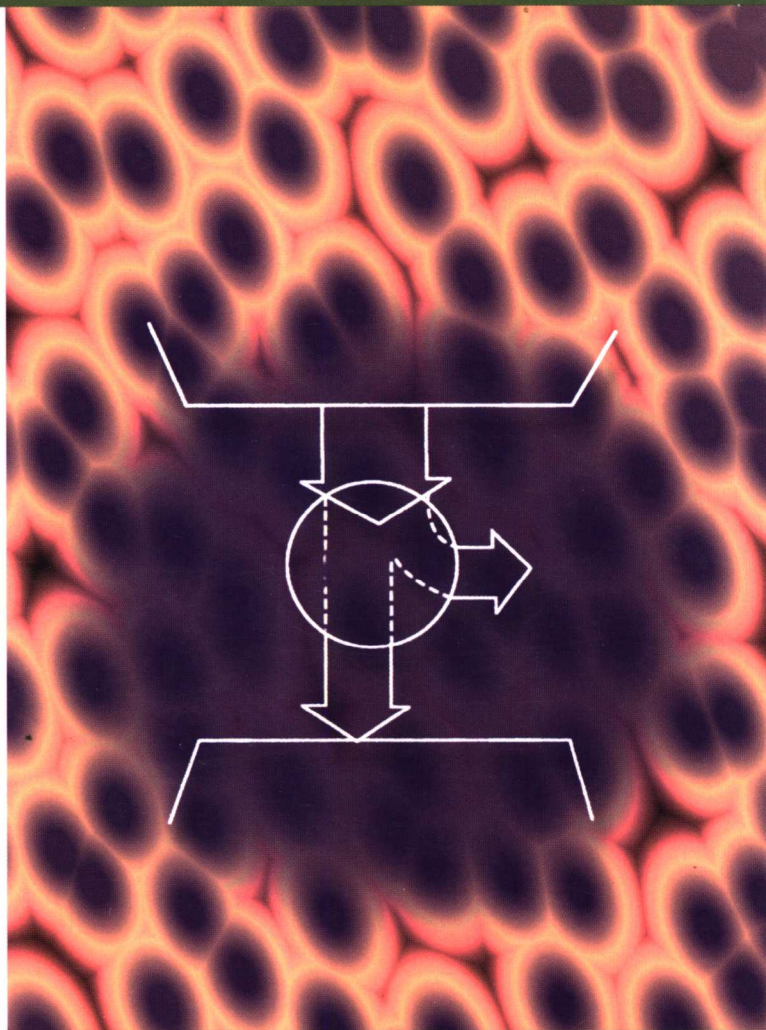


21世纪高等院校教材

国家工科基地教材·化学教程系列

物理化学教程

周 鲁 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材
国家工科基地教材·化学教程系列

物理化学教程

周 鲁 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是国家工科基地教材·化学教程系列之一。

本书是参照国家教育部工科物理化学课程教学基本要求编写的一本面向 21 世纪的教改教材。全书共分 8 章,包括:热力学基础、多组分系统热力学、化学反应热力学、化学反应动力学、相变热力学、电化学、表面化学、胶体化学等。本书注重基础和应用,系统阐述了物理化学的基本概念和基本理论,并在相关章节介绍了物理化学理论与工程技术问题相结合的内容。

本书适合作为高等院校化工类各专业本科生教材,也可供广大化学、化工科研和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学教程/周鲁主编. —北京:科学出版社,2002

(国家工科基地教材·化学教程系列)

ISBN 7-03-010862-0

I. 物… II. 周… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 068839 号

责任编辑:杨 震 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:安春生 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东皇城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 12 月第 一 版 开本:BS(720×1000)

2002 年 12 月第一次印刷 印张:21

印数:1—8 000 字数:406 000

定价:26.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

序

在化工类各专业本科教学计划中的物理化学,是一门极为重要的课程,它是所有其他化学课程共同的基础,一方面使得学生能够从理论的高度来认识精彩纷呈的种种化学现象的本质,同时又学会如何通过对为数不多的物理量的实验测量,得以定量或半定量地了解某些过程,从而为对其中的步骤或整个过程实现有效的调控提供了可能。也正是因为如此,它在化工类专业教学计划中起着独特的承上启下的作用。

物理化学虽然是一门理论性很强的学科,但是它也是一门实验性学科。对于化工类学生来说,更是一门紧密联系实际课程。因此,编写一本更加适合化工类各专业学生学习之用的物理化学教材,应当认为是有意义的。

根据四川大学工科化学教学改革方案,四川大学化工学院物理化学教研室的老师们,在认真总结了以往教学经验,又对国内外现行物理化学教材做了系统的调研的基础上,由周鲁教授担任主编,合作编写了《物理化学教程》一书。虽然整体上看来和其他物理化学教材大致相同,但是在概念的引出和公式的推导等方面,都可以感受到作者对物理化学所特有的领会和理解。我想,这是一本大学教材的质量所在。其次,作者通过收集物理化学方面的研究课题和成果,或用作阐述某些重要概念时的实例,或通过加工变换成为有助于复习之用的习题。这是这本教材的另一重要特色,也是有别于其他传统教材之处,值得一提。

物理化学教材的内容取舍,应当尽可能和学科的发展同步。作为 21 世纪的教材更应当在这个方面进行研究和探讨,并有所作为。这本教材在这方面已经有所体现,也许一时考虑得还不够成熟,和经过千锤百炼的经典物理化学教材体系的融合可能还需要待以时日,但是这是物理化学教学改革的方向,却是肯定无疑的。

十分感谢科学出版社对我的信任,使我有幸成为书稿的最早读者之一,并且有机会和周鲁教授就物理化学的发展和教学改革进行过探讨,受益匪浅。我衷心希望这本教材能够尽快地和广大读者见面,而且期盼着能够尽早地读到更有特色的新版《物理化学教程》。

清华大学化学系

宋心琦

2002 年冬于清华园

前 言

物理化学是化学学科的一个重要分支,也是化工类各专业本科生一门重要的主干基础课程,它对于学生科学思维、综合素质的培养和提高起着至关重要的作用。

根据四川大学工科化学教学改革方案,按照国家教育部关于工科物理化学教学的基本要求,参照国内外现行的有代表性的物理化学教材,四川大学化工学院物理化学教研室在使用多年的教学讲义和教学实践的基础上,编写了本书,并力图在教材结构的重新构造,教学内容的推陈出新以及理论与实际的结合等方面有所创新。

根据四川大学工科化学教学改革方案,并综合考虑前修课程和后继课程的内容和要求,本书内容共分为8章,包括热力学基础、多组分系统热力学、化学反应热力学、化学反应动力学、相变热力学、电化学、表面化学、胶体化学等,每章配有习题,全书最后附有参考文献和附录,并将配套出版《物理化学教程习题精解》。

本书是四川大学化工学院物理化学教研室全体同志共同努力的结果。本书第一至四章由周鲁编写,第五章由唐星烁、周鲁编写,第六、七章由肖顺清编写,第八章由谈宁馨编写,附录由高翔编写,唐星烁为全书文稿和图表的订正做了许多工作。

本书在编写过程中,得到了四川大学校领导以及教务处、化工学院和国家工科化学基地领导的支持和鼓励。本书承蒙清华大学宋心琦教授审阅,并提出了宝贵的修改意见和建议。化工学院物理化学教研室的其他同志也对本书提出许多宝贵意见,在此付梓出版之际,谨向他们表示衷心的感谢!

由于编者水平所限,书中难免有疏漏和不当之处,恳请读者批评指正。

周 鲁

2002年5月于四川大学

目 录

第一章 热力学基础	(1)
§ 1-1 基本概念	(1)
1. 系统与环境	(1)
2. 性质与状态	(2)
3. 过程与途径	(2)
4. 热力学平衡态	(3)
5. 热和功	(4)
§ 1-2 热力学第一定律	(5)
1. 热力学第一定律	(5)
2. 热力学第一定律的数学表达式	(6)
3. 焓	(6)
4. 理想气体的热力学能和焓	(6)
§ 1-3 定容热和定压热	(8)
1. 定容热	(8)
2. 定压热	(9)
3. C_p 与 C_V 的关系	(10)
§ 1-4 等温功和绝热功	(12)
1. 可逆过程	(12)
2. 等温功	(12)
3. 绝热功	(14)
§ 1-5 热力学第二定律	(17)
1. 卡诺循环	(17)
2. 自发过程	(20)
3. 热力学第二定律	(21)
4. 卡诺定理	(22)
§ 1-6 熵和熵增原理	(24)
1. 熵的导出	(24)
2. 克劳修斯不等式	(25)
3. 熵增原理	(26)
4. 熵变的计算	(26)

§ 1-7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(29)
1. 熵判据	(29)
2. 亥姆霍兹函数	(30)
3. 吉布斯函数	(31)
4. ΔA 和 ΔG 的计算	(32)
§ 1-8 热力学函数关系	(34)
1. 热力学基本方程	(34)
2. 麦克斯韦关系式	(35)
3. 一些重要的关系式	(36)
习题	(38)
第二章 多组分系统热力学	(41)
§ 2-1 偏摩尔量与化学势	(41)
1. 偏摩尔量	(41)
2. 化学势	(44)
§ 2-2 多组分系统组成的表示与物质的标准态	(46)
1. 物质 B 的摩尔分数	(47)
2. 物质 B 的质量分数	(47)
3. 物质 B 的物质的量浓度	(47)
4. 物质 B 的质量摩尔浓度	(47)
5. 物质的标准态	(48)
§ 2-3 理想气体和非理想气体的化学势	(49)
1. 理想气体的化学势	(49)
2. 非理想气体的化学势	(49)
§ 2-4 拉乌尔定律和亨利定律	(54)
1. 拉乌尔定律	(54)
2. 稀溶液的依数性	(55)
3. 亨利定律	(59)
§ 2-5 理想溶液和理想稀溶液的化学势	(61)
1. 理想溶液中各组分的化学势	(61)
2. 理想溶液的混合性质	(62)
3. 理想稀溶液中各组分的化学势	(64)
§ 2-6 非理想溶液和非理想稀溶液的化学势	(67)
1. 非理想溶液中各组分的化学势	(67)
2. 非理想溶液的混合性质	(68)
3. 非理想稀溶液中各组分的化学势	(69)

习题	(72)
第三章 化学反应热力学	(75)
§ 3-1 化学反应的焓变	(75)
1. 反应进度	(75)
2. 标准摩尔反应焓变	(77)
3. 标准摩尔生成焓	(77)
4. 标准摩尔燃烧焓	(79)
§ 3-2 化学反应的熵变	(80)
1. 热力学第三定律	(80)
2. 物质的规定熵和标准摩尔熵	(81)
3. 标准摩尔反应熵变	(82)
§ 3-3 反应焓变和反应熵变与温度的关系	(82)
1. 反应焓变与温度的关系	(83)
2. 反应熵变与温度的关系	(84)
§ 3-4 等容反应和绝热反应	(85)
1. 等容反应	(85)
2. 绝热反应	(87)
§ 3-5 化学平衡	(89)
1. 化学反应的方向和平衡条件	(89)
2. 化学反应的等温方程	(90)
§ 3-6 标准平衡常数	(91)
1. 标准平衡常数的定义	(91)
2. 标准平衡常数的计算	(92)
3. 平衡转化率的计算	(94)
4. 分解压力的计算	(94)
§ 3-7 影响化学平衡的因素	(95)
1. 温度对化学平衡的影响	(95)
2. 压力对化学平衡的影响	(97)
3. 惰性气体对化学平衡的影响	(98)
§ 3-8 同时平衡和反应耦合	(99)
1. 同时平衡	(99)
2. 反应耦合	(101)
习题	(102)
第四章 化学反应动力学	(107)
§ 4-1 化学反应的速率和机理	(107)

1. 反应速率的定义	(107)
2. 反应速率的实验测定	(109)
3. 化学反应的机理	(110)
4. 链反应机理	(111)
§4-2 基元反应的速率方程	(113)
1. 质量作用定律	(113)
2. 单分子反应	(114)
3. 双分子反应	(116)
4. 三分子反应	(118)
§4-3 温度对反应速率的影响	(120)
1. 阿伦尼乌斯公式	(120)
2. 活化能	(122)
3. 简单碰撞理论	(124)
§4-4 复杂反应的速率方程	(127)
1. 对峙反应	(127)
2. 平行反应	(131)
3. 连串反应	(133)
§4-5 复杂反应的近似处理方法	(134)
1. 建立复杂反应速率方程组的方法	(134)
2. 控制步骤法	(136)
3. 稳态近似法	(136)
4. 平衡近似法	(137)
§4-6 表观速率方程的参数确定	(137)
1. 表观速率方程	(137)
2. 微分法	(140)
3. 积分法	(142)
4. 半衰期法	(145)
习题	(146)
第五章 相变热力学	(152)
§5-1 相变焓和相变熵	(153)
1. 相变焓	(153)
2. 相变焓与温度的关系	(154)
3. 可逆相变过程的相变焓	(155)
4. 不可逆相变过程的相变焓	(156)
5. 相变过程自发性判据	(157)

§ 5-2 相律	(160)
1. 基本概念及定义	(160)
2. 相律的推导	(161)
3. 几点说明	(162)
§ 5-3 单组分系统相平衡	(163)
1. 克拉佩龙方程	(164)
2. 克拉佩龙-克劳修斯方程	(166)
3. 单组分系统相图	(167)
4. 超临界流体萃取	(171)
§ 5-4 两组分系统相平衡热力学方程	(172)
1. 两组分系统两相平衡热力学方程	(173)
2. 两组分系统气液平衡热力学	(175)
3. 两组分系统固液平衡热力学	(176)
§ 5-5 两组分系统的气液平衡相图	(177)
1. 液相完全互溶的气液平衡相图	(178)
2. 液相部分互溶的气液平衡相图	(182)
3. 液相完全不互溶的气液平衡相图	(185)
§ 5-6 两组分系统的固液平衡相图	(186)
1. 固相完全不互溶的固液平衡相图	(186)
2. 固相部分互溶的固液平衡相图	(188)
3. 固相完全互溶的固液平衡相图	(190)
4. 生成化合物的两组分凝聚系统相图	(191)
习题	(194)
第六章 电化学	(201)
§ 6-1 电解质溶液	(201)
1. 电解质溶液的导电机理	(201)
2. 法拉第定律	(202)
3. 电解质溶液的导电性质	(203)
§ 6-2 电解质溶液的热力学性质	(212)
1. 电解质溶液的活度和活度系数	(212)
2. 电解质离子的平均活度系数的实验测定	(214)
3. 电解质离子的平均活度系数与浓度的关系	(214)
4. 德拜-休克尔理论	(215)
5. 半经验公式	(217)
§ 6-3 电化学系统	(218)

1. 电化学系统	(218)
2. 可逆电池与可逆电极	(218)
3. 可逆电池热力学	(219)
4. 电池电动势产生的机理	(221)
§ 6-4 电极电势	(222)
1. 电极电势的定义	(222)
2. 电池电动势的计算	(225)
3. 电极的分类	(226)
§ 6-5 浓差电池和液体接界电势	(230)
1. 浓差电池	(230)
2. 液体接界电势	(231)
§ 6-6 不可逆电极过程	(232)
1. 分解电压	(232)
2. 极化作用与超电势	(233)
3. 电极过程动力学	(235)
4. 电极反应的竞争	(238)
§ 6-7 电化学的应用	(240)
1. 腐蚀与防护	(240)
2. 膜电势与离子选择电极	(242)
3. 化学电源	(243)
习题	(245)
第七章 表面化学	(250)
§ 7-1 表面吉布斯函数和表面张力	(250)
1. 比表面和表面功	(250)
2. 含表面的热力学基本方程	(251)
3. 影响表面张力的因素	(252)
§ 7-2 液体的表面性质	(253)
1. 弯曲液面的附加压力	(253)
2. 弯曲液面的饱和蒸气压	(255)
3. 润湿现象	(256)
4. 毛细现象	(258)
5. 溶液的表面吸附	(258)
§ 7-3 亚稳态和新相的生成	(260)
1. 亚稳态	(260)
2. 新相生成热力学	(262)

3. 新相生成动力学	(263)
§ 7-4 固体的表面性质	(263)
1. 固体的表面吸附	(263)
2. 气-固相催化反应	(266)
§ 7-5 膜化学	(271)
1. 单分子膜的形成	(271)
2. 单分子膜状态方程	(272)
3. 单分子膜的应用	(273)
4. LB 膜	(273)
习题	(273)
第八章 胶体化学	(276)
§ 8-1 概述	(276)
1. 分散系统	(276)
2. 胶体分散系统	(277)
3. 粗分散系统	(277)
§ 8-2 溶胶的性质	(278)
1. 溶胶的光学性质	(278)
2. 溶胶的动力学性质	(279)
3. 溶胶的电学性质	(283)
4. 溶胶的流变性质	(286)
§ 8-3 溶胶的稳定、制备和破坏	(287)
1. 溶胶的稳定机制	(287)
2. 溶胶的制备	(289)
3. 溶胶的破坏	(290)
§ 8-4 高分子化合物溶液	(292)
1. 高分子化合物的相对分子质量	(293)
2. 高分子溶液的黏度	(294)
3. 高分子溶液的渗透压和唐南平衡	(295)
4. 盐析作用和胶凝作用	(297)
§ 8-5 粗分散系统	(299)
1. 乳状液	(299)
2. 泡沫	(300)
3. 悬浮液	(301)
§ 8-6 气溶胶	(301)
1. 概述	(301)

2. 气溶胶的分类及性质	(302)
§ 8-7 纳米科技与胶体化学	(304)
1. 纳米科技与纳米材料	(304)
2. 纳米材料与胶体化学	(305)
习题	(307)
参考文献	(309)
附录	(310)
一、一些物质的物理和化学基本常数	(310)
二、元素的相对原子质量表	(310)
三、某些物质定压摩尔热容	(312)
四、某些物质的临界参数	(315)
五、某些物质的范德华常数(气态)	(317)
六、某些有机化合物的标准燃烧焓(298K)	(318)
七、某些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数、标准熵及热容	(319)

第一章 热力学基础

在众多的自然现象中,热现象是最基本的一类。它显示出物体的宏观物理性质的变化与温度有关的特征。例如,物体的热胀冷缩、物态的转化、热处理过程中材料性能的变化等,无一不与温度的变化密切相关。

热力学是研究热现象的宏观理论。人们通过对自然界大量热现象的长期观察、实验和总结,归纳和概括出了许多唯象的宏观规律,其中最基本的是三条定律:热力学第一定律、第二定律和第三定律。热力学理论就是以这三条定律为基础,应用数学方法,通过逻辑演绎,研究各种热现象的规律及物质系统的热力学性质的理论。由于热力学方法不需要任何假设,它的出发点是客观的实验事实,所以它的结论是普遍的和可靠的,是适合一切物质系统的,这是热力学理论的一个重要特征。然而热力学理论没有考虑物质的微观结构,对热现象只是宏观的、唯象的描述,这就决定了它的局限性:只能建立热力学量之间的关系,不能给出关于物质系统的具体知识,不能对物质系统的宏观性质给予本质的说明,也不能解释与微观运动密切相关的宏观性质的涨落现象。

热力学的理论,在实践中已经获得了十分广泛的应用。它曾有力地推动过工业革命,在近代发展起来的许多学科与生产技术领域都会涉及到热力学的基本理论。例如,热力学理论提供了提高热机效率的途径,也为预测化学反应的可能性提供了理论依据。所以,热力学既是一门理论性很强的物理学分支学科,又是一门与实际应用关系极为密切的基础学科。

尽管热力学已形成了独立而完整的理论体系,并且在广泛的领域里得到应用,但是无论从理论的还是应用的角度来看,其发展前景仍很广阔,一些重大的理论课题亟待解决,一些新的领域需要不断探索,尽管每前进一步都将是十分艰难的。然而可以肯定地讲,热力学理论研究上的突破还会不断出现,实际应用的领域也会进一步扩大。

§ 1-1 基本概念

1. 系统与环境

热力学把所研究的对象称为系统,把与系统密切相关的其余部分称为环境。系统与环境之间可以是实际的物理界面也可以是假想界面。环境与系统可以通过界面进行物质的传递和能量的交换。按照不同的传递和交换内容,可以把系统分

为三类:

(1) 敞开系统

系统与环境之间既有能量的交换,又有物质的传递。

(2) 封闭系统

系统与环境之间只有能量的交换,而无物质的传递。

(3) 孤立系统

系统与环境之间既无能量的交换,也无物质的传递。

孤立系统又称为隔离系统。事实上,绝对的孤立系统是不存在的。但若所研究的系统与环境之间的能量交换和物质传递作用小到可以忽略不计时,系统则可认为是孤立的。如在钢瓶中瞬间完成的化学反应,则可将化学反应系统看成是孤立系统。系统的划分在热力学中十分重要,处理实际问题时,如能适当地选择系统,往往可使问题简化。

在热力学中,我们把只含有一种化学物质的系统称为单组分系统,含有一种以上化学物质的系统称为多组分系统。如果系统内部的物理性质和化学性质完全均匀,则称为均相系统;系统内部的物理性质和化学性质不是完全均匀的,则称为多相系统。

2. 性质与状态

在热力学中,用系统的宏观性质如系统中物质的质量、温度、体积、压力等来描述系统的热力学状态,这些宏观性质就称为系统的热力学性质。系统的热力学状态是系统所有热力学性质的综合表现。当系统的各种热力学性质确定后,系统的状态也就被确定下来。反之,当系统的状态确定以后,所有的宏观性质也就被惟一地确定了。因此,系统的热力学性质是系统状态的单值函数,所以又被称为状态函数。根据状态函数的特点可将其分为两类:

(1) 广度性质

这类性质的数值与系统所含物质的量有关。广度性质具有加和性,即整个系统的某一广度性质的数值等于系统各部分这种性质的数值的加和,例如质量、体积等。

(2) 强度性质

这类性质的数值与系统所含物质的量无关。强度性质不具有加和性,即整个系统的某一强度性质的数值不等于系统各部分这种性质的数值的总和,例如温度、压力等。

3. 过程与途径

系统的状态随时间发生一系列变化,这种变化称为过程。在热力学中常见的

有等温过程、等压过程、等容过程、绝热过程等。完整地描述系统的变化应指明系统的始态、末态及变化的具体过程。系统状态发生变化时所经历的过程的总和称为途径。从指定的始态变化到指定的末态,可以采用不同的途径来完成。例如,一定量的理想气体由 300K、1000kPa 的始态变化到 400K、100kPa 的末态,可以先采用维持温度不变的等温过程变化到压力为 100kPa,然后再维持压力不变,经过等压过程升温到 400K。也可以先采用维持压力不变的等压过程,升温到 400K,然后再维持温度不变,经过等温过程使压力降低到 100kPa。因此在指定的始末态之间,系统的变化可以通过上述两条不同的过程和途径来完成,当然还存在其他的途径。在不同的过程和途径中,系统与环境交换的能量的形式及多少也不相同。

状态函数是系统状态的单值函数,其数值仅取决于系统所处的状态,而与其到达此状态的途径无关,这是状态函数最基本的特征。系统的状态不变,状态函数也不变,状态变化后,无论经过什么样的途径,只要系统的始态和末态相同,其状态函数的变化必然相同。在这一点上,它与力学中的势能函数完全相同,因此热力学状态函数又称为广义势函数。根据这一特点,在计算系统状态函数的变化时,可以在其始末态之间任意设计一个方便、简单的途径去计算,而不管实际变化途径是如何进行的,这是热力学方法在应用时的极其重要的特点之一。

4. 热力学平衡态

在一定的环境条件下,如果一个系统的所有状态函数均有确定值,且不随时间变化,则称这个系统处于热力学平衡态。一个处于热力学平衡状态的系统,应同时满足下列几个平衡:

(1) 热平衡

系统内部以及系统与环境之间没有绝热壁存在,系统内部各部分温度相等,而且系统与环境之间也无温差。

(2) 力平衡

系统内部以及系统与环境之间没有刚性壁存在,系统内部各部分压力相等,而且系统与环境之间也无压差。

(3) 相平衡

物质在各相之间的分布达到平衡,各相的组成和数量均不随时间而改变。

(4) 化学平衡

若系统内的物质之间可以发生化学反应,则达到平衡后,系统的组成不再随时间而改变。

当系统达到热力学平衡态后,系统的状态函数才有确定的数值和物理意义。此外,当系统处于热力学平衡态时,系统的状态函数之间才存在函数关系。例如,当理想气体处于热力学平衡态时,它的压力、体积、温度和物质的量才有确定的数

值,并且它们之间存在如下函数关系:

$$pV = nRT \quad (1-1-1)$$

由于系统在热力学平衡态时的状态函数彼此相关,所以为了描述系统的热力学平衡态,并不需要罗列出所有的状态函数的数值,而只需确定其中几个,再利用状态函数之间的函数关系,其他状态函数的数值便可以完全确定了。也就是说,对于一个处于热力学平衡态的系统,其状态函数只有部分是独立的。例如,对于组成不变的单组分理想气体封闭系统来说,由于系统与环境之间没有物质的传递,所以当系统确定后,其物质的量就确定了。若理想气体处于热力学平衡态时,我们只需在 p 、 V 、 T 三个状态函数中任意指定其中两个值,则第三个状态函数的值也就完全确定了。

大量的事实证明,对于一定量的组成不变的均相封闭系统,如果系统处于热力学平衡态,一般来说,只有两个状态函数可以独立变化,一旦这两个可以独立变化的状态函数的值确定以后,其他状态函数的值就随之确定。

5. 热和功

对于非孤立系统来说,在系统的状态发生变化时,往往伴随着系统与环境之间的能量的交换,这种交换通常是以热和功的形式进行的。

(1) 热

在热力学中,热是系统和环境因温度不同而引起的能量交换的一种形式。它是和系统的状态变化和变化的途径紧密相关的。没有状态变化,就没有热交换,因此不能说系统含有多少热。变化的途径不同,热交换的数值就可能不同,因此热称为途径函数。热力学中用符号 Q 表示热,热的单位是焦耳(J),并规定系统从环境吸热为正($Q > 0$),系统向环境放热为负($Q < 0$)。

热的一般计算公式为

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1-1-2)$$

式中, C 称为热容,一般说来,热容是温度的函数,即 $C = f(T)$ 。若热容与温度无关,则式(1-1-2)简化为

$$Q = C(T_2 - T_1) \quad (1-1-3)$$

(2) 功

在热力学中,功是系统与环境交换能量的另一种形式。功的概念最初来源于机械功,它定义为力乘以在力的方向产生的位移。这一概念后来又扩展到其他形式的功。如当系统反抗外压而体积改变时所做的体积功,电荷在电场的作用下定向运动时所做的电功,系统克服表面张力所做的表面功等等。在热力学中,功的符号用 W 表示,功的单位为焦耳(J),并规定系统对环境做功为负($W < 0$),环境对