



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 简明物理化学

(第二版)

杜凤沛 高丕英 沈明 主编



高等教育出版社  
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 简明物理化学

(第二版)

杜凤沛 高丕英 沈明 主编

高等教育出版社

## 内容简介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。内容包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学、胶体化学等内容共7章。为了体现简明的特点,本书在体裁布局和内容组织等方面都比较紧凑,对许多概念、原理的阐述十分精辟,言简而义确。在例题和习题选编上力求避免简单化、注重启发性及与有关专业的结合性,有利于提高学生的学习兴趣,具有比较鲜明的创新特色。并于每章末列出了引用的主要参考资料和易于查找的课外阅读资料,以期活跃思维、开阔思路,扩大学生的知识面和反映本学科的新进展。

本书的主要读者对象是高等学校的生命科学、土壤及植物营养、环境科学、食品科学、农药学、制药工程、植物保护、林产化工、畜牧兽医等专业的本科生,也可作为医、药院校有关专业本科生或部分专业研究生的教学参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

简明物理化学 / 杜凤沛, 高丕英, 沈明主编. —2 版. —北京: 高等教育出版社, 2009.8

ISBN 978-7-04-027824-8

I. 简… II. ①杜…②高…③沈… 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(2009)第 130671 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400-810-0598
邮政编码	100120	网 址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>
总 机	010-58581000		<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
		网上订购	<a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a>
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司		<a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a>
印 刷	北京未来科学技术研究所 有限责任公司印刷厂	畅想教育	<a href="http://www.widedu.com">http://www.widedu.com</a>
		版 次	2005 年 5 月第 1 版 2009 年 8 月第 2 版
开 本	787×960 1/16	印 次	2009 年 8 月第 1 次印刷
印 张	24.75	定 价	26.60 元
字 数	460 000		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 27824-00

## 《简明物理化学》(第二版)编委会

主 编:杜凤沛 高丕英 沈 明

副主编:冉红涛 刘有芹 王玉峰 江茂生

编 委:(按字母顺序)

杜凤沛	中国农业大学
高丕英	上海交通大学
江茂生	福建农林大学
路慧哲	中国农业大学
李江波	上海交通大学
李向东	中国农业大学
刘有芹	华南农业大学
冉红涛	北京林业大学
沈 明	扬州大学
王玉峰	东北林业大学
徐善生	北京林业大学

## 第二版序言

本书第一版于2005年出版,3年多来被国内十余所高校在教学中使用,受到广大师生的欢迎。大家普遍认为,本教材“简而有理”、“简而有度”,特色鲜明。而从培养应用物理化学原理去认识和解决本专业实际问题能力的角度来看,本教材针对性强,有利于提高学生的学习兴趣,具有比较鲜明的特色,是适用于少学时(40~64学时)的物理化学教材。2007年,本教材被列入了普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

为适应新形势下的教学要求,根据各兄弟院校反馈回来的信息,及国内同行提出的建议和我们在实际教学过程中的体会,并结合普通高等教育“十一五”国家级规划教材的要求,本书编委会对教材作了进一步的修订,加强了语言表达的可读性和严密性;对部分章节内容进行了调整,适当补充了当前物理化学学科的前沿知识,更加突出了物理化学在生命科学、农林科学等相关学科中的应用,以达到精益求精的目的。

参加本书编写及修订的有:教材绪论及第1章(冉红涛、徐善生)、第2章(高丕英)、第3章(王玉峰、路慧哲)、第4章(杜凤沛、李向东)、第5章(刘有芹、李江波)、第6章(沈明、江茂生)、第7章(江茂生、沈明);全书最后由杜凤沛、高丕英、沈明修改定稿。

本书的编写得益于中国农业大学、上海交通大学、扬州大学、北京林业大学、华南农业大学、东北林业大学、福建农林大学七所学校物理化学前辈们的教学研究成果和教学积累,离不开已经出版的国内外物理化学教材提供的经验和材料,离不开国内物理化学界的前辈和同行们的交流与支持,在此谨向他们表示深深的谢意。

北京大学高盘良教授,南开大学赵学庄教授、蔡遵生教授为第二版的出版提出了许多宝贵的修改意见,为提高教材的质量起了很大的作用,在此谨向他们表示衷心的感谢。

本书的修订和出版始终得到高等教育出版社的大力支持,高等理工出版中心的陈琪琳、郭新华为本书的修订出版付出了大量的心血,谨向他们表示诚挚的感谢。

由于水平所限,书中谬误之处难免,恳请广大读者和物理化学界同仁批评指正,以便我们有机会再版时修正。

编者

2008年秋于中国农业大学

## 第一版前言

本书为农林高等院校土壤及植物营养、环境资源、生命科学、食品科学、植物保护、林产化工、畜牧兽医等专业本科生的“物理化学”课程教科书，也可作为医、药院校有关专业本科生或部分研究生的教学参考书。

全书包括化学热力学、化学动力学、胶体化学、表面化学、电化学等内容共八章。基于本书的读者对象和定位，特别是根据农林院校及综合性院校中相关专业的需要，本书对物理化学的基础知识进行了合理的取舍，增加了非平衡态热力学、动力学理论，强化了表面化学和胶体化学部分，删除了统计热力学部分、适当削减了化学热力学的内容，力求使书中介绍的知识与现代农业、林业及生命科学结合得更为紧密，努力展现这些学科的发展与物理化学的联系，具有先进性和一定的趣味性。本书在体裁布局和内容组织等方面都比较紧凑，对许多概念、原理的阐述十分精辟，言简而义确。省略了一些繁杂的公式推导过程，着重阐明物理意义。在例题和习题选编上力求避免简单化、注重启发性及与有关专业的结合性，有利于提高学生的学习兴趣，具有比较鲜明的创新特色。每章末列出了引用的主要参考资料和易于查找的课外阅读资料，以期活跃思维、开阔思路，扩大学生的知识面和反映本学科的新进展。全书采用国际单位制。

中国农业大学、上海交通大学、扬州大学、北京林业大学四所学校几十年的物理化学教学研究成果和教学经验积累为本书的编写提供了一定的基础。但是编写物理化学教材离不开为物理化学学科发展做出贡献的前辈们，离不开已经编就的国内外物理化学教材提供的经验和材料，离不开国内物理化学界的老师和同行们的交流与支持，在此谨向他们表示深深的谢意。

北京大学高盘良教授、南开大学赵学庄教授、蔡遵生教授、上海交通大学章燕豪教授、东北师范大学赵成大教授、北京师范大学赵孔双教授审阅了本书的初稿，提出了许多宝贵的修改意见，为提高本教材的质量起了很大的作用，在此谨向他们表示衷心的感谢。

参加本书编写的有杜凤沛（中国农业大学，第5章）、高丕英（上海交通大学，绪论、第1、2章）、沈明（扬州大学，第7、8章）、冉红涛（北京林业大学，第3章）、路慧哲（中国农业大学，第4章）、李江波（上海交通大学，第6章）。全书最后由杜凤沛、高丕英修改定稿。

## II 第一版前言

本书的编写和出版始终得到高等教育出版社的大力支持,高等理科分社的岳延陆、郭新华,生命科学分社的吴雪梅、潘超等老师为本书的立项、出版付出了大量的心血,谨向他们表示诚挚的感谢。

由于水平所限,本书与编者的期望尚有不少差距,书中谬误之处难免,欢迎读者和物理化学界同仁批评指正。

编者

2004年秋于中国农业大学

# 目 录

<b>0</b>	绪论 .....	1
0.1	物理化学的研究对象 .....	1
0.2	物理化学的研究方法 .....	1
0.3	物理化学的学习方法 .....	2
<b>1</b>	热力学第一定律及其应用 .....	3
1.1	热力学研究对象和基本概念 .....	3
1.2	热力学第一定律 .....	5
1.3	热与过程 .....	7
1.4	热容 .....	9
1.5	功与过程 .....	14
1.6	热化学 .....	20
	参考资料及课外阅读材料 .....	28
	思考题 .....	28
	习题 .....	29
<b>2</b>	热力学第二定律 .....	32
2.1	自然界宏观过程的共同特征——不可逆性 .....	32
2.2	热力学第二定律 .....	33
2.3	熵变的计算与应用 .....	37
2.4	熵的本质 .....	42
2.5	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能 .....	43
2.6	热力学第三定律和物质的标准熵 .....	49
2.7	$\Delta G$ 计算示例 .....	52
2.8	热力学函数间的一些重要关系式 .....	54
2.9	不可逆过程热力学简介 .....	58
	参考资料及课外阅读材料 .....	62
	思考题 .....	62



---

习题 .....	63
----------	----

---

<b>3 化学势与平衡 .....</b>	<b>66</b>
3.1 化学势 .....	66
3.2 化学势的计算 .....	72
3.3 相律及其应用 .....	83
3.4 单组分体系相平衡及其应用 .....	86
3.5 二组分体系相平衡及其应用 .....	93
3.6 化学势与化学平衡 .....	108
3.7 标准生成吉布斯自由能 .....	118
3.8 温度对平衡常数的影响 .....	121
3.9 生化反应体系的标准态和反应的平衡常数 .....	123
3.10 反应的耦合 .....	125
参考资料及课外阅读材料 .....	127
思考题 .....	129
习题 .....	130

---

<b>4 化学动力学基础 .....</b>	<b>134</b>
4.1 化学反应速率和相关概念 .....	135
4.2 简单级数反应 .....	139
4.3 几种典型的复杂反应 .....	148
4.4 温度对反应速率的影响 .....	157
4.5 基元反应的速率理论简介 .....	164
4.6 溶液中进行的反应 .....	169
4.7 催化反应 .....	172
4.8 光化学反应 .....	176
4.9 非线性反应动力学简介 .....	180
4.10 快速反应和现代化学动力学研究技术简介 .....	182
4.11 反应历程分析与速率方程处理 .....	187
参考资料及课外阅读材料 .....	190
思考题 .....	190
习题 .....	191

---

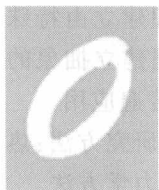
<b>5 电化学</b> .....	198
5.1 电解质溶液的导电现象 .....	198
5.2 电解质溶液的电导和应用 .....	201
5.3 电解质溶液的离子活度 .....	211
5.4 强电解质溶液理论 .....	214
5.5 可逆电池概论 .....	215
5.6 可逆电池热力学 .....	223
5.7 电极电势和电动势的计算 .....	225
5.8 电动势测定的应用 .....	232
5.9 生物电化学简介 .....	236
5.10 极化作用和超电势 .....	239
5.11 析出电势和电化学腐蚀 .....	244
5.12 电分析化学 .....	247
参考资料及课外阅读材料 .....	250
思考题 .....	250
习题 .....	251

<b>6 界面现象</b> .....	254
6.1 表面吉布斯自由能和表面张力 .....	255
6.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压 .....	258
6.3 界面吸附现象 .....	264
6.4 表面活性剂及其作用 .....	279
6.5 乳状液与微乳液 .....	294
*6.6 两亲分子的有序组合体 .....	303
参考资料及课外阅读材料 .....	313
思考题 .....	314
习题 .....	316

<b>7 胶体化学</b> .....	319
7.1 分散体系 .....	319
7.2 溶胶的制备与纯化 .....	322
7.3 溶胶的动力性质 .....	326
7.4 溶胶的光学性质 .....	334

## IV 目录

7.5 溶胶的流变性质 .....	338
7.6 溶胶的电学性质 .....	341
7.7 溶胶的稳定性和聚沉作用 .....	350
7.8 高分子化合物溶液 .....	355
7.9 凝胶 .....	362
参考资料及课外阅读材料 .....	366
思考题 .....	366
习题 .....	367
<hr/>	
附录 .....	370
1. 一些物质的标准热力学数据 .....	370
2. 一些有机化合物的热力学数据 .....	375
3. 一些离子在无限稀释水溶液中的标准摩尔生成焓 .....	375
4. 常用数学公式 .....	376
5. 一些物理和化学的基本常数 .....	376
6. 主要参考书目 .....	377
7. 习题参考答案 .....	377



# 绪 论

## 0.1 物理化学的研究对象

物理化学(physical chemistry)是一门从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手来探求化学变化最普遍性基本规律的学科。物理化学主要研究以下三方面的问题:

### 化学反应的方向和限度

在指定的条件下一个化学反应能否朝预定的方向进行?如果能够进行,则它将达到什么限度?外界条件如温度、压力和浓度等对反应有何影响?如果不能进行,则如何通过改变外界条件使之能够进行?对于一个已经发生的化学反应,其伴随的能量变化关系是什么?如此等等。对这类问题的研究构成了物理化学中的一个部分——化学热力学。

### 化学反应的速率和机理

在指定条件下,一个热力学可行的化学反应的速率有多大?各种条件如温度、压力、浓度和催化剂等是如何影响反应速率的?反应是经过怎样的机理(历程)进行的?如何能够有效地控制化学反应使之按所指定的方向以适当的速率进行?这些问题的研究构成了物理化学的另一部分——化学动力学。

### 物质的结构与性质之间的关系

物质内部的结构决定了物质的性质。研究物质的组成、结构与性能之间的内在联系则构成了物理化学中的第三部分——结构化学。本书不涉及这部分知识,相关内容可查阅结构化学、量子化学等教材。

物理化学教材中包括光化学、电化学、界面化学与胶体化学等内容,它们的原理与研究方法可分别归结于化学热力学、化学动力学和结构化学的范围。

## 0.2 物理化学的研究方法

物理化学作为自然科学的一个独立的分支学科,其研究方法与自然科学中

其他分支学科有着共同之处。如以数学及逻辑学为工具,通过推理建立由特殊到一般的归纳及由一般到特殊的演绎的逻辑推理方法;对复杂问题建立抽象的理想化模型,再通过实践检验模型等方法,在物理化学的研究中被普遍应用。

除一般的科学研究方法外,物理化学本身还具有其特有的理论研究方法:热力学方法、量子力学方法和统计热力学方法。本课程中主要应用热力学方法。

### 0.3 物理化学的学习方法

在物理化学课程的学习过程中要注意逻辑推理的思维方法。课前要预习,听课要记笔记,课后要及时复习,重视习题,并及时总结。要明确每一章节的主要内容是什么,采用了什么方法解决了什么样的问题,得出了什么结论,公式的适用条件是什么,有何用处等等。这样有利于勾勒出物理化学的骨架,理清物理化学的条理。



# 热力学第一定律及其应用

## 1.1 热力学研究对象和基本概念

化学热力学是运用热力学中的基本原理来研究物质的化学变化和物理变化的规律。它的研究对象是足够大量的质点(原子、分子等)所构成的集合体,因此热力学对个别质点的行为无从作答。热力学第一定律和热力学第二定律是热力学的主要理论基础,也是物理化学中最基本的定律。运用热力学第一定律可以计算物理和化学过程中的能量效应;通过热力学第二定律可以解决变化的方向和限度问题以及相平衡和化学平衡中的有关问题。使热力学更严密完整的热力学第三定律主要阐明了规定熵的数值,同时对化学平衡的计算具有重要的意义。

虽然热力学能判断在指定条件下变化的方向和限度,以及伴随的能量转换,但是热力学无法确定完成此变化所需的时间。同时,热力学只关注研究对象的起始状态和最终状态,不讨论与此相关的物质结构问题,因此热力学也不能从微观角度来阐明变化发生的原因。尽管热力学的方法有其局限性,但是由于它具有坚实的实验基础,其结论具有高度的可靠性和普遍性,是解决实际问题的一种非常有效的工具。例如,化肥中用量最多的是氮肥,而空气中大量的游离氮却无法直接利用,人们不得不耗费大量的物力和财力在高温高压下合成氨,并以此为主要基础生产一系列的固体氮肥和复合肥。可是自然界中小小的豆科植物却具有非凡的固氮本领。知道植物是如何进行固氮的,就有可能使其工业化,当然这需要做出巨大努力才能实现。又如,历史上人们进行了多次从石墨制造金刚石的尝试,在 20 世纪末之前,所有的实验均告失败。后经热力学计算得知,只有压力超过 1 500 MPa 时,石墨才能转变成金刚石,这一转变现已成功实现。

### 1.1.1 体系和环境

热力学将用于研究的对象称为**体系(system)**,体系以外与体系密切相关的物质或空间则称为**环境(surrounding)**。体系与环境之间可以有实际的或虚拟的器壁隔开。体系与环境是相对而言的。

按体系与环境之间的关系,可以把体系分为三类:

① **敞开体系(open system)** 体系与环境之间既有物质传递又有能量交换

者为敞开体系。

② **封闭体系** (closed system) 体系与环境之间没有物质传递,只有能量交换者为封闭体系。本书所讨论的对象以后若不注明即指封闭体系。

③ **隔离体系** (isolated system) 体系与环境之间既无物质交换又无能量传递者为隔离体系,又称孤立体系。严格地讲,绝对的隔离体系是不存在的。有时为了研究问题方便,可以把一些特殊的体系近似地看成是隔离体系。

### 1.1.2 状态和状态函数

所谓体系的状态就是体系一切性质的总和。如体系的温度、压力、体积、组成等这些性质的总和就构成了体系的状态。当体系所有的性质都确定时,体系的状态就确定了。而体系任何一个个性质的变化均会引起体系的状态变化。

热力学中所指的状态一般均指**热力学平衡状态** (thermodynamic equilibrium state),亦称为平衡态。真正的平衡态应包括下列四种平衡:

① **热平衡** (thermal equilibrium) 体系的各个部分温度相等。

② **力平衡** (mechanical equilibrium) 体系两部分之间各种作用力达到相等,不存在由于力的不平衡而引起的边界位移。在不考虑引力场的影响下,就是指体系中各个部分的压力相等。

③ **相平衡** (phase equilibrium) 当相变化达到平衡后,体系中各相之间没有物质的净转移,各相的组成和数量不随时间而改变。

④ **化学平衡** (chemical equilibrium) 当化学反应达到平衡后,体系的组成不随时间而改变。

当均相体系处于一定的状态时,体系的性质都具有确定的值。热力学称由体系状态决定的体系性质为**状态函数** (state function)。因此当体系的状态确定后,状态函数的值亦随之确定;反之若体系的状态发生改变,则状态函数亦随之改变。并且其改变值只取决于体系开始发生变化时的状态(始态)和变化完成时的状态(终态),与变化发生的具体步骤无关。从一个平衡态变化至另一个平衡态的这种变化称为过程。

状态函数的这种特征在数学上可运用全微分的概念,若状态函数  $Z$  的微小变化可以用  $dZ$  表示,则状态函数  $Z$  的改变量  $\Delta Z$  可表示为

$$\Delta Z = \int_{Z_1}^{Z_2} dZ = Z_2 - Z_1 \quad (1.1.1)$$

当体系恢复原来状态时,则状态函数也复原:

$$\oint dZ = 0 \quad (1.1.2)$$

如果有一个函数的改变量只与体系发生变化时的始终态有关而与变化过程

无关,或能证明一个函数的无限小的变化是一个全微分,则此函数必定是一个状态函数。

描述均相体系状态函数之间的定量关系式称为状态方程(equation of state)。经验证明,对于一定量的单组分均相体系,其状态函数  $p$ 、 $V$ 、 $T$  中只有两个是独立的,可表示为

$$p=f(T, V) \quad (1.1.3)$$

对于多组分均相体系,体系的状态还与组成有关:

$$p=f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1.1.4)$$

式中  $n_1, n_2, \dots, n_k$  分别为  $k$  种物质的物质的量。

### 1.1.3 体系的性质

用于描述体系热力学状态的宏观性质称为体系的性质,又称为热力学变量。可以把它们分为两类:

① 强度性质(intensive properties) 只与体系自身的特性有关,与体系中物质的量无关的性质称为强度性质。该性质不具有加和性。如温度、压力、密度、黏度、折光率等均为强度性质。

② 广度性质(extensive properties) 与体系中物质的量成正比的体系性质为广度性质,又称容量性质(capacity properties)。该性质具有加和性。如体积、质量、能量等均为广度性质。

两个广度性质之比得到强度性质,如将物质的体积  $V$  除以该物质的量  $n$  所得的摩尔体积  $V_m$  就是一个强度性质。

## 1.2 热力学第一定律

### 1.2.1 热和功

在热力学中热(heat)和功(work)是体系和环境之间交换的两种不同的能量形式。

热是由于体系和环境之间由于温度不同而传递的能量。用符号  $Q$  表示,  $Q>0$ ,则表示体系吸热,获得能量;  $Q<0$ ,则表示体系放热,失去能量。热的单位为焦[耳](J)。

功是除热以外体系与环境交换的一切其他能量。用符号  $W$  表示,  $W>0$ ,则表示环境对体系做功,体系获得能量;  $W<0$ ,则表示体系对环境做功,体系失去能量。功的单位为焦[耳]。功有不同的形式,但均可表示为广义的力(强度性质)与广义的位移(广度性质的变化量)的乘积。见表 1.2.1。因此体系与环境交换



的总功可表示为

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV + (Fdl + EdQ + \gamma dA + \dots) = \delta W_{\text{体}} + \delta W' \quad (1.2.1)$$

式中  $p_{\text{外}}$  是外压,  $\delta W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} dV$  为体积功, 是外压使体系体积改变而引起的体系与环境交换能量。在只做体积功的条件下, 一般将  $\delta W_{\text{体}}$  直接写作  $\delta W$ 。 $\delta W' = +(Fdl + EdQ + \gamma dA + \dots)$  是除体积功外体系与环境交换的所有其他形式的功, 称为非体积功或有用功。

要注意的是, 在计算体积功时, 均要用定义式  $\delta W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} dV$ , 其他与其具有相同量纲的  $pV$  或  $Vdp$  均不是体积功。

表 1.2.1 几种常见功的表示形式

功的形式	强度性质	广度性质的变化量	功的表达式
机械功	$F$ (力)	$dl$ (位移)	$Fdl$
电功	$E$ (外加电位差)	$dQ$ (通过的电荷量)	$EdQ$
体积功	$p$ (外压)	$dV$ (体积的变化量)	$p dV$
表面功	$\gamma$ (表面张力)	$dA$ (表面积的变化量)	$\gamma dA$

热和功都是能量传递形式, 它们总是与体系所发生的具体过程相联系的, 因此热和功都不是状态函数, 不能以全微分表示。微小变化过程的热和功, 应用  $\delta Q$  和  $\delta W$  表示, 不能用  $dQ$  和  $dW$  来表示。

### 1.2.2 热力学能

体系总能量  $E$  是体系整体运动的动能  $T$ 、体系在外力场中的位能  $V$  和体系的热力学能  $U$  (thermodynamic energy) 三部分的总和。化学热力学研究的对象通常是宏观静止的体系, 并且无特殊的外力场存在, 因此不考虑动能  $T$  和位能  $V$  的存在, 只考虑热力学能  $U$ 。

热力学能是体系内部分子运动的平动能  $U_t$ 、转动能  $U_r$ 、振动能  $U_v$ 、电子的能量  $U_e$ 、核的能量  $U_n$  以及分子与分子间的相互作用位能  $U_{\text{分子-分子}}$  等能量的总和:

$$U = U_t + U_r + U_v + U_e + U_n + U_{\text{分子-分子}} + \dots \quad (1.2.2)$$

由于对物质运动形式及分子内部结构的研究是无穷尽的, 因此对内部能量形式的认识也在不断发展, 热力学能作为体系内部能量的总和, 其绝对值是无法确定的。在热力学研究中, 我们只关注体系在变化过程中伴随的热力学能的改变量  $\Delta U$ 。

热力学能为体系内部能量的总和, 是体系自身的性质, 它只取决于体系所处的状态。因此热力学能是一个状态函数。对于一个单组分均相封闭体系, 如式 (1.1.3), 可将热力学能表示为  $U = f(T, V)$  或  $U = f(T, p)$ 。热力学能的全微分则