

国家执业药师资格考试基础培训教材

药剂学基础

中国医药教育协会职业技术教育委员会 组织编写



中国医药科技出版社

国家执业药师资格考试基础培训教材

药剂学基础

中国医药教育协会职业技术教育委员会 组织编写

主 编 张 强 (北京大学药学院)

副 主 编 吕万良 (北京大学药学院)

编写人员 武凤兰 (北京大学药学院)

齐宪荣 (北京大学药学院)

王学清 (北京大学药学院)

周田彦 (北京大学药学院)

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国医药科技出版社

登记证号：(京) 075 号

内 容 提 要

本书是《国家执业药师资格考试应试指南——药剂学》的配套教材，将药剂学所需的基础知识按五个方面进行总结，分别编写为：物理化学基础、药剂学基础、药用高分子基础、高等数学基础、生物药剂学与药代动力学基础。与《应试指南》配合使用、可达事半功倍之效。

本书是执业药师考生的配套学习材料，对于其他学习药剂学的人员也有参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

药剂学基础/张强主编. —北京：中国医药科技出版社，2001.3

国家执业药师资格考试基础培训教材

ISBN 7-5067-2404-9

I. 药… II. 张… III. 药剂学—药剂人员—资格考核—教材 IV. R94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 04935 号

中国医药科技出版社 出版

(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)

(邮政编码 100088)

北京昌平精工印刷厂 印刷

全国各地新华书店 经销

*

开本 $787 \times 1092 \text{mm}^{1/16}$ 印张 $13\frac{3}{4}$

字数 315 千字 印数 1—5000

2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月第 1 次印刷

定价：22.00 元

前 言

从 1994 年我国开始推行执业药师资格制度以来，原国家医药管理局、现国家药品监督管理局均组织专家编写了考前培训教材，这些教材对指导考生复习应考起到了良好的效果。

但几年的培训实践也表明，由于这些教材主要针对已具有药科学本科学历的考生而编写，对于未接受过药学专业本科教育，或毕业时间已长、知识结构老化的考生，仅使用上述教材参加考前培训具有一定困难。另一方面，因上述教材为指南性质，内容较为精炼，故对一些相关知识的介绍难以详尽。许多考生希望得到一套基础教材以便与上述考前培训教材配套学习。

中国医药教育协会职业技术教育委员会应广大考生的要求，组织编写了“国家执业药师资格考试基础培训教材”一套八种，每种教材直接与一种考前培训专业教材相对应，作为该门考前培训教材的配套辅导材料。

本套基础教材在编写中打破了学科界限和学科体系，贯彻实用为主的原则，以全面补充相关知识为目的。在内容上，凡执业药师考生应该了解而且为学习《国家执业药师资格考试应试指南》所需要具备的各学科相关知识，均为本教材的编写内容。同时，《指南》中已介绍的内容则不再重复，做到有助于而又不干扰考前培训教材的使用。

本套教材虽是应实际需要而写，但毕竟是初次尝试，在取材范围和编写深度上都还在探索之中，不当之处在所难免。对各书存在的问题恳请读者批评指正，以便再版时修订。

中国医药教育协会职业技术教育委员会

2000. 10.

编写说明

药剂学是国家执业药师资格考试的必考课程之一，也是药学专业人员必备的专业知识。国家药品监督管理局针对国家执业药师资格考试已编写了相应的《药剂学》教材，实践证明效果良好。但是对于非药学专业大学本科学历的应试者，直接学习《药剂学》教材有一定的困难。本教材正是针对这部分读者而编写的。

药剂学作为药学领域的一门主要的应用学科，需要其他相关学科作为基础，这些相关学科包括：物理化学、高等数学、药理学、高分子材料学、无机化学、有机化学、分析化学等等。本教材将药剂学所需的基础知识按五个方面进行总结，分别编写成5章，即《物理化学基础》、《药剂学基础》、《药用高分子基础》、《高等数学基础》和《生物药剂学与药物动力学基础》。《物理化学基础》涉及溶解度、表面现象与表面活性剂、相平衡与分散体系（如胶体、乳剂、混悬剂和高分子溶液）等重要内容；其他的化学知识分散在药物制剂的稳定性、生物药剂学与药物动力学、药剂学计算和药用高分子材料等章节中；《药剂学基础》包括溶出、扩散与释放、粉体学、固体分散系、药物制剂稳定性和药剂学计算；《药用高分子基础》主要介绍药用高分子材料的结构、理化性能和一些常见的药用高分子材料；《生物药剂学与药物动力学基础》讨论药物吸收原理、影响药物吸收的因素、药物代谢途径、药物动力学等内容，还涉及较多与药物动力学有关的数学知识。

本教材基本包含了药剂学所需的各种基础知识，作为《药剂学》的配套教材，二者联合使用可能效果更好。这里建议两种学习方法。如果时间充足，可先系统学习本教材，打下基础再学《药剂学》，一般不会有什么困难；如果时间紧迫，可先学《药剂学》，遇到不明之处需要了解一些基础知识时，再从本教材中寻找相应的内容。当然，除了应试之外，本教材可以作为一切自学《药剂学》人员的参考书。我们的希望是：有了本教材就不必再一本又一本地查找其他基础教科书了。

考虑到本教材的读者对象，我们在编写过程中比较注意采用通俗易懂的语言和简单明了的方式进行叙述，这也算是本教材的特点之一。

本教材均是由北京大学药学院药剂系的教员编写的，执笔人包括武凤兰、齐宪荣、吕万良、王学清、周田彦、孙华东、张大卫和张强。研究生袁泉和

奚静同学参与了部分校对工作。由于编者水平和经验所限，难免有缺点和错误，希望批评与指正。

编者

2000年12月

目 录

第一章 物理化学基础	(1)
第一节 溶解度	(1)
一、溶解度	(1)
二、影响溶解度的因素	(2)
第二节 表面现象与表面活性剂	(4)
一、表面现象	(4)
二、表面张力与表面自由能	(4)
三、铺展与润湿	(7)
四、毛细现象	(9)
五、物质的亚稳(或介安)状态	(10)
六、固体对气体的吸附作用	(11)
七、固体自溶液中的吸附	(13)
八、溶液表面的吸附现象	(15)
九、表面活性剂	(17)
第三节 相平衡	(21)
一、相平衡的基本概念	(22)
二、相律	(23)
三、水的相图	(24)
四、简单低共熔混合物的固液体系	(27)
五、部分互溶的双液体系	(31)
六、二组分体系气-液平衡	(33)
七、三组分体系的相平衡	(37)
第四节 胶体分散体系	(39)
一、概论	(39)
二、胶体的制备与净化	(40)
三、胶体体系的运动性质	(41)
四、胶体体系的光学性质	(44)
五、胶体体系的电学性质	(45)
六、胶体体系的稳定性	(47)
七、高分子溶液的形成和性质	(49)
八、高分子溶液的渗透压与唐南平衡	(51)
九、高分子溶液的粘度与流变性	(53)
十、凝胶	(55)
十一、乳状液的形成与性质	(57)

第二章 药剂学基础	(59)
第一节 溶出、扩散与释放	(59)
一、溶出	(59)
二、扩散	(60)
三、释放	(61)
第二节 粉体学	(64)
一、概述	(64)
二、粉体粒子的大小和分布	(65)
三、粒子形态和表面积及比表面积	(71)
四、粉体的密度及孔隙率	(74)
五、流动性	(77)
六、吸湿性	(79)
第三节 固体分散系	(81)
一、概述	(81)
二、载体的选择	(81)
三、固体分散系的制备	(82)
四、固体分散系的类型	(83)
五、固化分散系的研究方法	(84)
六、固体分散系的速释与缓释原理	(85)
七、固体分散系在药学中的应用	(86)
第四节 药物制剂的稳定性	(86)
一、影响稳定性的因素	(86)
二、化学动力学基础知识	(97)
三、药物晶型与制剂稳定性	(101)
四、微生物学稳定性	(103)
五、药物稳定性试验方法	(104)
六、固体制剂稳定性实验的特殊要求和特殊方法	(109)
第五节 药剂学计算基础	(110)
一、克当量	(110)
二、毫当量	(111)
三、溶液浓度的有关计算	(111)
四、缓冲溶液	(114)
五、稀溶液的依数性及在药剂学中的应用	(116)
第三章 药用高分子基础	(121)
第一节 高分子的定义、命名和分类	(121)
一、高分子的定义	(121)
二、高分子的命名	(121)
三、高分子的分类	(122)

第二节 高分子的结构	(123)
一、高分子的基本单元	(123)
二、高分子的分子结构	(123)
三、高分子的构象	(125)
四、高分子的聚集态结构	(125)
第三节 高分子化学	(126)
一、缩合聚合反应	(127)
二、加成聚合反应	(127)
三、聚合物的化学反应	(128)
第四节 高分子材料的物理化学性质	(129)
一、高分子溶液的理化性质	(129)
二、高分子材料的力学特性	(131)
三、高分子的相对分子质量及其分布	(132)
第五节 天然药用高分子材料	(134)
一、淀粉及其衍生物	(134)
二、纤维素及其衍生物	(135)
三、阿拉伯胶和明胶	(139)
第六节 合成高分子材料	(140)
一、丙烯酸类高分子材料	(140)
二、乙烯基类高分子材料	(142)
三、环氧乙烷类高分子材料	(143)
四、常见生物降解型高分子材料	(146)
五、硅氧烷类高分子材料	(147)
第七节 药用高分子包装材料	(148)
第四章 高等数学基础	(151)
第一节 微积分学基础	(151)
一、函数的极限概念	(151)
二、导数与微分	(152)
三、不定积分	(153)
四、定积分及其应用	(154)
第二节 统计学基础	(155)
一、概率与概率分布	(155)
二、统计矩及其应用	(160)
三、威布尔分布及其应用	(165)
四、试验设计的基本知识	(169)
五、平均值的差异显著性检验	(170)
六、率的差异显著性检验	(173)
七、方差分析法	(176)

八、相关与回归分析法	(181)
第五章 生物药剂学与药物动力学基础	(184)
第一节 药物的酸碱性和解离常数	(184)
第二节 药物的脂溶性	(185)
第三节 药物代谢反应的类型	(185)
一、氧化	(186)
二、还原	(187)
三、水解	(188)
四、结合	(189)
第四节 微积分在药物动力学中的应用	(190)
一、函数	(190)
二、极限	(191)
三、差商与微商(导数)	(192)
四、面积积分与梯形法则	(195)
五、最小二乘法及其应用	(198)
第五节 零级和一级速率过程	(199)
一、零级速率过程	(199)
二、一级速率过程	(200)
第六节 拉普拉斯变换	(201)
一、定义	(201)
二、性质	(202)
三、应用	(203)
第七节 米氏方程	(204)
参考文献	(207)

第一章 物理化学基础

第一节 溶解度

一、溶解度

当把固体物质放在水中时，其表面上的分子或离子，由于本身的振动，以及受到水分子的撞击和吸引，就逐渐脱离固体表面而进入水中，并逐渐扩散到水的各个部分而成为溶液，这个过程叫溶解（dissolution）。被溶解了的分子或离子，在溶液中不停地运动着，当它们与未溶固体表面碰撞时，又可重新被吸引到固体表面上来，这个过程叫结晶（crystallization）。当溶解开始时，溶解速度很大，结晶速度很小；随着溶解的进行，溶液中的溶质质点浓度不断增加，结晶速度也就由零逐渐变大，而溶解速度则由大逐渐变小，最后两者速度达到相等。

未溶解的溶质 $\xrightleftharpoons[\text{结晶}]{\text{溶解}}$ 溶液中的溶质（分子或离子）

溶解与结晶处于动态平衡状态，表面上看来溶质不再继续溶解，此时的溶液称为饱和溶液。饱和溶液中所含溶质的量，就是该溶质在该温度下的溶解度。通常溶解度是指在一定温度下，100g 溶剂在形成饱和溶液时，所溶溶质的克数。在一定温度下，每种溶质在某一溶剂中都有一定的溶解度。它强烈依赖于溶质和溶剂的本性以及温度，而压力对固体和液体溶质的溶解度的影响却很小。

不同固体物质的溶解度彼此可以相差很大。如 25℃ 时在 100g 水中，可以溶解 257g AgNO_3 ，但是只能溶解 3×10^{-20} g HgS 。许多无机盐类可以很好地溶解在水中，但不能溶解在苯中。相反，萘和其他许多碳氢化合物可以很好地溶于苯中，却不溶于水。

溶解度的表示方法，在药剂学中有几种。中国药典中是以每 1g 药物在多少毫升溶剂中溶解来表示。例如硼酸 1g 能在水 18ml，乙醇 18ml 和甘油 4ml 中溶解。除此之外，溶解度也可用所有表示溶液浓度的方法表示。例如百分比浓度、体积摩尔浓度等。当某些药物其溶解度不十分确切时，药典中用近似溶解度的术语表示，即：

极易溶解（very soluble）：指溶质 1g（ml）能在溶剂不到 1ml 中溶解。

易溶（readily soluble, freely soluble）：指溶质 1g（ml）能在溶剂 1～不到 10ml 中溶解。

溶解（soluble）：指溶质 1g（ml）能在溶剂 10～不到 30ml 中溶解。

略溶（sparingly soluble）：指溶质 1g（ml）能在溶剂 30～不到 100ml 中溶解。

微溶（slightly soluble）：指溶质 1g（ml）能在溶剂 100～不到 1000ml 中溶解。

极微溶（very slightly soluble）：指溶质 1g（ml）能在溶剂 1000～不到 10000ml 中溶

解。

几乎不溶 (practically insoluble): 指溶质 1g (ml) 在溶剂 10000ml 中不能完全溶解。

各种物质的溶解度差别很大。一般把室温时 (通常指 $18\sim 25^{\circ}\text{C}$)，溶解度在 10g 以上的物质，称为“易溶”物质； $1\sim 10\text{g}$ 之间的称为可溶物质； $0.1\sim 1\text{g}$ 之间的称“微溶”物质； 0.1g 以下的称“难溶”物质。绝对不溶的物质是没有的。

二、影响溶解度的因素

影响溶解度的因素很多，根据实验证明，物质在其结构相似的溶剂中较易溶解。例如，萘 (C_{10}H_8) 在汽油中的溶解度很大，在乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 中还可以溶解一些，在水中就不溶解了。因为萘是碳氢化合物，汽油是碳氢化合物组成的混合物，乙醇是碳氢基上加一个—OH基，至于水 (H_2O) 则和碳氢化合物毫无相似之处了。另一方面，含有一—OH的化合物，例如硼酸 ($\text{B}(\text{OH})_3$) 在乙醇和水中都能溶解，但不溶于汽油。实际上汽油、乙醇和水这三种溶剂之间也显示着同样的关系：汽油和水都能溶解乙醇 (无限互溶)，但汽油和水的相互溶解度就非常小了。概括起来说，极性物质 (各种盐类) 可以很好地溶解于极性溶剂里，水是极性溶剂，所以多数盐类能溶于水中，而在有机溶剂如苯、氯仿等非极性溶剂中溶解甚少。相反，非极性物质 (如碘 (I_2)、碳氢化合物) 则可以很好地溶于非极性溶剂，而难溶于极性溶剂中。上述的溶解规律称为“相似相溶原则”，它可解释一部分事实，但不是一个全面的或普遍适用的溶解度定律。到目前为止，还没有找到这样的定律。

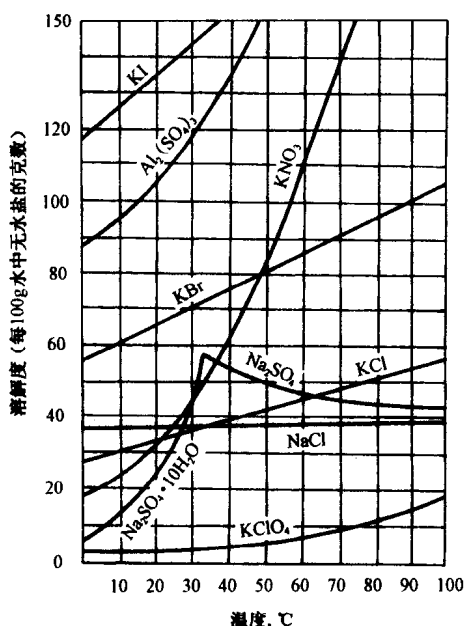


图 1-1 溶解度曲线

根据溶解度曲线，可以进行下列计算：

(1) 计算在某一温度下，配制一定量的某物质的饱和溶液所需溶质的质量。

影响溶解度大小的因素中，除了溶质和溶剂的本性以外，温度是很重要的因素。以溶解度为纵坐标，以温度为横坐标，所作出的溶解度随温度变化的曲线叫溶解度曲线 (solubility curve)，如图 1-1。

由图中看出，大多数盐类的溶解度随温度的升高而增加，但是增加的程度各不相同，也有少数盐类的溶解度是随温度的升高而降低的。也有少数盐类的溶解度曲线有折点存在。如硫酸钠，实际上由两条曲线组成， 32.4°C 以前是十水硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 的溶解度曲线，溶解度随温度升高而增加，到 32.4°C 时， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 失水为无水硫酸钠 (Na_2SO_4)，而无水硫酸钠的溶解度随温度升高而降低。

所以，我们应有下列概念：①同一溶质在不同温度下溶解度不同；②温度对不同物质的溶解度的影响不同。

例：在 20℃ 时，配制 500g 饱和食盐水，需食盐多少克？

解：从溶解度曲线上查出，20℃ 时 NaCl 的溶解度是 36g，设 x 为所需 NaCl 的克数，则 $(100 + 36) : 36 = 500 : x$

$$x = \frac{500 \times 36}{100 + 36} = 132.4\text{g}$$

故配制 500g 饱和食盐水，需要 NaCl 132.4g 和水 367.6g。

例：在 20℃ 时，用 500g 水配制饱和食盐水，需食盐多少克？

解：设 x 为所需 NaCl 的克数，则

$$\begin{aligned} 100 : 36 &= 500 : x \\ x &= \frac{500 \times 36}{100} = 180\text{g} \end{aligned}$$

故用水 500g 配制饱和食盐水，需食盐 180g。

(2) 根据温度的改变，计算从一定量的饱和溶液中析出的溶质的量。

例：在 70℃ 时有 500g KNO_3 饱和溶液，把温度下降到 20℃ 时，能有多少克 KNO_3 从溶液中析出？

解：从溶解度曲线上查出 KNO_3 70℃ 时溶解度为 140g，20℃ 时溶解度为 31.6g，设从 70℃ 降到 20℃，500g KNO_3 饱和溶液析出的 KNO_3 为 x g。

则 $240 : 500 = (140 - 31.6) : x$

则 $x = 225.8\text{g}$

故从 70℃ 降到 20℃ 时，500g KNO_3 饱和溶液中会析出 KNO_3 结晶 225.8g。

液体相互间的溶解度也是随温度的增加而加大。气体在液体中的溶解度随着温度的升高而减少，而随着其分压的增加而增大。例如在 0℃ 时， CO_2 的压力为 1 大气压（1 大气压 = 101.3kPa）时，100ml 水中能溶解该气体 0.335g，压力为 2 个大气压时，则可溶解 0.670g。由此得出一个结论：在一定温度下，一定体积的液体中，所溶解气体的重量和该气体的分压成正比，这就是亨利定律（Henry's law）。严格地讲，亨利定律只适用于溶解度小，且不和溶剂相互作用的气体。例如 HCl 气体溶在水中，水中存在 H^+ 和 Cl^- ，而在空气中含 HCl 分子，就不能应用亨利定律。

气体在液体中的溶解度是指在密闭容器中溶解在液体中的气体分子和液面上的气体分子保持平衡。在平衡状态时，气体在液体中的浓度就是气体的溶解度。通常用 1 体积液体中能所溶解气体的体积来表示。表 1-1 为一些气体在水中的溶解度。

表 1-1 一些气体在水中的溶解度

温度	氧气	氢气	氮气	二氧化碳	氯化氢	氨
0℃	0.0489	0.0215	0.0235	1.713	507	1176
20℃	0.0310	0.0182	0.0155	0.878	442	702
25℃	0.0283	0.0175	0.0143	0.759	—	586 (28℃)

当气体的溶解度以体积表示时，则有不因压力而改变的优点。但是必须注意，虽然溶解氢气的体积相同，但是氢气的重量必定加倍。若气体的溶解度以重量表示，则符合亨利定律。例如，在 20℃ 及氢气为 1 个大气压时，1000g 水中可溶解氢气 0.00160g，在氢气

为 2 个大气压时, 则可溶解氢气 $2 \times 0.00160\text{g}$ 。

第二节 表面现象与表面活性剂

在自然界中任何物质的表面层分子与内部分子均处于不同的状态, 由此而引起各种表面现象, 如毛细管现象, 固体对气体、液体的吸附, 液体对固体表面的铺展与润湿, 液体表面的吸附现象等。研究表面现象的产生以及各种表面现象的规律对于指导科研与生产是十分必要的。

一、表面现象

在相互接触的两相之间总是存在着相界面, 而界面的类型取决于两相物质的聚集状态, 如一般分为: 液-气、液-液、固-液、固-气、固-固五种界面类型。表面与界面的区别是: 表面是指物体与真空或本身的蒸气相接触的面, 而物体的表面与非本身物体的另一个相的表面接触时称其为界面。本章所讨论的内容主要是界面上的现象, 但习惯上通称为表面现象。

表面现象是自然界中普遍存在的, 例如: 水滴、汞滴会自动呈球形, 棉花不易被润湿而脱脂棉却易被水润湿, 活性炭能使糖汁脱色等都属于表面现象。

在药物的生产与研制过程中, 例如乳剂、混悬剂、气雾剂、质脂体、微球、毫微球等在生产过程中所出现的粒子大小、表面带电、吸附、聚结等均属于表面现象问题, 又如药物在提取精制过程中经常出现过热、过冷、吸附、解吸、发泡、消泡、胶态的形成与破坏等各种表面现象。因此掌握表面现象的基本概念、表面现象产生的原因与规律可避免其对生产、实验带来的不利因素, 同时也可利用表面现象的基本规律指导生产实践。

二、表面张力与表面自由能

(一) 表面积

许多表面现象往往发生在高度分散的体系之中, 如微粉化的固体粒子产生聚集或带电致使其流动性差, 由此可见表面积是研究表面现象的一个很重要的因素。

对于一定量的物质, 表面积大说明其分散程度大。通常用比表面积 A_s (或 A_w) 表示物质的分散程度。其定义为单位体积或单位重量的物质所具有的表面积, 其表示式为:

$$A_s = \frac{A}{V} \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad \text{或} \quad A_w = \frac{A}{W} \text{ (m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

式中 A 表示体积为 V 的物质所具有的表面积, 或重量为 W 的物质所具有的表面积。

例如将一个体积为 10^{-6}m^3 (1cm^3) 的立方体分割为边长为 10^{-9}m 的小立方体时其表面积增加 1000 万倍, 表 1-2 列出了随分割程度的增加, 其比表面的变化情况。

由此可见, 对于一定量的物质, 颗粒愈小其总表面积与比表面积就愈大, 体系的分散度就愈大。具有高分散度的体系表面现象才能达到可以察觉的程度。在胶体体系中, 粒子大小约在 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间, 因此它具有很大的表面积, 表现出明显的表面效应。在药物制剂学中对于难溶性药物可将其微粉化(至 μm 级)增加药物的分散度以提高药物的溶出性能。

表 1-2 1cm^3 的立方体分散为小立方体时比表面的变化

立方体边长 l , m	微粒数	微粒的总表面积 A , m^2	比表面 A_S , m^{-1}
10^{-2}	1	6×10^{-4}	6×10^2
10^{-3}	10^3	6×10^{-3}	6×10^3
10^{-4}	10^6	6×10^{-2}	6×10^4
10^{-5}	10^9	6×10^{-1}	6×10^5
10^{-6}	10^{12}	6×10^0	6×10^6
10^{-7}	10^{15}	6×10^1	6×10^7
10^{-8}	10^{18}	6×10^2	6×10^8
10^{-9}	10^{21}	6×10^3	6×10^9

(二) 表面能与比表面能

处于任何两相界面上的分子与(相)内部分子所处环境是不相同的,如气-液相界面,见图 1-2。图 1-2 说明液体内部和表面层分子受到不同分子间作用力,液体内部的分子,四周分子对它的作用力是等同的,其所受合力为零,所以分子在液体内部运动无需做功。处于表面层的分子则不同,表面层分子受到来自液体内部分子与气体分子不相等的两种作用力的作用,其合力指向液体内部,所以欲将液体内部分子移向表面层就必须对其做功,从而克服指向液体的力。对于一定量的液体,处于表面层的分子越多,体系的能量就越高。增加液体表面积必然会增加处于表面的分子数,体系的能量也会相应增加。此部分能量增量来自外界对体系所做的有用功,称其为表面自由能。而比表面自由能即单位面积液体表面的分子比其处于液体内部时高出的自由能值。

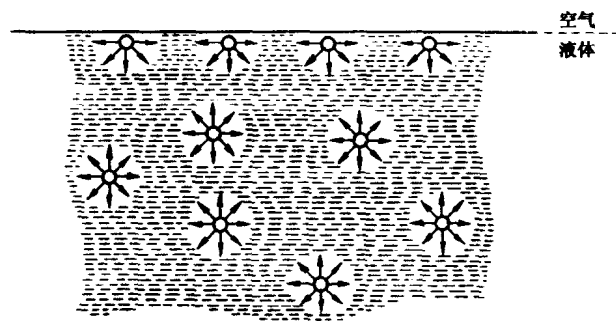


图 1-2 分子在液体表面和内部受力示意图

(三) 表面张力

对于比表面自由能可以从另一个角度来解释。液体表面存在着的收缩倾向,犹如在表面上有一张紧绷的薄膜,在这张薄膜上存在着使薄膜缩小的紧缩张力,即表面张力。如图 1-3 所示。

在一定条件下,将金属框蘸上肥皂液,然后再缓慢地将金属框在力 F 的作用下移动距离 Δx ,此力 F 用以对抗肥皂膜的表面张力 σ ,使肥皂膜的表面积增加 A 。因为金

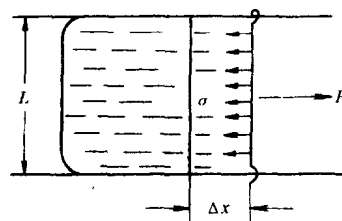


图 1-3 作表面功示意图

属框的两面均具有表面, 所以共增加面积为: $A = 2L\Delta x$

在此过程中环境对液体所作的表面功为: $-W_{\text{可}} = F \cdot \Delta x$

该能量储于液膜表面, 成为表面自由能, 即:

$$-W_{\text{可}} = F \cdot \Delta x = \sigma A = \sigma \cdot 2L\Delta x$$

所以
$$\sigma = \frac{F}{2L} = \frac{\text{力}}{\text{总长度}} \quad (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

表面张力 σ 是指在液体表面上垂直作用于单位长度线段上的表面紧缩力。对于液体的平面来说, 表面张力的方向总是与液面平行的; 而对于弯曲液面, 表面张力的方向总是切于液面而垂直作用于分界边缘上。

一种物质的比表面自由能与表面张力在数值上相等, 但物理意义却不相同。

(四) 影响表面张力的因素

表面张力是物质的一种物理性质的体现, 其值与物质种类, 共存相物质的性质以及温度等因素有关。

1. 物质种类 表面张力与物质的本性有关, 它是分子间相互作用的结果。不同物质, 其分子间相互作用力不同, 分子间作用力愈大则相应的表面张力也愈大。一般说来, 极性液体如水有较高的表面张力, 而非极性液体的表面张力则小得多。纯液体的表面张力通常是指液体与饱和了本身蒸气的空气接触时而表现出的表面张力。表 1-3 给出了某些物质(液态)的表面张力。

表 1-3 某些液体的表面能及界面能 (20℃)

液体/空气	表面能, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	液体/水	界面能, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
水	72.75×10^{-3}	苯	35.0×10^{-3}
苯	28.88×10^{-3}	四氯化碳	45.0×10^{-3}
乙醇	22.27×10^{-3}	橄榄油	22.8×10^{-3}
乙二醇	46.0×10^{-3}	液体石蜡	53.1×10^{-3}
甘油	63.0×10^{-3}	乙醚	9.7×10^{-3}
液体石蜡	33.1×10^{-3}	汞	375×10^{-3}
棉子油	35.4×10^{-3}		
橄榄油	35.8×10^{-3}		
蓖麻油	39.8×10^{-3}		
汞	484×10^{-3}		

2. 共存相性质 物质的表面张力与它所接触的另一相性质有关, 这是因为物质和不同性质的其他物质接触时, 表面层分子所处的力场显著不同, 所以表面张力差别较大。表 1-4 给出了 20℃ 时水与不同的液体相接触时的表面张力(实为界面张力)的数据, 表中 σ_A 表示纯水的表面张力; σ_B 表示其他纯液体的表面张力; σ_{AB} 为两相接触时的相界面的表面(界面)张力。

表 1-4 20℃ 时水和不同液体相接触时的界面张力

A	B	$\sigma_A \times 10^3, \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma_B \times 10^3, \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma_{AB} \times 10^3, \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
水	苯	72.75	28.9	35.0
水	四氯化碳	72.75	26.8	45.0
水	正辛烷	72.75	21.8	50.8
水	正己烷	72.75	18.4	51.1
水	汞	72.75	484.0	375.0
水	辛醇	72.75	27.5	8.5
水	乙醚	72.75	17.0	10.7
水	二硫化碳	72.75	31.4	48.4

3. 温度 物质的表面张力因温度不同而不同, 温度升高分子热运动动能增加, 分子间距离增大, 分子间引力减弱。所以温度升高时大多数物质的表面张力是降低的, 如表 1-5 所示。物质的表面张力与温度间的关系在相当大的温度范围内是呈线性关系的, 但有少数金属及其合金并不符合此规律。

表 1-5 不同温度下液体的表面张力 ($\times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)

液体	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
水	75.64	72.75	69.56	66.18	62.61	58.85
乙醇	24.05	22.27	20.60	19.0	—	—
甲醇	24.5	22.6	20.9	—	—	15.7
四氯化碳	—	26.8	24.3	21.9	—	—
丙酮	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	—
甲苯	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
苯	31.6	28.9	26.3	23.7	21.3	—

液体表面张力的测定方法有毛细管上升法、最大泡压法、滴重法等。

三、铺展与润湿

(一) 液体的铺展和铺展系数

一滴液体能在另一种不相溶的液体表面上自动形成一层薄膜的现象称为铺展。如一滴油落在水面上究竟是形成球状还是成为薄膜这是一个铺展问题。一种液体在另一种不相溶的液体表面上是否能铺展取决于两种液体的表面张力, 以及两种液体相互接触时所产生的界面的界面张力, 可用铺展系数 S 表示液体铺展的趋势, 其表示式为:

$$S = \sigma_{\text{水}} - \sigma_{\text{油}} - \sigma_{\text{油/水}}$$

当 $S > 0$ 时, 说明油在水面上能够铺展, 当 $S < 0$ 时表示油在水面上不能铺展。式中的 $\sigma_{\text{水}}$ 、 $\sigma_{\text{油}}$ 、 $\sigma_{\text{油/水}}$ 均可查表得到, 也可以通过实验测定。

例: 已知 20℃ 时二硫化碳的表面张力 $\sigma = 31.4 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的表面张力 $\sigma = 72.75 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 而两者的界面张力 $\sigma = 48.4 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 判断 CS_2 能否在水面上