论;近代测试技术应用于稀的和浓的胶体体系后,使人们得以在分子水平上探讨一些问题。尽管如此,终因胶体科学涉及的面比较广,在目前中外文献中,以从某个角度或某个方面,阐述胶体稳定性的论文为多,当然,讨论的深度是逐年进步的。假以时日,胶体稳定性理论定会跃上一个新的水平。

本书部分内容,曾作为山东大学胶体化学研究生的学习课题。十多年来,不少同志曾就该书内容,提过很多宝贵意见和建议。在逐年的增删下,始成今日之格局,而材料的取舍和安排,既表达了胶体稳定性理论的发展近况,也反映了笔者的认识。第一章为引论,希望读者从中对胶体稳定性理论有一个全面的初步了解,并由此而产生继续阅读下去的愿望。第二章为界面电化学,就此课题而论,其内容的伸缩性很大,本书中只论述了第三章中涉及到的一些基础知识,意欲深究的读者,可参阅该章中所列的文献。第三章为聚沉作用,侧重于阐述 DLVO 理论及其有关问题。第四章为聚沉动力学,具有承上启下的作用。就聚沉动力学而言,内容是

经典的，但用于絮凝作用，却又未尽合适。第五章、第六章和第七章的内容编写，曾有过争议。目前这种以文字叙述为主，数学语言为辅的做法，虽然稍欠严谨，但权衡利弊，尚属可取。盖因众多的非胶体化学专业读者，对这几章内容虽很感兴趣，但又比较生疏，遽然列出许多数学公式，必将分散其注意力。补救的办法是列出参考文献，由读者各取所需。经过数年的实践，这一办法的效果还是很好的。

多年前，导师傅鹰教授说过：“编写课本既非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已。移植仿效在在皆是。若此书中偶有可取，主要应归功于前人；若有错误，点金成铁之咎责在编者”。这是笔者永远应该记取的。

限于笔者的学识水平，以及在此领域中的研究资历浅，书中不妥甚至谬误之处在所难免，万望读者不吝指正。

本书的审稿人和编辑同志，在成书过程中所付出的辛勤劳动，笔者心中自明。设若读者在阅读本书后，稍有所得，确乎不应忘记他们的辛劳。

王果庭

1987 年秋 济南

目 录

第一章 引论	1
一、胶体体系及其分类	1
二、稳定的和不稳定的胶体体系	3
三、胶体体系的热力学稳定性	7
参考文献	16
第二章 界面电化学	17
一、相边界的电势性质	17
二、双电层	20
三、电动现象	33
四、电动现象中的一些问题	49
五、 ζ 电势与胶体体系的稳定性	54
参考文献	54
第三章 聚沉作用	56
一、若干聚沉现象简述	56
二、DLVO 理论	60
三、总相互作用势能 (V_{Σ})	77
四、DLVO 理论的实验证明	82
五、表面活性剂对聚沉稳定性的影响	87
六、非水分散体系	91
参考文献	95
第四章 聚沉动力学	97
一、异向聚沉作用	98
二、同向聚沉作用	108
三、稳定率 W	116
参考文献	125
第五章 异相聚沉作用	126

一、发展了的 DLVO 理论	126
二、异相聚沉体系的聚沉速率	141
三、异相聚沉作用的应用	143
参考文献	148
第六章 絮凝作用	149
一、高聚物的吸附作用	149
二、扩散双电层和高聚物吸附层	153
三、高聚物吸附层的稳定作用	162
四、高聚物吸附层的絮凝作用	179
五、高聚物絮凝剂	186
参考文献	188
第七章 选择性的聚沉作用和絮凝作用	192
一、选择性聚沉作用	192
二、选择性絮凝作用	203
参考文献	212

第一章 引 论

一、胶体体系及其分类

胶体科学是研究胶体体系各种行为的科学。它之所以能够形成一门独立的学科,一方面是由于胶体现象十分复杂,有其独特的规律性;更重要的一个原因,则是因为它与各类产业部门和人类的活动,有着千丝万缕的联系。按照现行的观点,胶体科学是由胶体分散体系(简称分散体系)和界面现象两大部分组成的。国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)曾规定,凡颗粒直径在1—1000纳米($1\text{米}=10^6\text{微米}=10^9\text{纳米}$)范围内者,皆属胶体颗粒。含有胶体颗粒的体系称为胶体体系或(胶体)分散体系。胶体体系的重要特点之一,是具有很大的表面积。任何表面,在一般情况下,实际上都是界面。在任何界面上,可以发生复杂的物理现象和化学现象,统称为界面现象。从历史角度看,分散体系和界面现象是共生的,但各自又有其不同的规律性。由目前研究的势头来看,在不久的将来,界面现象有可能另行独立为一门新的学科。为此,有人认为,狭义的胶体科学就是研究分散体系的科学。

按胶体颗粒结构,可将胶体体系分为以下三大类^[1]。

(一)分子胶体

高聚物溶液中的分子链团直径,绝大部分是符合IUPAC所规定的胶体颗粒尺寸的。它们之间没有界面,亦即体系不存在界面能,是真溶液,是热力学稳定的体系。历史上,分子胶体曾隶属于胶体科学,现在已属于高聚物科学领域。尽管如此,两者关系依然密切。

(二) 缔合胶体

以表面活性剂为例,当其溶液浓度高于某一值时,表面活性剂分子或离子,就十几个、几十个,甚至几百个地聚集成胶束(大的胶束就属于胶体颗粒尺寸范围),该浓度叫临界胶束浓度。低于该浓度的溶液,一般为真溶液,高于该浓度的溶液称为胶体。属于缔合胶体的,尚有液晶和微乳液等。它们也都是热力学稳定体系。

(三) 分散体系

除胶体分散体系外,尚包括颗粒直径大于1微米的粗分散体系。表1-1列出两者特征上的差异。分散体系是多相体系,一般都具有较高的界面能,故为热力学不稳定体系。

表1-1 胶体分散体系和粗分散体系的特征

类 别	颗 粒 直 径	主 要 特 征
粗 分 散 体 系	>1000 纳米	1. 颗粒不能透过滤纸 2. 不扩散 3. 不渗析 4. 在普通光学显微镜下可见
胶体分散体系	1—1000 纳米	1. 颗粒能透过滤纸 2. 扩散极慢 3. 不渗析 4. 在超显微镜下才可见

分散体系又可按分散相和分散介质的聚集状态来分类,见表1-2。它们涉及面甚广,在自然界和生产过程中经常遇到。其中尤以4和5两类居多,对其研究得也较详细。随着人们对大气污染及其治理与改造的重视,1和2两类气溶胶的研究也日益增加。

亦可按胶体颗粒与分散介质的亲和力来区分胶体体系。亲和力强的叫亲液胶体,亲和力弱的叫疏液胶体。亲液和疏液是定性的概念,没有明确的界限。大体上说,分子胶体和缔合胶体属于亲液胶体,分散体系属于疏液胶体。这种分类法,至今仍在沿用。

表 1-2 分散体系的类型

序 号	分散相	分散介质	名 称	实 例
1	液	气	气(液)溶胶	雾
2	固	气	气(固)溶胶	烟、尘
3	气	液	泡 沫	肥皂泡、气乳液
4	液	液	乳状液、微乳液	牛乳、麦淇淋、某些化妆品
5	固	液	溶胶、悬浮体	金溶胶等、钻井泥浆、牙膏
6	气	固	固态泡沫(凝胶)	面包、泡沫塑料
7	液	固	固态乳状液(凝胶)	珍珠
8	固	固	固态悬浮液(凝胶)	玛瑙、红玻璃、球墨铸铁

二、稳定的和不稳定的胶体体系

胶体体系的稳定性，是一项具有理论意义和应用价值的研究课题，历来受到人们的重视。有人甚至说：“胶体科学是在研讨胶体稳定性的过程中发展起来的”。随着工农业的发展，该课题将会日益深入持续地研讨下去。

我们在讨论胶体体系的稳定性时，均强调体系是化学稳定的，即其中不涉及化学反应，虽然这个问题是非常重要的，如催化等。因为若涉及到化学反应，则讨论的范围很宽，往往更不易阐明问题，所以只好割爱。

暂举两例用以说明我们所讨论的稳定性问题。在桌上放一杯牛奶和一杯稀的乳白色细硫酸钡悬浮液，只要搁置时间足够长，则在装牛奶的杯中，上层漂浮着一层奶油，下层基本为水；而在装硫酸钡悬浮液的杯中，上层是水，杯底沉淀着较粗的硫酸钡颗粒，一般情况下，颗粒之间不相互粘附。分散相的析离现象，应是体系热力学不稳定的佐证，仔细推敲，虽然两者同是分散相析离，但是它们之间是有差别的。

牛奶是细小的脂肪颗粒分散在水中的乳状液，属于水包油(油/水)体系；硫酸钡悬浮液是细小硫酸钡颗粒分散在水中的胶体。它们都是多分散性(polydispersity)的，即体系中颗粒大小不是均

一的,有大有小,大小的分布也不一,分布的形式可以用不同的统计方法来表达。由于比重的关系,脂肪小球上浮,硫酸钡细颗粒下沉。脂肪小球在上浮或浮于液面时,细小的脂肪球挤靠在一起,因种种不同因素,致使包裹脂肪小球的外膜破裂,脂肪相互融为一体,最终在液面上形成厚厚的一层油脂。融为一体的行为叫聚结(coalescence);对于分为两层的现象,在牛奶行业中,称其为分层(creaming)。而硫酸钡沉淀是由于静置成熟(ripening)造成的。硫酸钡悬浮体中的颗粒是多分散性的,按固体溶解度和表面曲率的关系,颗粒越小则溶解度就越大,形成一个(对比它大的颗粒来说)过饱和的环境,故而小颗粒在大颗粒逐渐生长的过程中消失,颗粒大到一定程度后,因重力而下沉,这就叫沉降(sedimentation)。在下沉过程中,颗粒若相互聚集在一起,则下沉得更快。在一般情况下,硫酸钡大颗粒是不聚集的。聚集作用(aggregation)是指颗粒由小变大,总表面积减少,体系表面自由能降低的过程。颗粒由小变大,可以像牛奶那样,脂肪小球变为一层奶油;也可以各个颗粒保持自身完好,但三三五五相互挤压在一起,形成一大团,这样也能降低总的表面积。

牛奶和硫酸钡悬浮体两者都不能长期保持原有性状,一个要分层,一个要沉降,即都不具备动力学稳定性。通常,硫酸钡悬浮体具有较好的聚集稳定性,而牛奶则否。

“稳定性”一词,在胶体科学中随处可见,但在理解其含意时,要注意三点:第一,相对的和动力学的意义。这在我们列举的牛奶和硫酸钡悬浮液中比较容易理解,它们是两相的分散体系,颗粒上浮和下沉的速度快慢,都是相对而言的。它们之所以能存在,意味着它们能稳定一定的时间;第二,在这个领域内,目前国际上在使用名词时,也未完全一致,特别是不同工业部门的从业人员,出于传统的或职业上的原因,对同一现象有不同的称谓,那是不足为奇的;第三,一定要知道问题的来龙去脉,否则,容易误解。

胶体体系的稳定性,实际上是指其某些性质,例如分散相浓度、颗粒大小、体系的粘度和密度等,有一定程度的不变性。正是

由于这些性质在“一定程度”内的变化不全相同，必然对稳定性有不同的理解，为此，宜用热力学稳定性、动力(学)稳定性和聚集稳定性三者来表征。

(一) 热力学稳定性

胶体分散体系无疑是热力学上不稳定的，Tolman^[3]，Hermans^[3]以及 Руханов^[4]等都有过精辟的理论分析，并指出若欲取得热力学稳定的胶体分散体系应该具备的条件。热力学上稳定的微乳状液，已证实了这些条件是正确的。最近，Stol^[5]声称已制得热力学上稳定的氢氧化铝溶胶，这比微乳液又更进了一步。为此，有必要对认为已经解决了的热力学稳定性问题，进一步加深认识。

(二) 动力稳定性

例如金溶胶，本质上是热力学不稳定体系，但实际上总能稳定一些时间，短则几分钟，长则数十年，才由金红色溶胶变为黑色沉淀。它之所以能够稳定，除可能有的能垒和(或)熵垒外，还有一个很重要的因素是其动力性质，即由于胶体颗粒的 Brown 运动才得以保持稳定。动力稳定性实际上是指在重力场或离心场中，胶体颗粒从分散介质中析离的程度。

Brown 运动是液体分子对固体颗粒碰撞的结果。固体颗粒在液体分子包围之中，液体分子处于热运动状态，从各个不同角度碰撞固体颗粒。若颗粒较小，则在某一瞬间，颗粒所受的各个方向上力不能相互抵消，就会向某一方向移动，在另一瞬间，又向另一方向移动，形成无规运动。若固体颗粒较大，则各个方向所受到的力有可能相互抵消，就没有 Brown 运动。

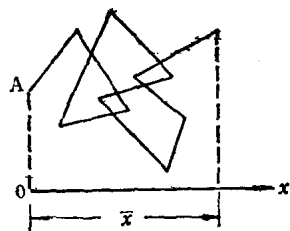


图 1-1 Brown 运动导致的平均位移($\bar{x}$)。

图 1-1 中的 A 是半径为 a 的胶体颗粒，它在时间 t 内 x 方向

上的平均位移($\bar{x}$)可用下式计算

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RTt}{3\pi\eta a N_A}} \quad (1-1)$$

式中 R 为气体常数; T 为温度; η 为液体介质的粘度; N_A 为 Avogadro 常数。

除 x 方向外, 在 y 和 z 方向上也都有平均位移。表 1-3 列出不同半径胶体颗粒在水中 1 秒钟后的 $\bar{x}$, 半径大于 1 微米后, 其平均位移已不显著, 用 Stokes 定律描述则更为相宜。

表 1-3 颗粒的平均位移($\bar{x}$) (20°C, 水中)

颗 粒 半 径 (微米)	1 秒钟后的平均位移(微米)
10 ⁻³	20.7
10 ⁻²	6.56
10 ⁻¹	2.07
1.0	0.656
10	0.207

大于 1 微米的粗分散颗粒, 在分散介质中作匀速运动时, 按照 Stokes 定律, 其沉降或上浮的速度 v 如下式所述

$$v = \frac{2a^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (1-2)$$

式中 a 为颗粒半径; g 为重力加速度; η 为分散介质的粘度; ρ 和 ρ_0 分别为颗粒和分散介质的密度。

表 1-4 为不同半径的粗分散颗粒在水中的沉降速度 (20°C 下, 水的粘度为 0.01005 泊*)。

$\bar{x}$ 和 v 是一对矛盾, 当 $\bar{x} \gg v$ 时, 体系应该是长期均匀而在动力学上是稳定的, 如像 $a < 0.1$ 微米的胶体分散体系。 $a > 1$ 微米后, 则 $\bar{x} < v$, 颗粒迟早会全部沉淀, 即动力稳定性较差。

(三) 聚集稳定性

聚集稳定性系指体系的分散度是否随时间变化而言的。例如

*厘泊为泊的百分之一。国际单位为帕(斯卡)秒, 即 Pa·s, 1 帕秒 = 1 牛顿·秒/米²。1 泊 = 0.1 帕秒。

表 1-4 颗粒的沉降速度($\rho=3.0$ 克/厘米³, $\rho_0=1.0$ 克/厘米³)

颗 粒 半 径 (微米)	沉 降 速 度 (微米/秒)
10^{-2}	4.36×10^{-4}
10^{-1}	4.36×10^{-2}
1.0	4.36
10.0	4.36×10^2

若若干小颗粒聚在一起,形成一个新的大颗粒并不再分散,则体系中以单个颗粒数目来说是少了,即分散度降低,也就是说聚集稳定性差。若小颗粒长期地不聚集,则聚集稳定性高。

本世纪 50 年代以前,人们使用的沉淀胶体的药物以无机电解质为主,以有机物为辅,那时的高聚物品种不多,其中绝大部分为天然产物及其衍生物,人工合成的甚鲜,但人们在观测沉淀物的形成过程与性状时,发现无机电解和聚合物之间有很大差异。不过,那时区别两者的社会需求并不迫切,无须严格区分,有把沉淀过程叫聚集作用的,有叫聚沉作用(coagulation)的,也有叫絮凝作用(flocculation)的。一直到 1963 年, V. Lamer 建议用聚沉作用定义无机电解质使胶体沉淀的作用,用絮凝作用定义高聚物使胶体沉淀的作用。在不知为何种药物而能使胶体沉淀时,则笼统地称为聚集作用。约定俗成,该法至今仍为大部分胶体科学工作者沿用。

三、胶体体系的热力学稳定性

人们总是强调胶体分散体系是热力学不稳定体系,其实,这是相对的,只要条件合适,胶体分散体系可以是热力学上稳定的。

早在 1913 年, Tolman^[2] 就曾提出: 当凝聚的分散相(一颗乳状液液滴或固体颗粒)与分散介质间的界面张力为零时,疏液胶体就可以是热力学上稳定的体系。这一论点长期被忽视。直到 1952 年, Hermans^[3] 才重新总结了这方面的热力学工作。1958 年, Ребинер^[6] 等又提出固体在水溶液中可以形成热力学稳定体系的论点。但他们与 Tolman 有一点不同,即认为界面张力不应该为

零,而是非常小的正值,原因是自发过程中熵增加了。1943年, Schulman^[7]等制得的微乳液是热力学上稳定的疏液胶体。1978年, Stoll^[5]认为他制得的氢氧化铝溶胶也是热力学上稳定的。这些体系一是具有非常小的界面张力,二是单分散性的(即体系中的颗粒一般大)。这两点同理论预测相符。

(一)表面过剩自由能 γ

通常热力学讨论的体系忽略表面部分,但在胶体科学中则不能如此,例如边长为1厘米的立方体水,总表面积是6厘米², 0°C时的表面能为 4.6×10^{-5} 焦(耳);若分割成边长为10埃的立方体,总表面积可达 6×10^3 米²,这时的表面能是460焦(耳)。显然,这样大的表面能,在讨论体系的热力学时是不应忽视的。因此,胶体体系的任何广延数量(Y),应是体相的(b)和表面的(s)两部分相加

$$Y = Y^b + Y^s \quad (1-3)$$

对于一开放体系,若略去表(界)面作用时,则体系 Gibbs 自由能(G)的微小、可逆变化可用下式表示

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1-4)$$

式中 T 为温度, S 为熵, V 为体积, P 为压力, μ_i 为组分 i 的化学势, n_i 为组分 i 的摩尔数。若体系有巨大的表面,不可忽略表面作用和表面能时,则

$$G = G^b + G^s \quad (1-5)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (1-6)$$

A 为表面积, γ 为表(界)面过剩自由能(单位为焦/米²或尔格/厘米², 1焦/米² = 1×10^3 尔格/厘米²)或表(界)面张力(单位为毫牛顿/米或达因/厘米, 1毫牛顿/米 = 1达因/厘米)。不难看出,表(界)面过剩自由能与表(界)面张力同量纲、同数值。表(界)面过剩自由能是指增加单位面积凝聚相时自由能的增值。对液体而言,它与表(界)面张力是同量纲、同数值的;但对固体时,由于许多固体是各向异性的,不同方向的表(界)面张力不等同,亦即表(界)面

张力和表(界)面过剩自由能是不同的。故在讨论表面热力学时,宜用无向量的表(界)面过剩自由能。因为,仅考虑表(界)面部分时,式(1-6)变为

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \sum \mu_i dn_i^s + \gamma dA \quad (1-7)$$

若在恒温、恒压和恒 γ 条件下积分上式,得

$$G^s = \sum \mu_i n_i^s + \gamma A \quad (1-8)$$

$$\gamma = \frac{G^s}{A} - \frac{\sum \mu_i n_i^s}{A} \quad (1-9)$$

式中 G^s/A 是单位面积表面部分的自由能,即表面自由能; $\sum \mu_i n_i^s/A$ 是表面的分子如同处于内部的分子一样所具有的自由能值(因为 $\mu_i^b = \mu_i^s$)。 γ 则是处于表(界)面上分子和处于内部时相比所具有的自由能过剩值,一般文献中常称 γ 为表(界)面自由能,实际应称为表(界)面过剩自由能。

从式(1-6)可知

$$\Delta G = \Delta G^b + \Delta G^s \quad (1-10)$$

当凝聚相分散成胶体体系时, $\Delta G^b = 0$, 若 γ 无变化, 则

$$\Delta G = \Delta G^s = \gamma \Delta A \quad (1-11)$$

ΔA 是分散时表(界)面积的增值。由此可见, 当 γ 为正值时, 胶体分散体系是热力学不稳定的; 当 $\gamma \leq 0$ 时, 才会是热力学稳定的体系, 并能自发地分散(或乳化)。

(二) γ 值的降低^[5]

分散之际, 分散介质中可能存在有表面活性剂或某些电势决定离子, 吸附在胶体颗粒表面上后, 则 γ 值降低, 有可能使 γ 值降为零或负值。

按 Gibbs 吸附定理, 单位表面上组分 i 的过剩量 Γ_i (也称为组分 i 的表面浓度)、组分 i 的化学势 μ_i 和 γ 三者的关系, 在恒温下, 可用下式表示

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1-12)$$

图 1-2 示出式(1-12)的变化, 并引入一个新的参数用以表征

吸附体系, 即零表面张力点 (PZS), 见图 1-2b 上的 A 点, 该点的

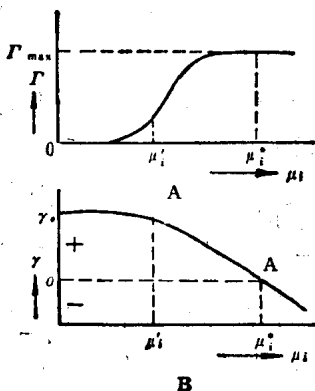


图 1-2 Γ , μ_i 和 γ 三者的变化关系。 μ_i^* 是 A 点 (PZS) 的 μ_i , 这时吸附早已饱和, 即 $\Gamma_i^* = \Gamma_{\max}$ 。

$\gamma=0$, $\mu_i \equiv \mu_i^*$ 。从图上可以看出, 当 $\mu_i \gg \mu_i^*$ 时, γ 和 μ_i 有下列近似关系

$$\gamma - \gamma_0 \approx -\Gamma_{\max}(\mu_i - \mu_i^*) \quad (1-13)$$

式中 γ_0 是吸附前胶体颗粒的 γ , $\Gamma_{\max}$ 是 μ_i^* 时的过剩量。在 μ_i^* 处, $\gamma \approx \gamma_0$ 。从这些关系中, 我们可以预知那些体系可达到 PZS, 即成为热力学稳定的体系。

关于表面活性剂的研究是很有成效的, 特别是在微乳液这样的热力学稳定体系中。不过, 在疏液溶胶中, γ 值的降低往往是由于吸附了电势决定离子, 因为分散介质中没有表面活性剂。例如固体的微溶盐 AB, 在加有电势决定电解质 AY 和支持电解质 XY 的水溶液中, 被分散成微小的胶体颗粒后, 界面上势必吸附离子。若符合下列三个条件:

1. XY 的浓度远大于 AY 的浓度, 即 $C_{XY} \gg C_{AY}$;

2. 定域吸附是可逆的, 并符合 Langmuir 模型;

3. 双电层是平板的 Gouy-Chapman 模型。则颗粒的界面自由能或界面张力, 从零电荷点 (PZO) 时的 γ_0 值降至 γ 时, 可按下列式估算

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = \frac{2RT}{F}(\sigma_- - \sigma_+) + \frac{RT}{F} \sigma_{\max} \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2} \right) \quad (1-14)$$

式中 σ 是表面电荷密度, 它决定于电势决定离子的表面浓度 (或过剩量), 即 $\sigma \equiv F(\Gamma_{A^+} - \Gamma_{B^-})$; F 是 Faraday 常数; Γ_{A^+} 和 Γ_{B^-} 分别是 A^+ 和 B^- 离子的表面浓度; $\sigma_{\max} = 2F\Gamma_{PZO}$, 即最高的表面电荷密度; Γ_{PZO} 是零电荷点 (PZO) 的表面浓度, 其时, $\sigma=0$,