

第 1 章

物质的 pVT 关系和热性质

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

1-1 引言

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

1. 物质的状态

◆ 三种主要的聚集状态

气体 (g)、液体 (l) 和固体 (s)

气体和液体——流体 (fl)

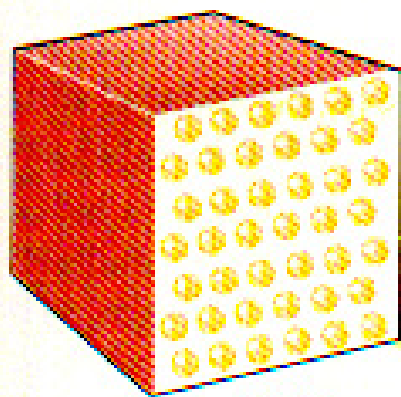
液体和固体——凝聚相 (cd)

◆ **液晶**——由棒状或扁盘状分子构成的物质可能处于的一种特殊的状态。有流动性，但分子有明显的取向，具有能产生光的双折射等晶体的特性



2. 分子的运动

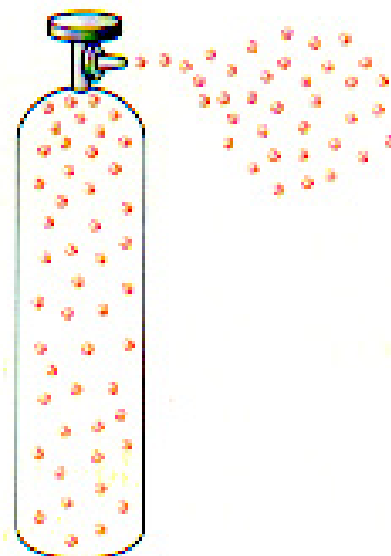
- ◆ 物质是由分子构成的。
- ◆ 一方面分子处于永不休止的热运动之中，主要是分子的平动、转动和振动，——**无序的起因**；
- ◆ 另一方面，分子间存在着色散力、偶极力和诱导力，有时还可能有氢键或电荷转移，电子云之间还存在着斥力，——**使分子趋向于有序排列**。



Solid



Liquid



Gas

这两方面的相对强弱不同，物质就呈现不同的聚集状态，并表现出不同的宏观性质。

3. 两类最基本的宏观平衡性质

◆ pVT 关系，即一定数量物质的压力、体积和温度间的依赖关系。

◆ 热性质，主要是热容、相变热、生成热、燃烧热等；熵也是一个重要的热性质。

它们是在宏观层次应用热力学理论研究平衡规律时，必须结合或输入的物质特性。

4. 获得物质特性有三种方法

(1) **直接实验测定** pVT 关系测定, 量热实验; 光谱法测定分子的离解热等。

(2) **经验半经验方法** 构造具有一定理论基础又经过合理简化的半经验模型, 或是有一定物理意义的经验模型。

(3) **理论方法** 需要应用统计力学和量子力学, 属于更深入的层次, 即从微观到宏观层次以及微观层次的工作。

5. pVT 关系研究简史

- ◆ 1643年，托里拆里测定大气压力实验；
- ◆ 1662年，波义耳，1676年，马略特分别根据各自实验，归纳得出恒温下压力与体积呈反比关系；
- ◆ 100多年后，给-吕萨克得出恒压下体积与温度呈正比关系；

- ◆ 1869年，安德鲁斯对CO₂液化的实验测定
- ◆ 1881年，范德华提出可以描述气液相变的状态方程；使 pVT 关系的研究进入近代阶段
- ◆ 1927年，乌尔息尔第一次由统计力学导出范德华方程；
- ◆ 30年代末，以梅逸为代表的一些科学家，导出了非理想气体的维里方程；
- ◆ 50年代以后，统计力学的研究逐步将注意力转向高密度气体和液体的状态方程。

6. 热性质研究简史

- ◆ 1714年，**华仑海特**改良水银温度计，建立了华氏温标；
- ◆ 1742年，**摄尔西斯**提出更方便的摄氏温标，使热性质的研究进入定量阶段；
- ◆ 1756年，**布莱克**第一次正确区分了热和温度，并定义了比热和潜热；
- ◆ 1780-1840年间，**拉瓦锡**和**盖斯**开始对反应热的测定；

◆ **热质论**(caloric theory), 认为热是一种物质, 可以透入一切物质之中, 一个物体是还是冷, 就看所含热质的多少;

◆ **热力学第一定律**的建立;

◆ 十九世纪下半叶, 化学反应量热的研究得到很大的发展;

◆ **热力学第二定律**的建立;

◆ **热力学第三定律**告诉我们, 熵仍然要依靠量热的方法求得, 熵也是一个热性质。

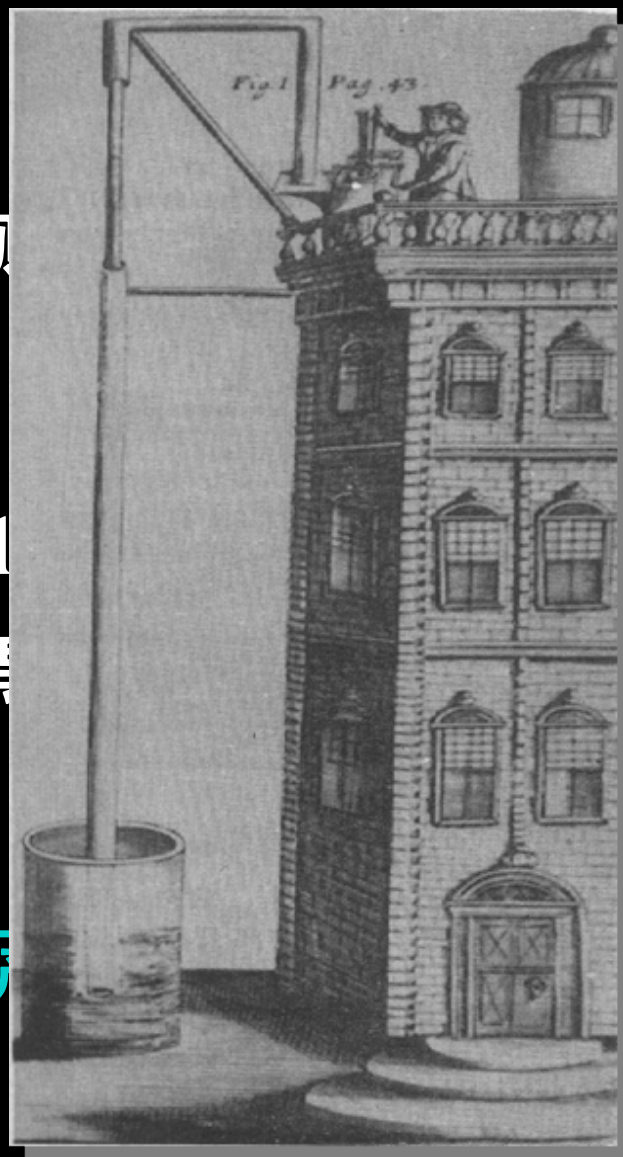
5. pVT 关系研究简史

- ◆ 1643年，托里拆利测定大气压力实验；
- ◆ 1662年，波义耳得出恒温下压力与体积呈反比关系；1676年，马略特得出恒温下压力与体积呈反比关系；
- ◆ 100多年后，盖-吕萨克得出恒压下积与温度呈正比关系；

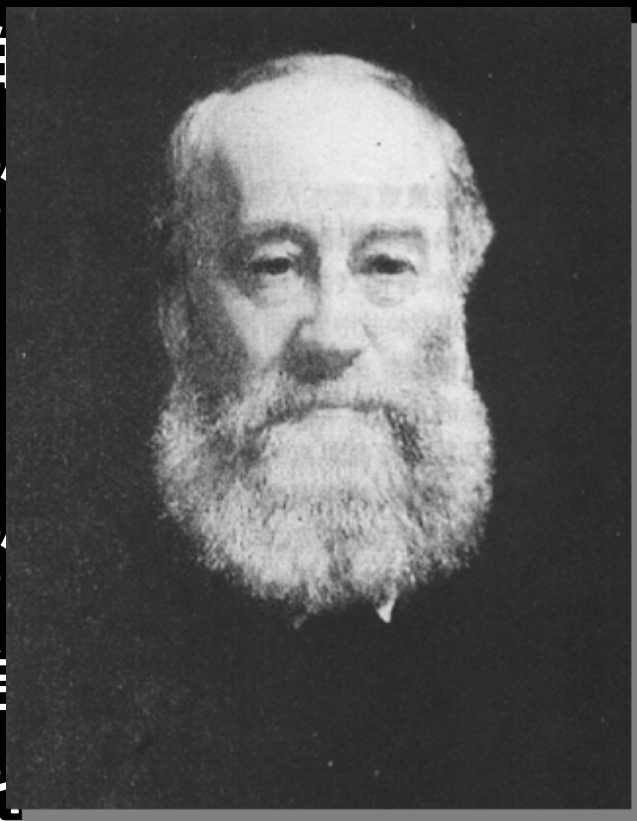
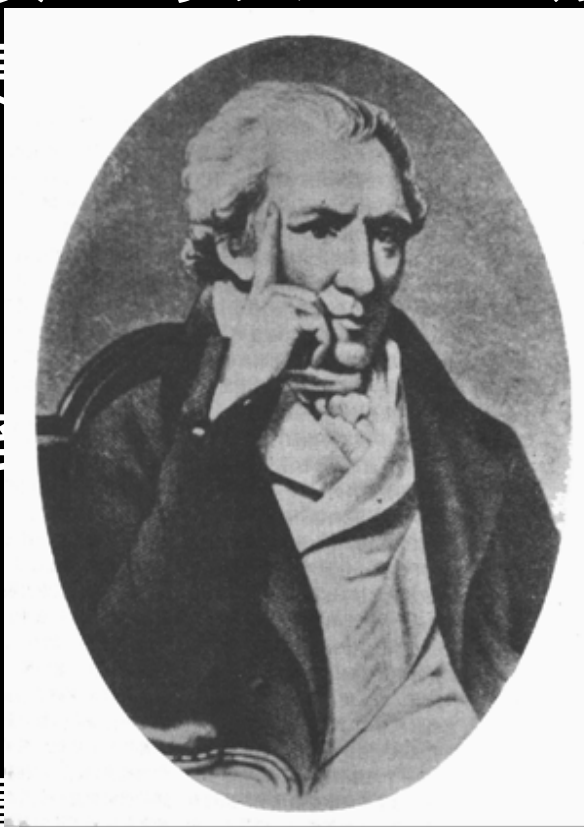


5. pVT 关系研究简史

- ◆ 1643年，托里拆里测
 - ◆ 1662年，波义耳，1
 - ◆ 100多年后，给-吕萨
- 分别根据各自实验，归纳得
与体积呈反比关系；
积与温度呈正比关系；



◆ **热质论**(caloric theory), 认为热是一种物质, 可以透入一切物质之中, 一个物体是



得到

靠量

质的

量的

十,

律的

律合

商七

究

依

1-2 系统的状态和状态函数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

1. 系统和环境 system and surrounding

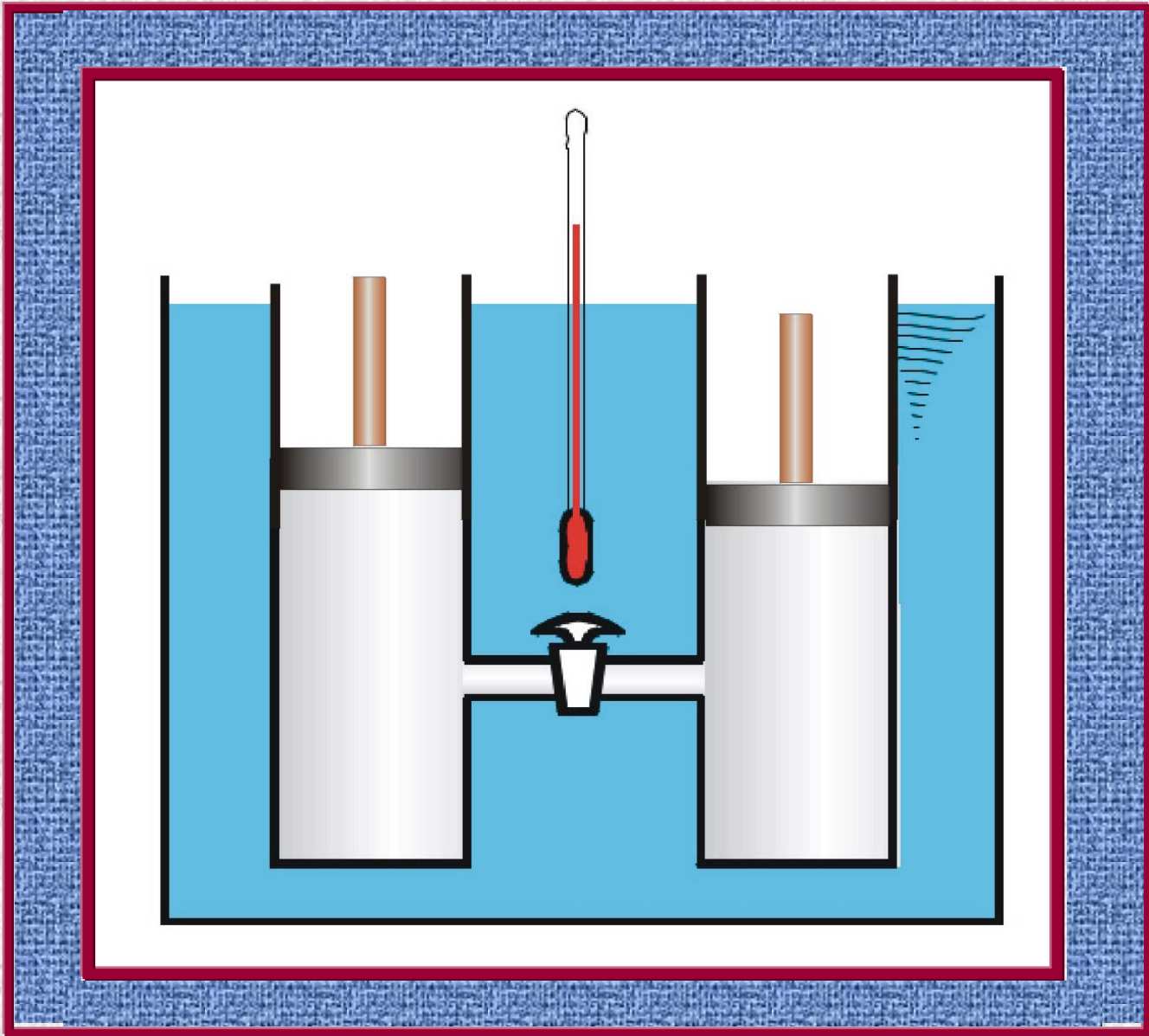
系统——所研究的对象(物质和空间)

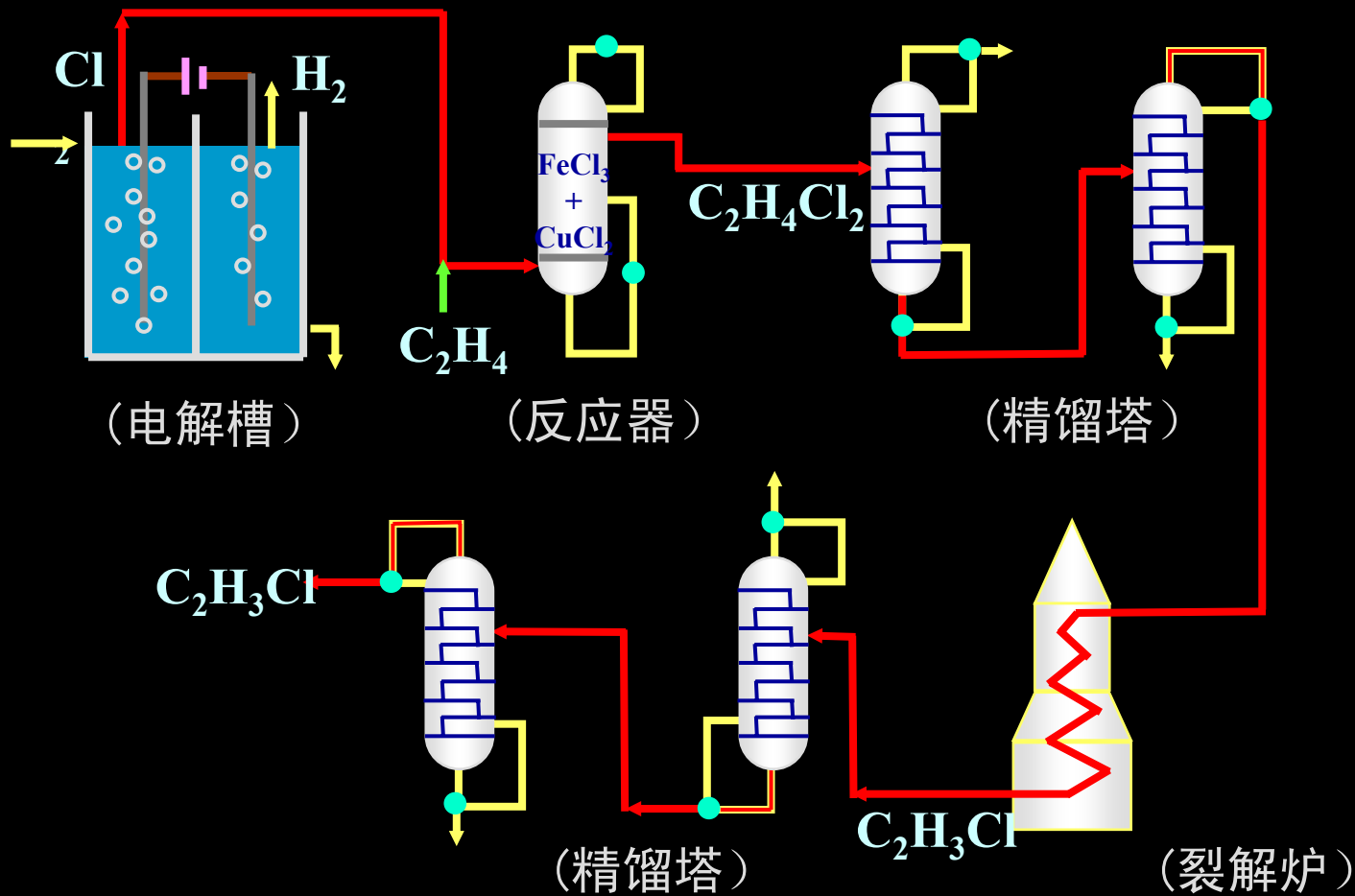
环境——系统以外的物质和空间

(1) **封闭系统**——有能量得失，无物质进出

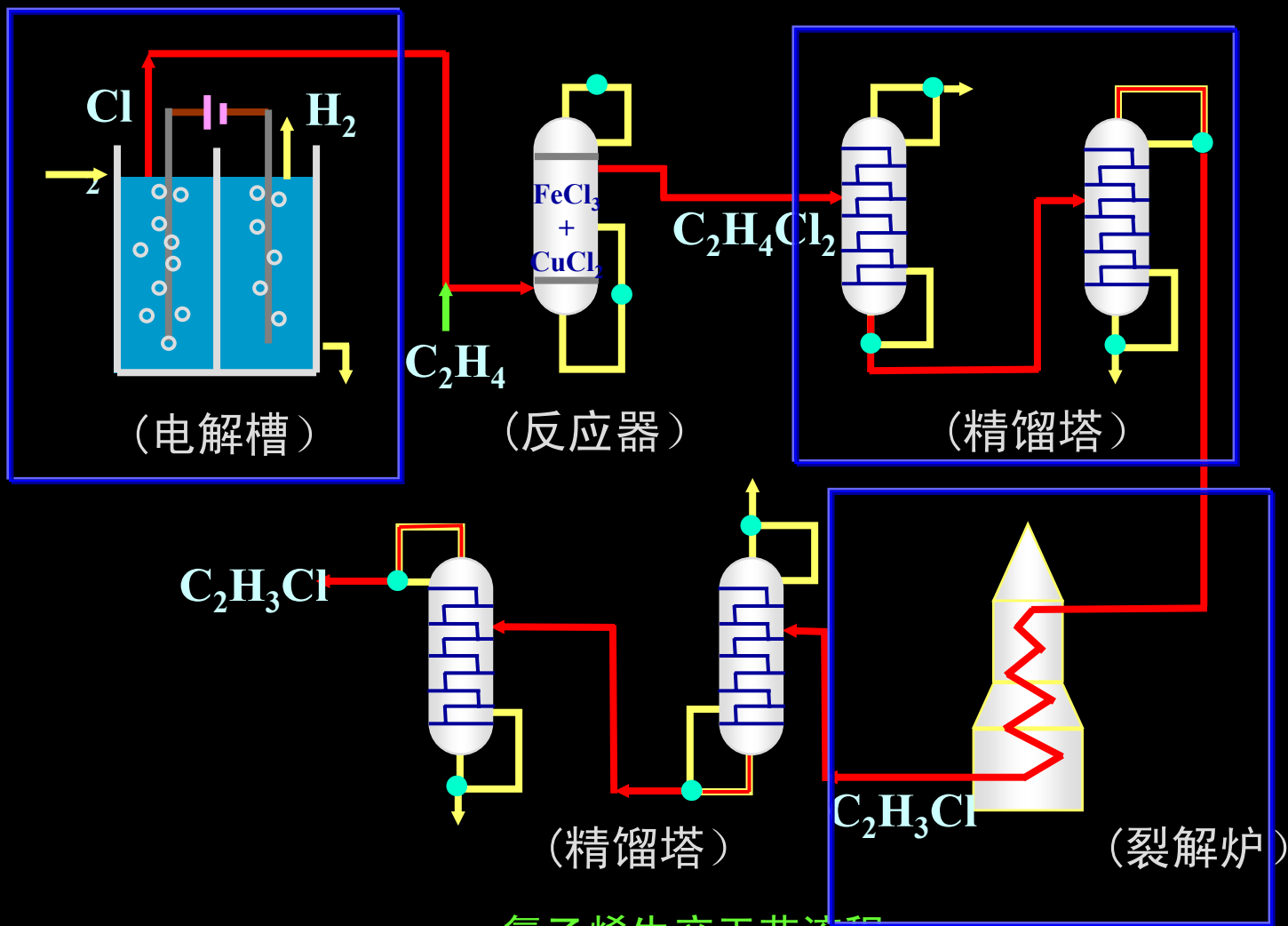
(2) **敞开系统**——有能量得失，有物质进出

(3) **孤立系统**——无能量得失，无物质进出



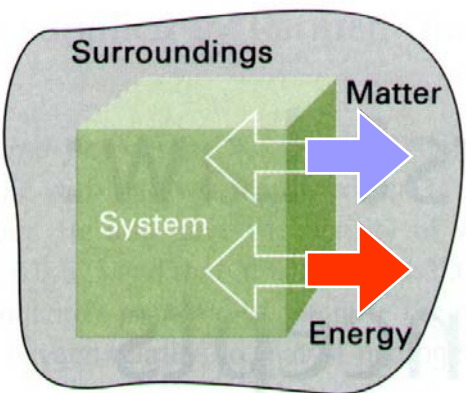


氯乙烯生产工艺流程

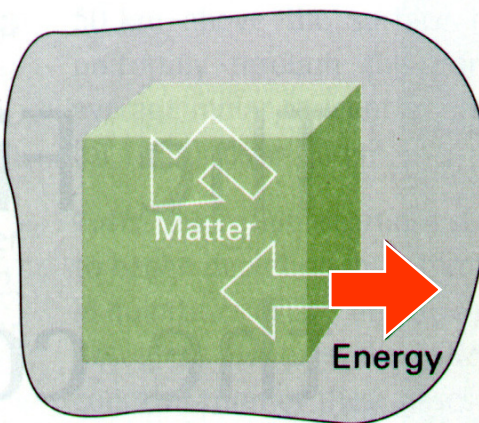


氯乙烯生产工艺流程

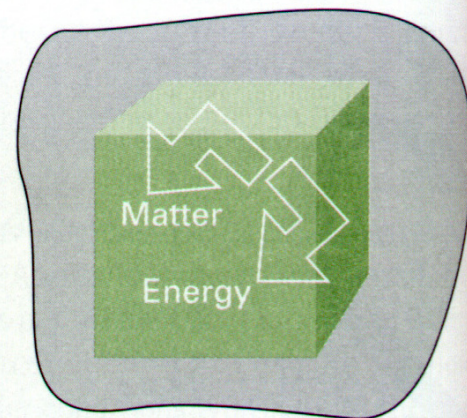
热



(a) Open



(b) Closed



(c) Isolated



1. 系统和环境 system and surrounding

系统——所研究的对象(物质和空间)

环境——系统以外的物质和空间

(1) **封闭系统**——有能量得失，无物质进出

(2) **敞开系统**——有能量得失，有物质进出

(3) **孤立系统**——无能量得失，无物质进出

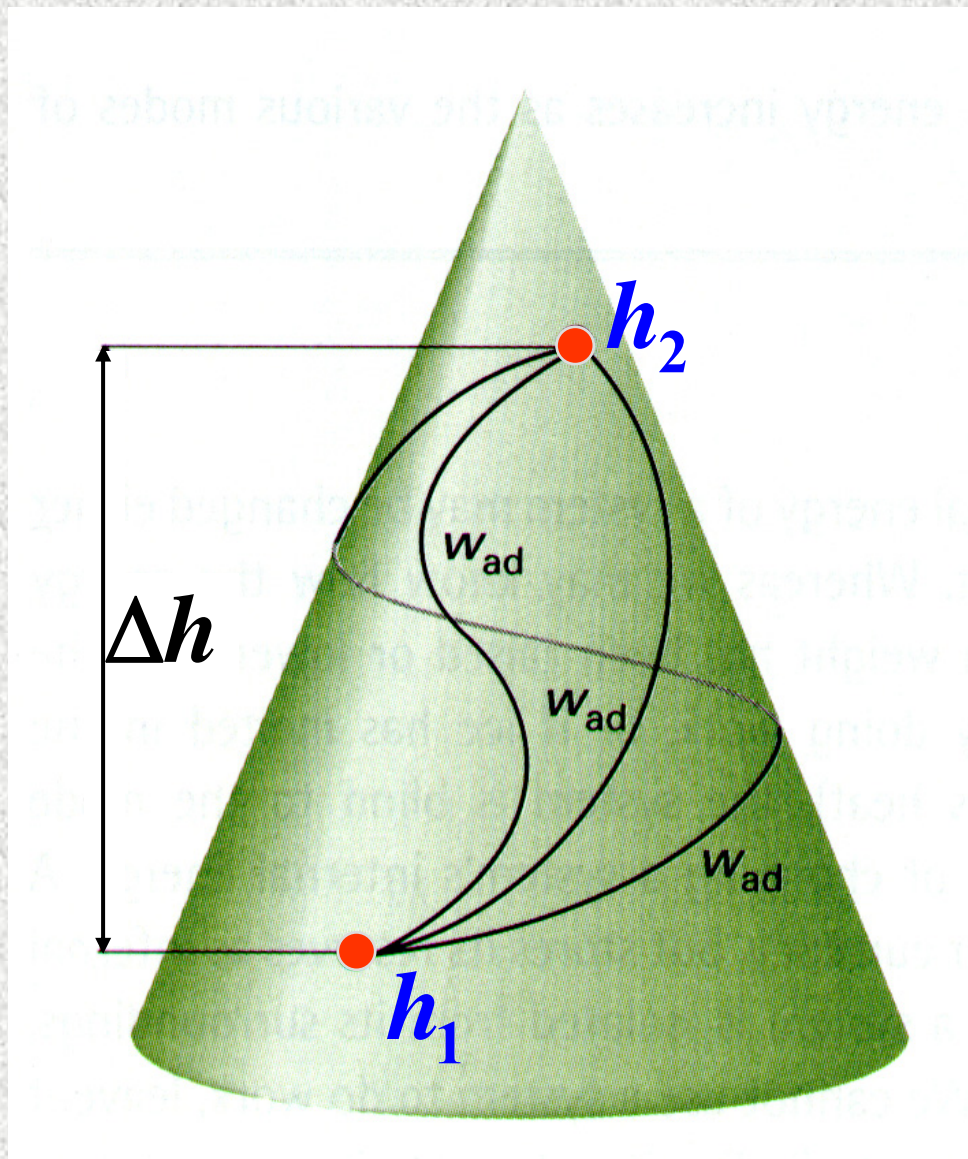
2.状态和状态函数 state and state function

状态——系统一切性质的总和

如非特别指明，**状态即指平衡态**

状态函数——由状态(平衡态)单值决定的性质，
统称为状态函数

基本特征：状态一定，状态函数也一定；如果状态发生变化，则状态函数的变化仅决定于系统的初态和终态，与所经历的具体过程无关。



设：状态函数发生无限小变化 dX

则有：

$$\Delta X = \int_{X_1}^{X_2} dX = X_2 - X_1$$

$$\oint dX = 0$$

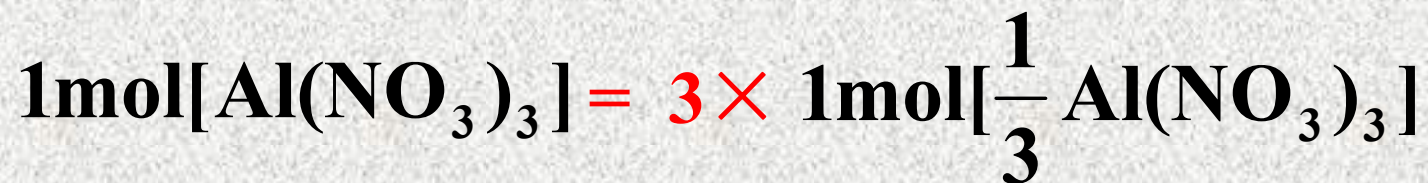
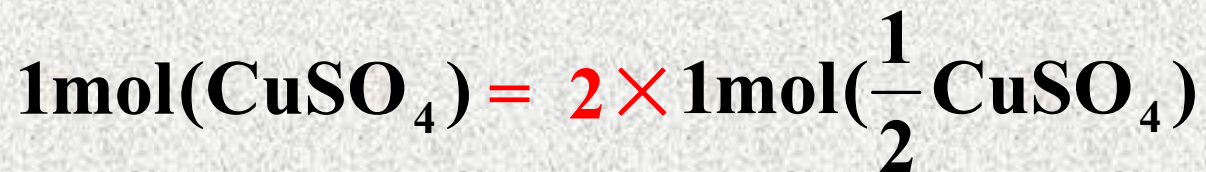
◆ 如果有一个变量，只决定于系统的初终状态，而与所经历的具体过程无关，那么它一定对应着一个状态函数的变化。

◆ 如能证明某函数的无限小变化是全微分，则它必定是一个状态函数。

3. 四个基本的可以直接观察或测量的状态函数

- ◆ 压力 p —— 单位面积上的力。 单位： Pa
- ◆ 体积 V —— 物质所占据的空间。 单位： m^3
- ◆ 温度 T —— 物质冷热程度的度量
- ◆ 物质的量 n —— 物质中指定的基本单元的数目
除以阿伏加德罗常数：

$$n_{\text{B}} = N_{\text{B}} / L$$



1mol~~硫酸铜~~

1mol~~硝酸铝~~

4. 强度性质和广延性质

◆ 强度性质 **intensive properties** ——与系统物质的数量无关，表现系统“质”的特征

◆ 广延性质 **extensive properties** ——与系统所含物质的数量成正比，表现系统“量”的特征。

◆ 摩尔性质——广延性质除以物质的量

有关状态函数的基本假定：

对于一个均相系统，如果不考虑除压力以外的其它广义力，为了确定平衡态，除了系统中每一种物质的数量外，只需再确定两个独立的状态函数。

例：纯物质系统

$$p, V, T, n, \rho, \eta \dots$$

$$V = V(p, T, n) \quad p = p(V, T, n)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p} dn$$

5. 状态方程 equation of state

状态方程 —— 联系各状态函数的数学方程，但习惯上只将联系 p 、 V 、 T 、 n 的方程称为状态方程。

$$p = p(V, T, n)$$

$$V = V(p, T, n)$$

定义:

体积膨胀系数

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}$$

等温压缩系数

$$\kappa \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n}$$

压力系数

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}$$

$$\alpha = \kappa \beta$$

6. 平衡态的条件

- (1) 热平衡 thermal equilibrium
- (2) 力平衡 mechanical equilibrium
- (3) 相平衡 phase equilibrium
- (4) 化学平衡 chemical equilibrium

1-3 流体的 pVT 关系, 气 液相变和临界现象

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

★在一定温度和压力下，物质总是以一定的聚集状态存在。即存在为气态、液态或固态，条种状态都各有其特性。

★在一定条件下，物质总是以一定的聚集状态参加化学反应的。物质的状态对其化学行为是有重要影响的。

★对于给定的反应，由于物质的状态不同，反应的速度和反应的能量关系也有所不同，还会影响反应条件。

1. 流体的 pVT 状态图和 pV 图

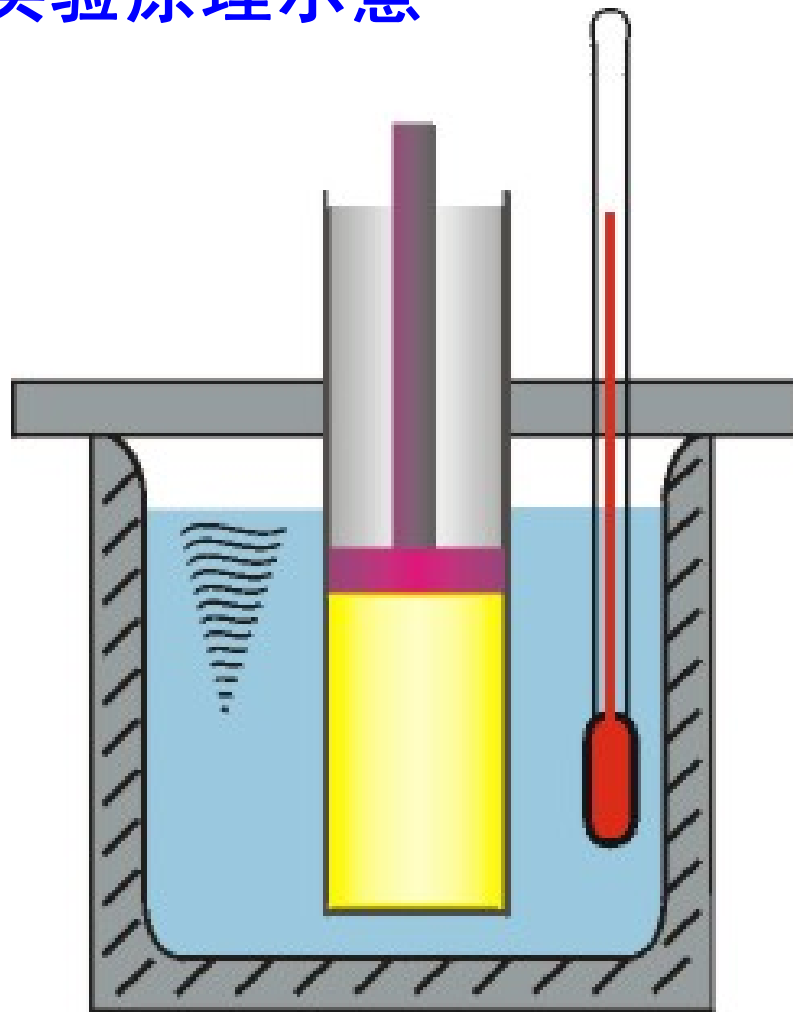
理想气体

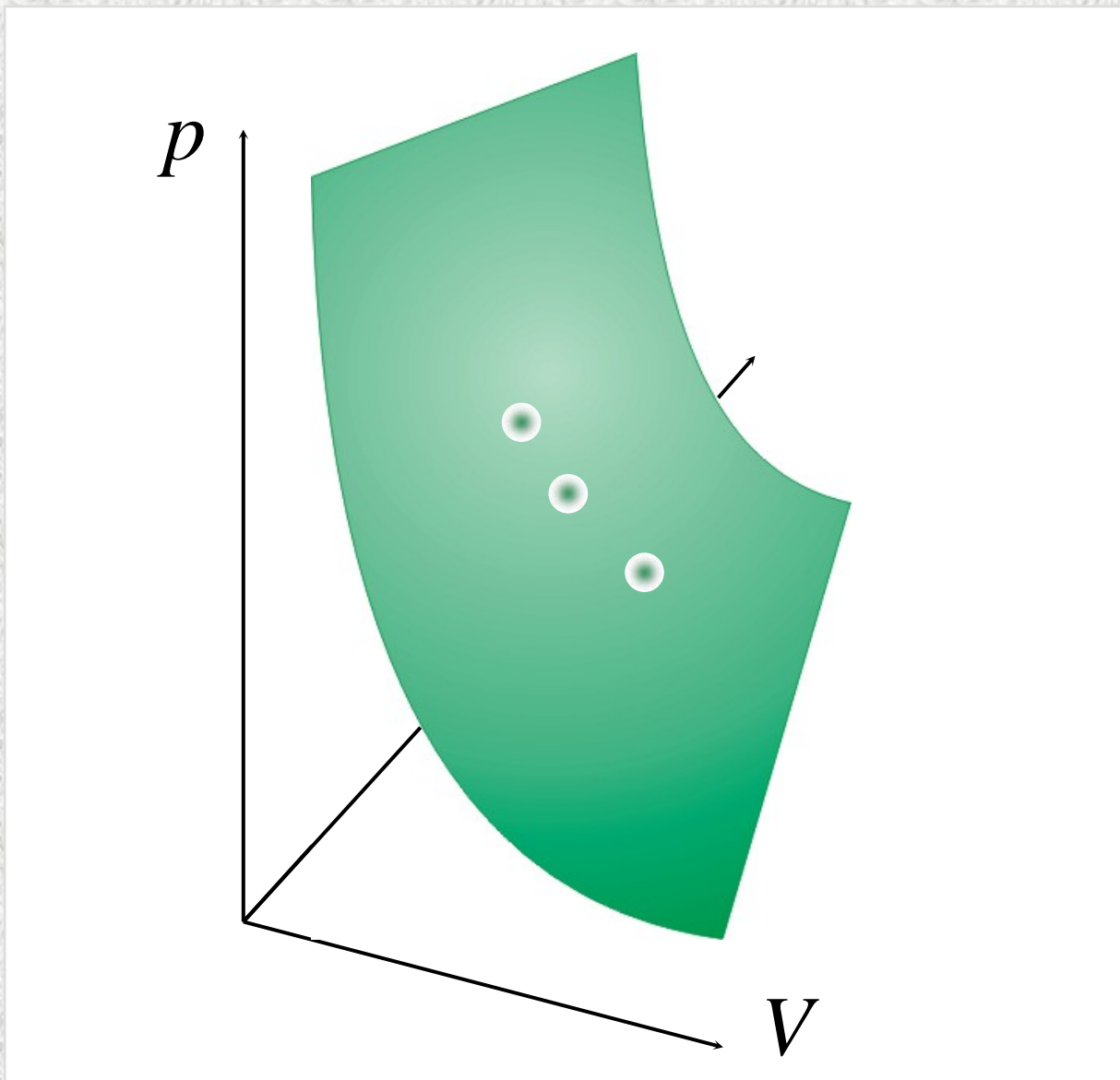
- ★分子之间假设没有相互作用（吸引和排斥）；
- ★分子本身没有体积。

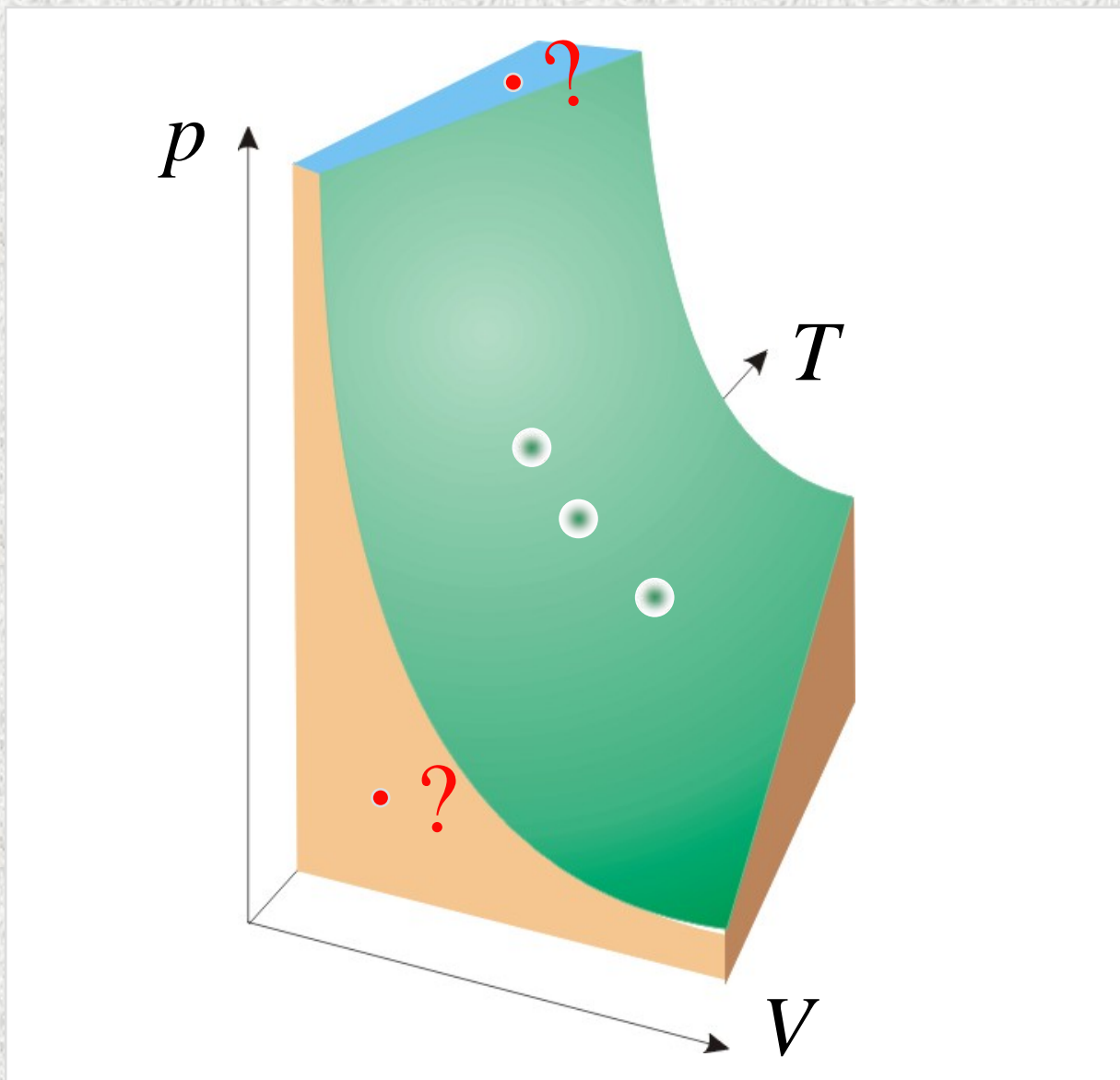
$$pV = nRT$$

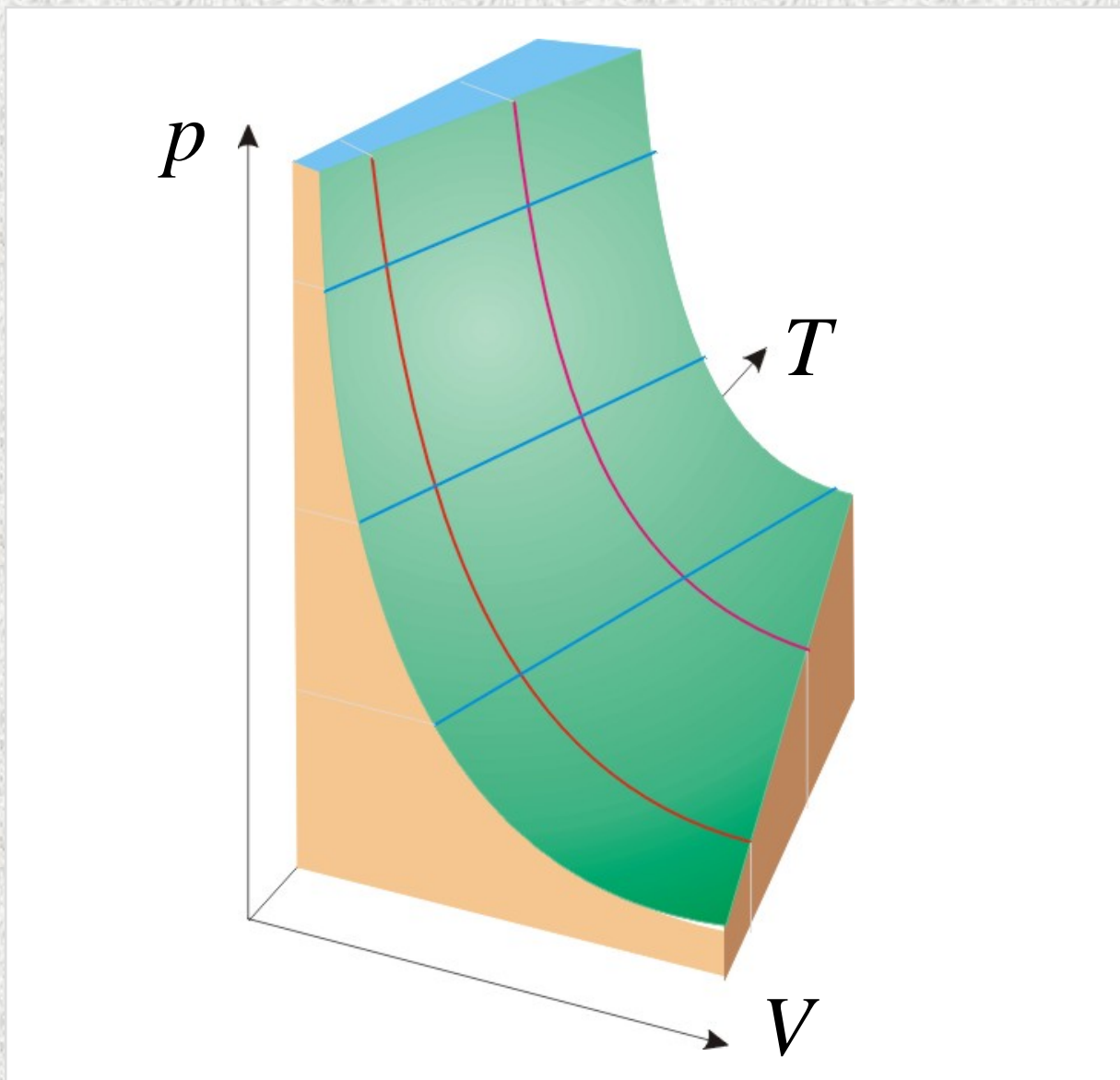
Boyle 定律 Gay Lussac 定律 Charles 定律

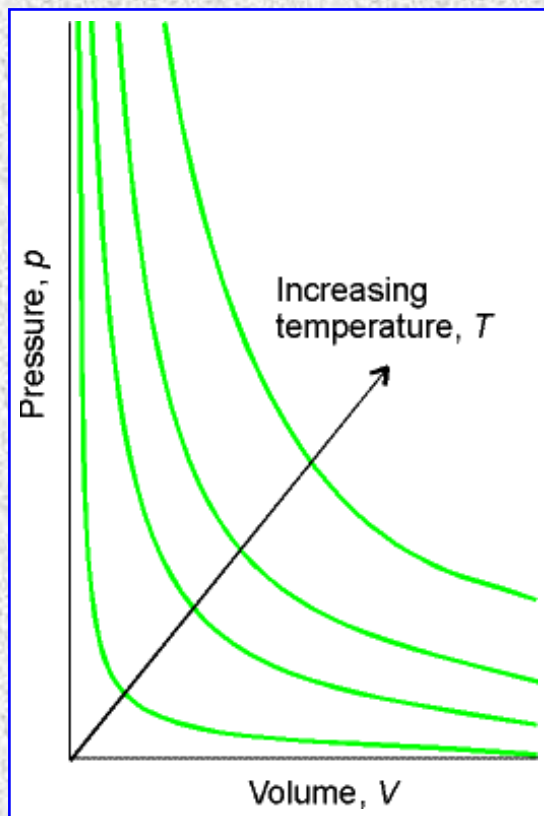
pVT 实验原理示意



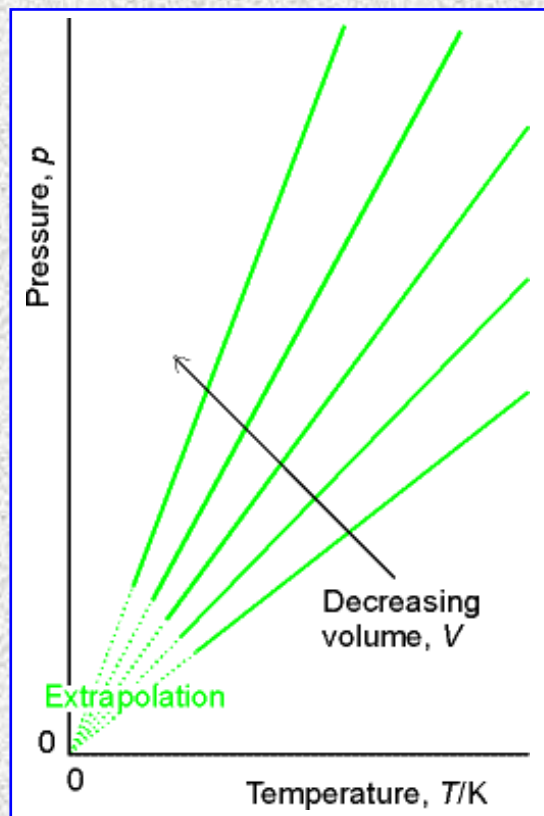




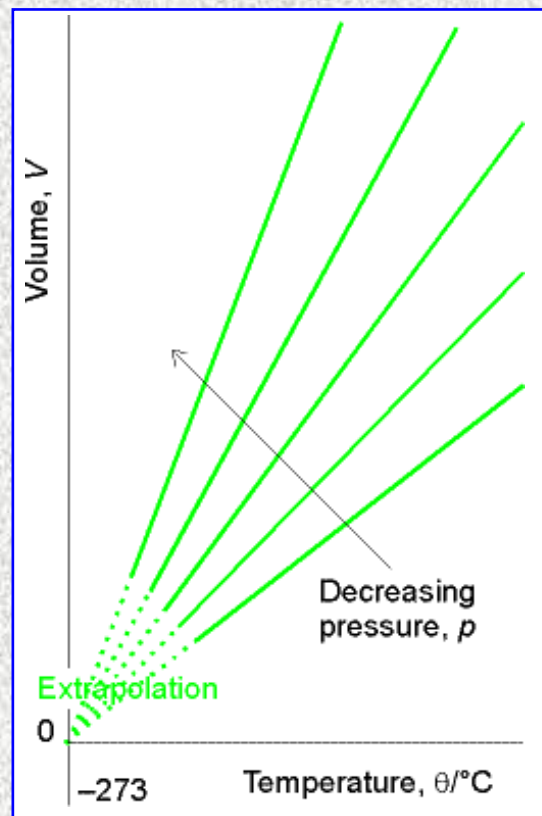




$()_T$

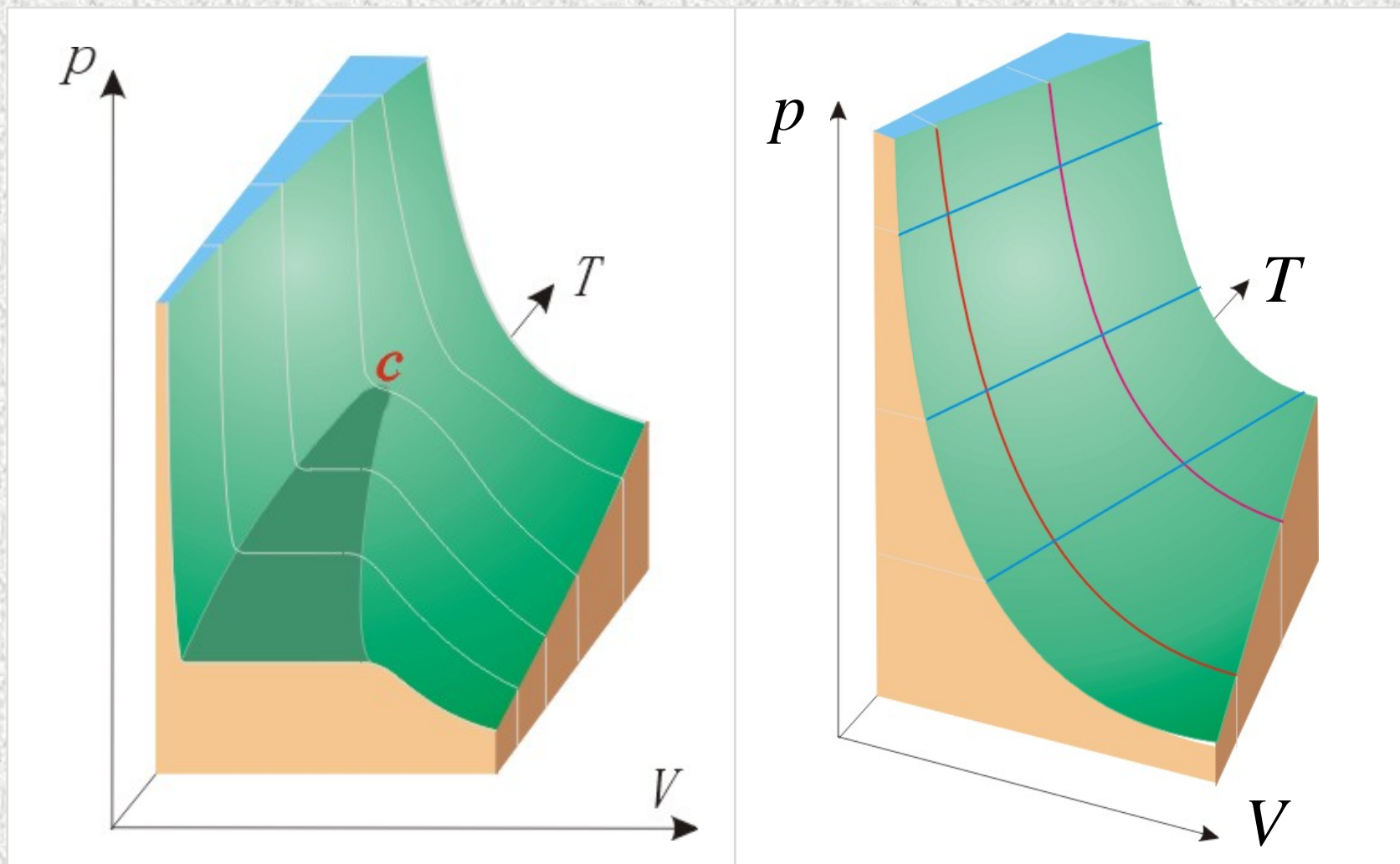


$()_V$

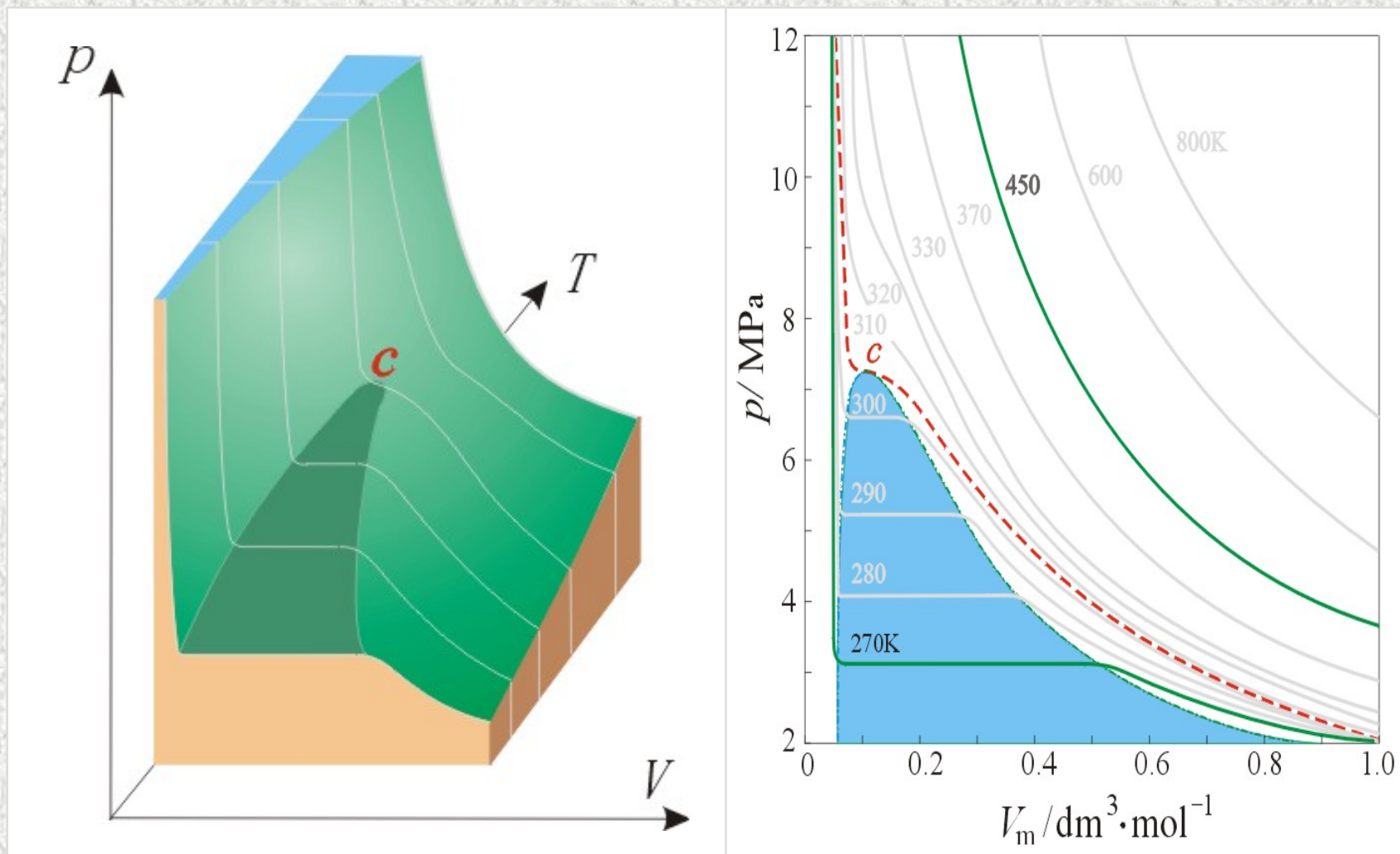


$()_p$

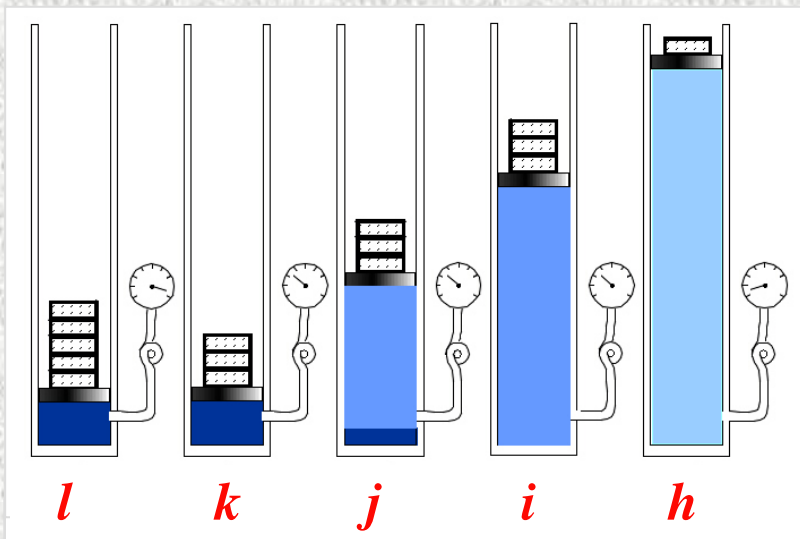
实际流体



实际流体



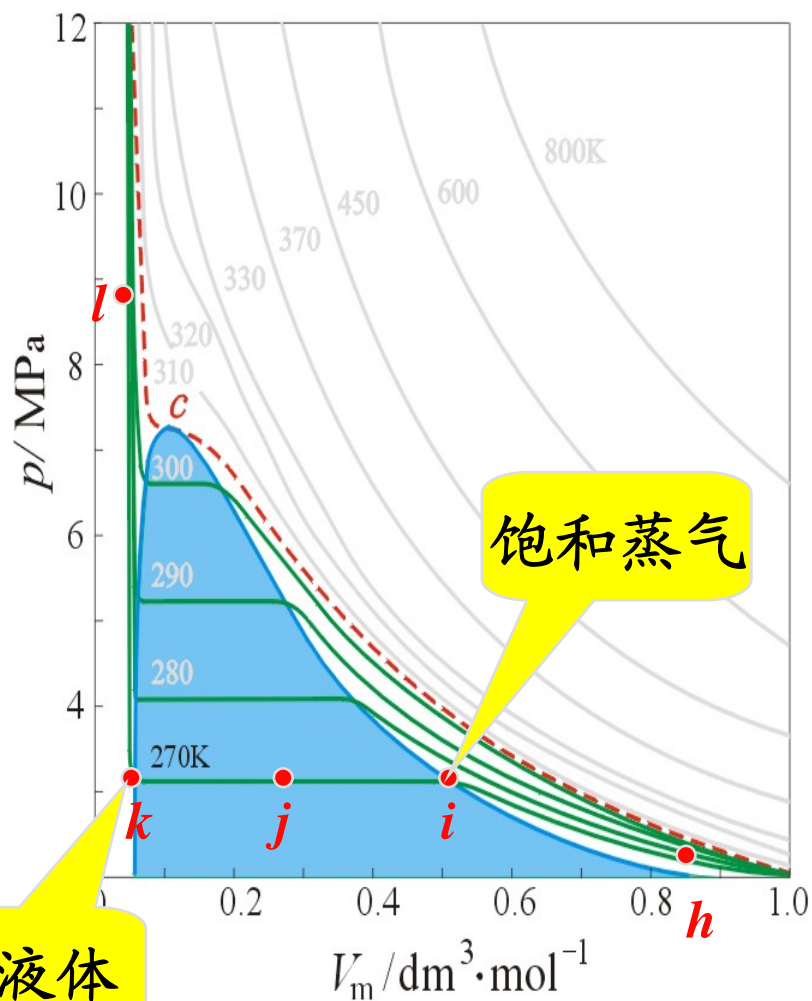
2. 气液相变



ijk 一相平衡，气体凝结趋势与液体挥发趋势

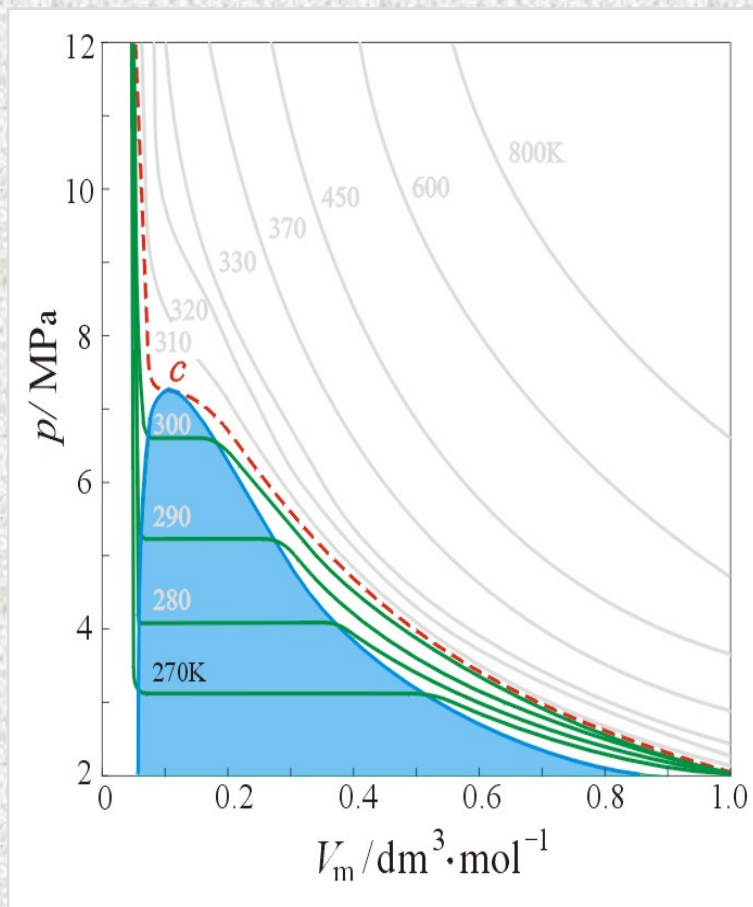
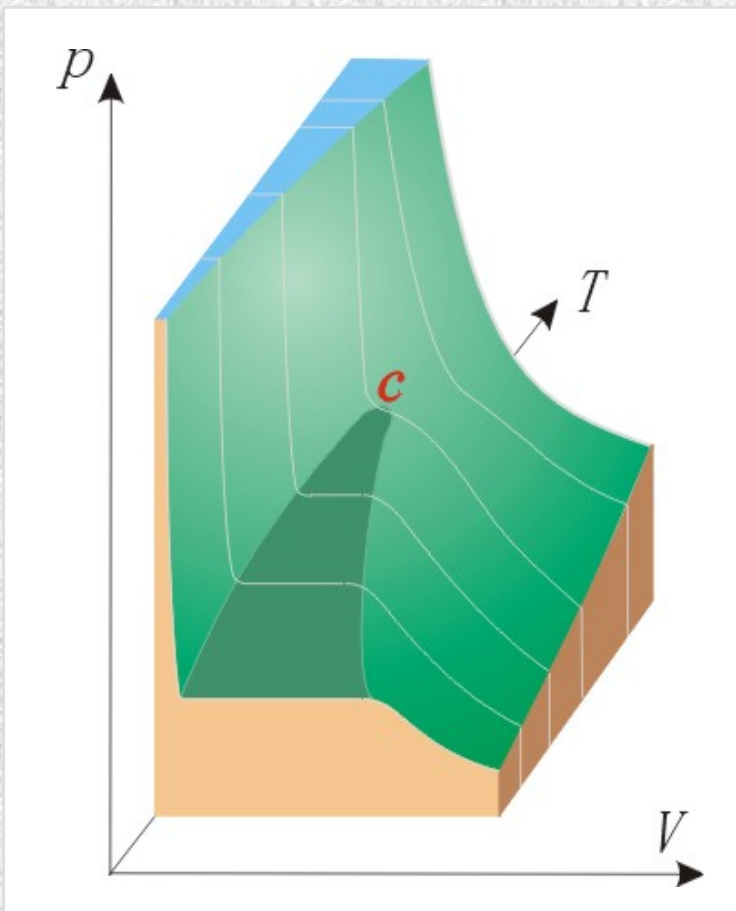
P_{ijk} 一饱和蒸气的压力，液体的饱和蒸气压

饱和液体



饱和蒸气

饱和液体



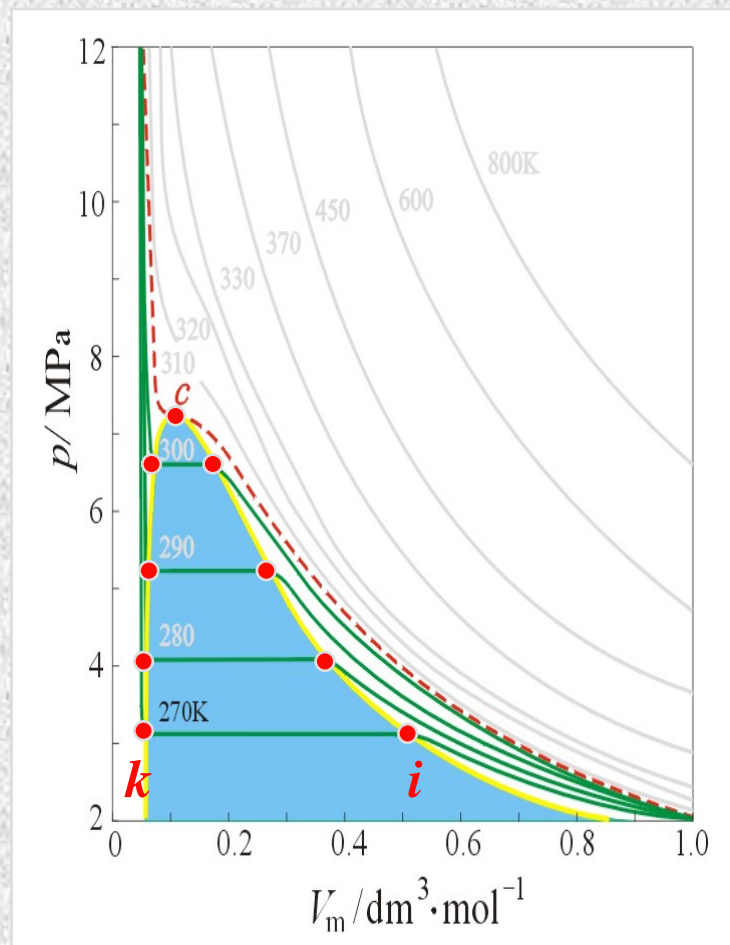
★ 流体 pV 图恒温线上的水平线段是存在气液相变化的特征

3. 饱和蒸气与饱和液体性质随温度变化

kci—双节线，气液共存区的边界线

ck—饱和液体线，
 $p^* \sim V_m(\text{L})$

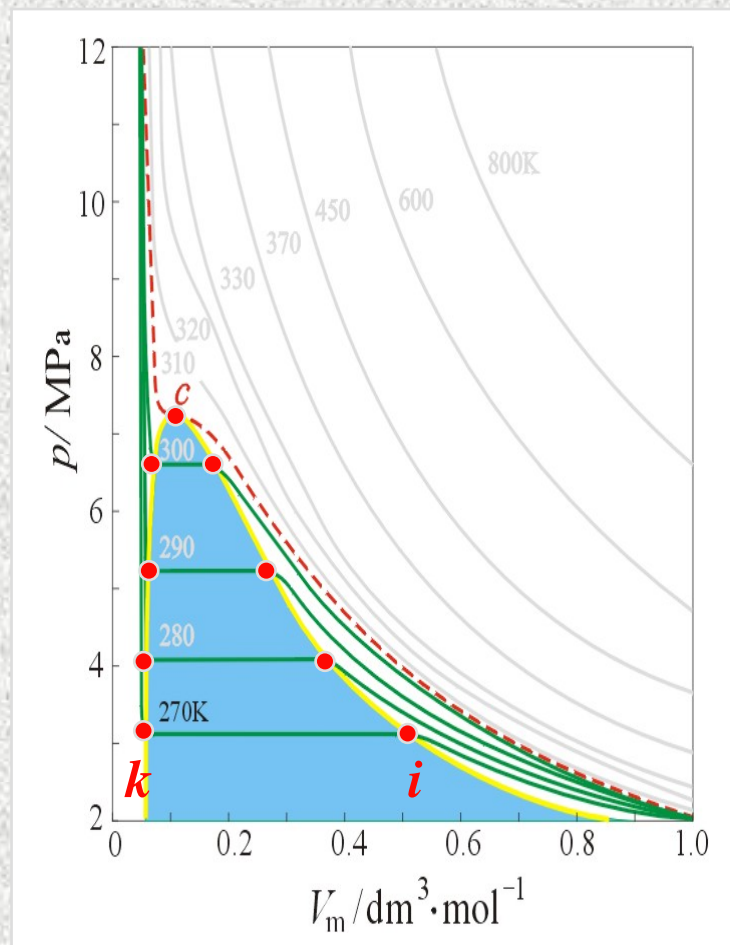
ci—饱和蒸气线，
 $p^* \sim V_m(\text{g})$



3. 饱和蒸气与饱和液体性质随温度变化

随着温度升高，水平线段逐渐缩短， $V_m(l)$ 与 $V_m(g)$ 愈来愈接近，表示饱和液体与饱和气体的差别愈来愈小。

C: 临界点



4. 临界点—气体与液体相互转化的极限，气体与液体的差别消失

临界温度 T_c

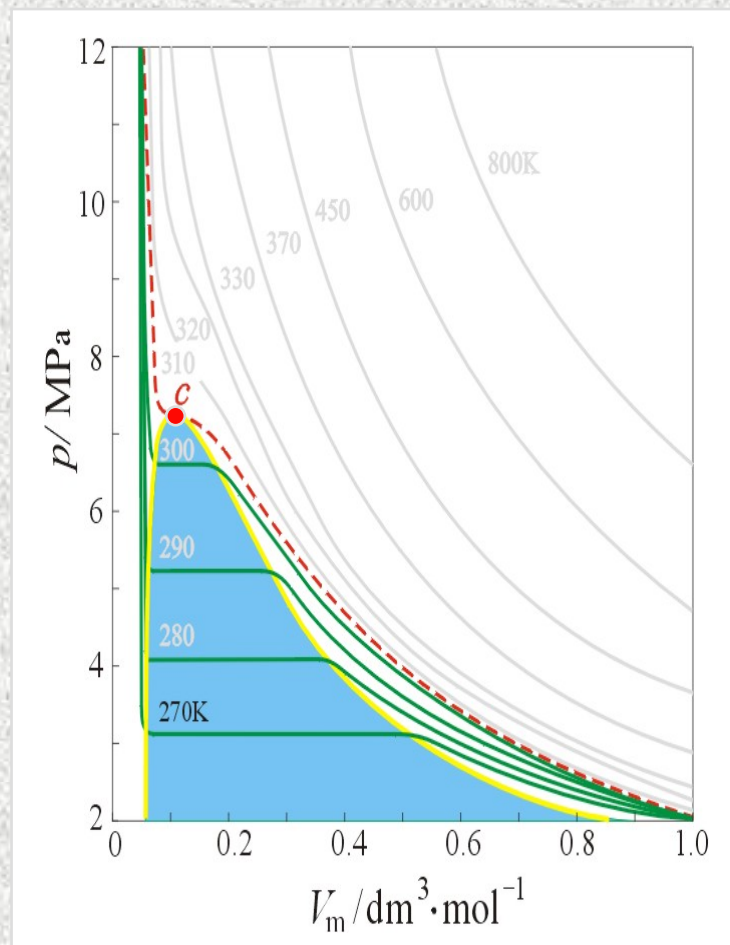
临界压力 p_c

临界体积 V_c

物质特性

临界温度是气体能够液化的最高温度！！

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$



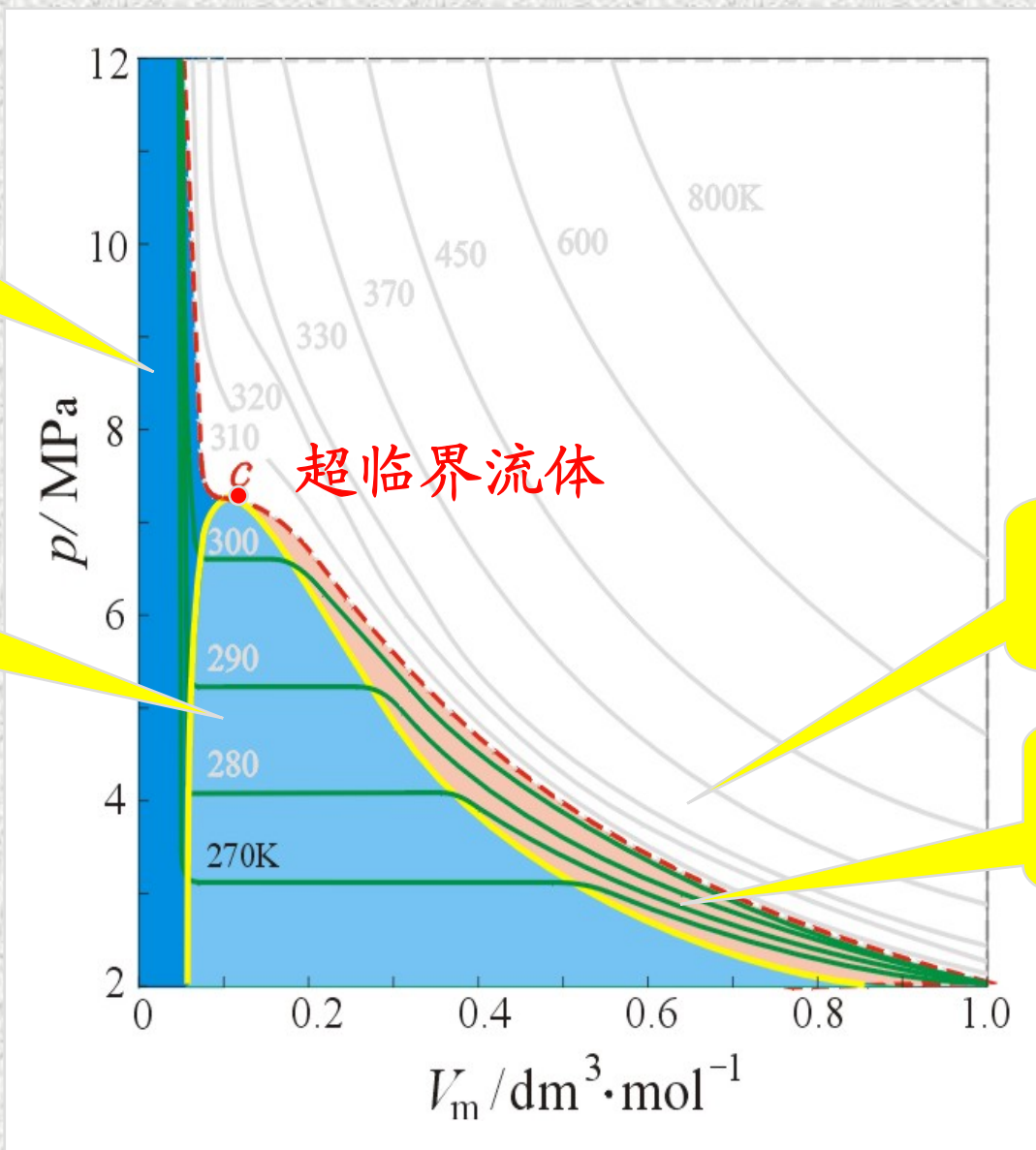
液相区
(L)

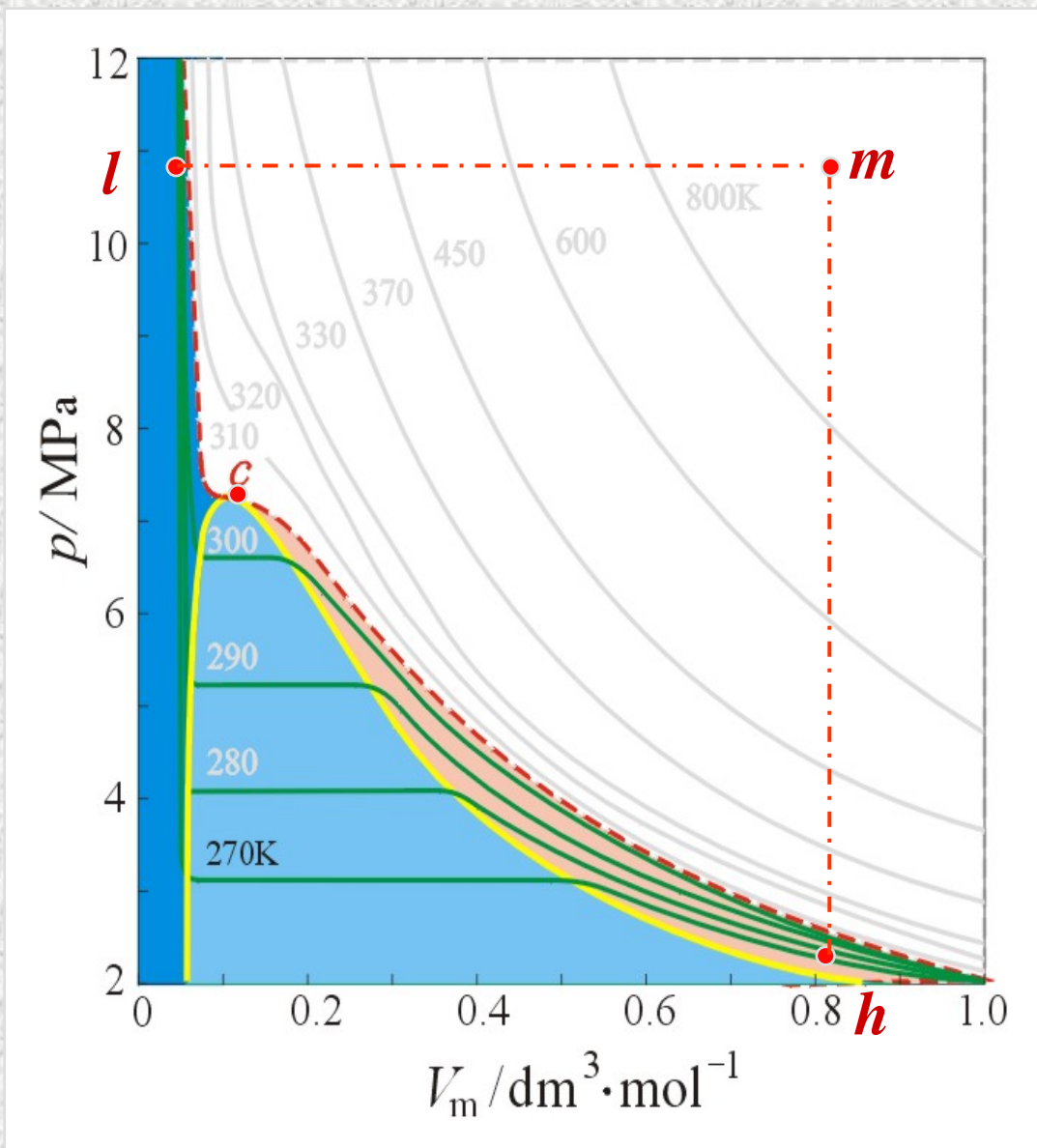
气液共存
(V-L)

超临界流体

气相区
(G)

气相区
(V)





6. 压缩因子图

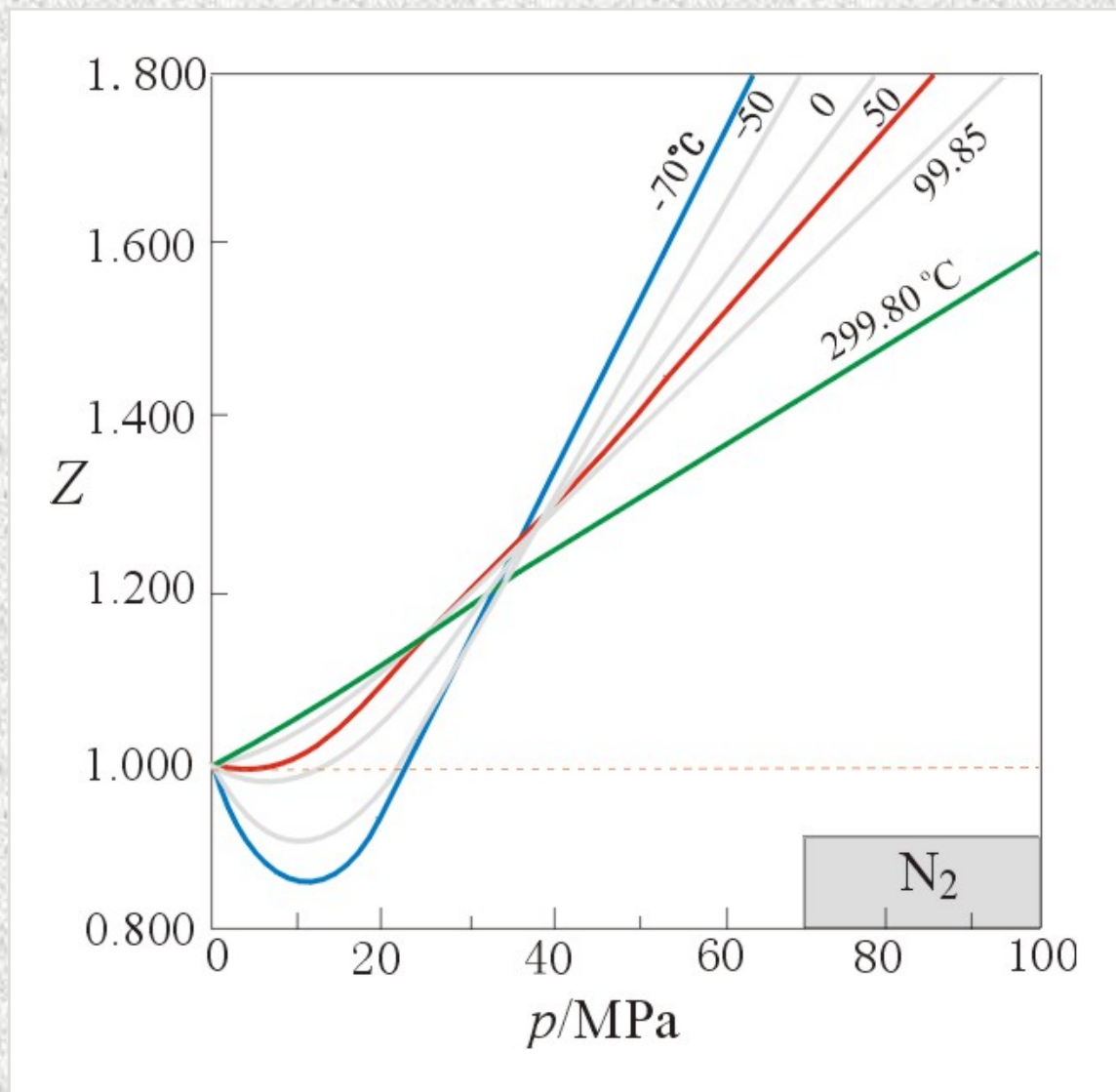
压缩因子的定义：

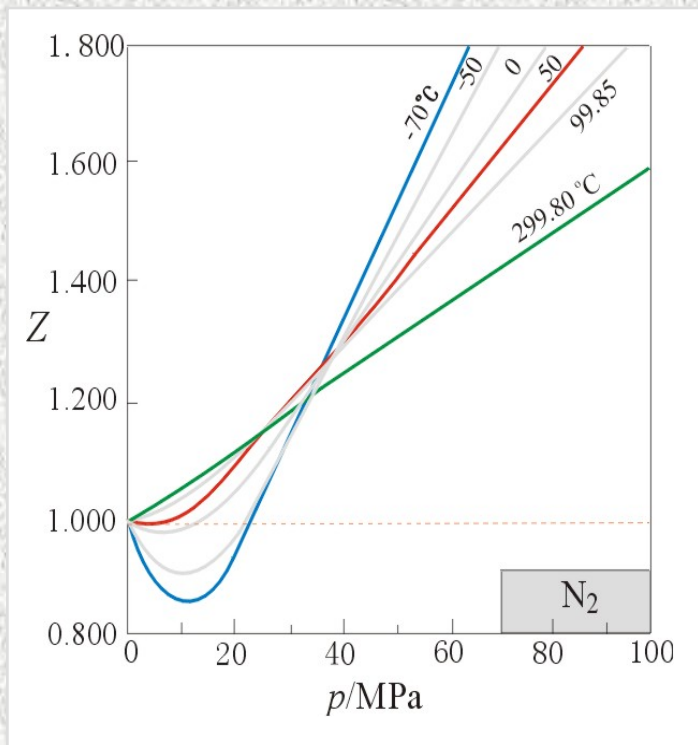
$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV}{nRT}$$

$$Z = \frac{V}{nRT / p} = \frac{V}{V^{\text{id}}}$$

物理意义： 实际气体与理想气体体积之比

理想气体， $Z=1$ ； $Z \neq 1$ ，表明偏离理想气体。





特点:

★ $p \rightarrow 0, Z \rightarrow 1$

★ p 很大, $Z > 1$ $(\partial Z / \partial p)_T > 0$

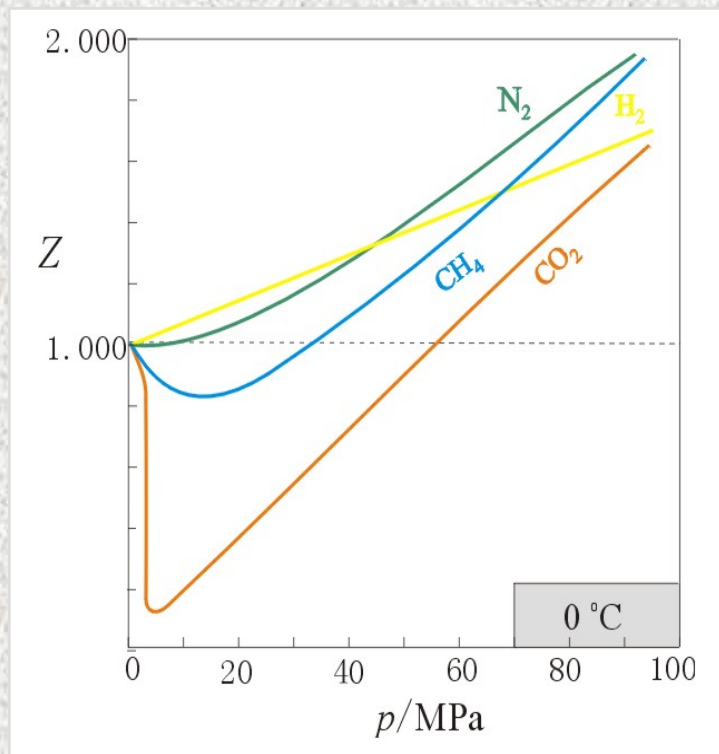
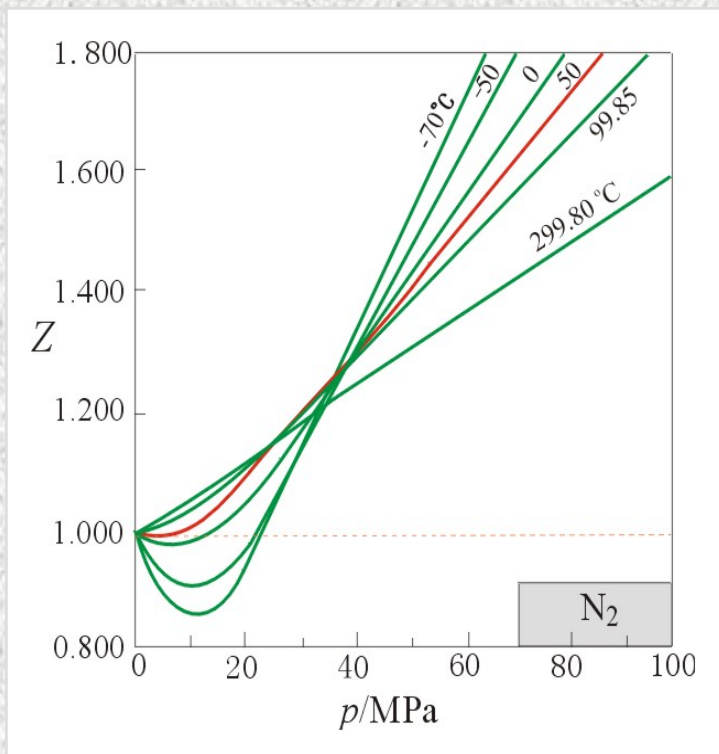
★ $p \uparrow$, 低温

$(\partial Z / \partial p)_T < 0 \rightarrow (\partial Z / \partial p)_T > 0$

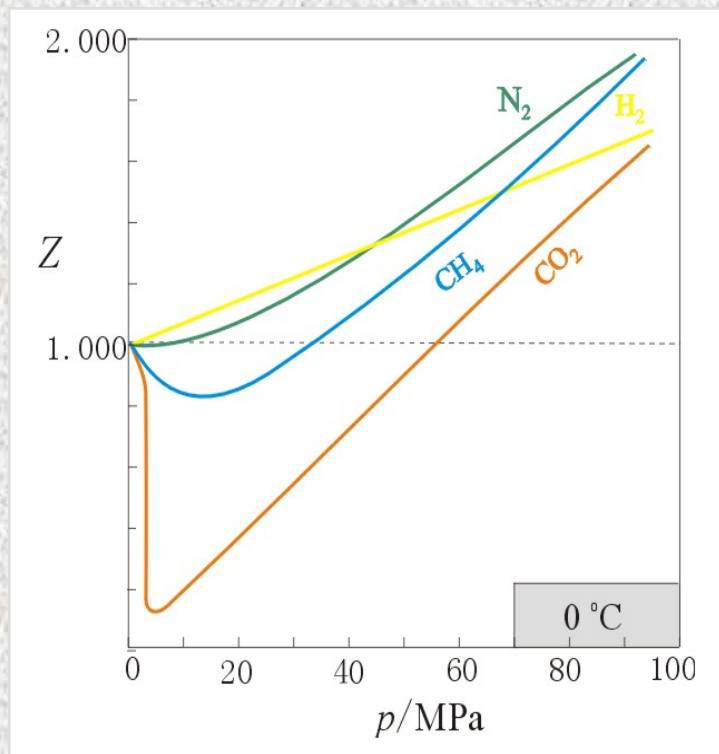
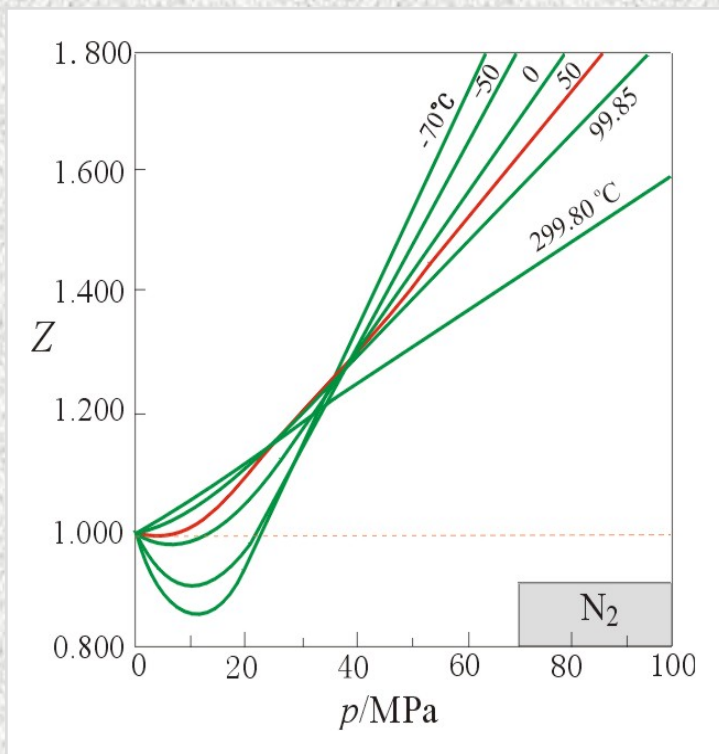
★ $p \uparrow$, 高温 $(\partial Z / \partial p)_T > 0$

定义波义耳温度 T_B :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$$



- ☺ 波义耳温度是物质（气体）的一个特性
- ☺ Z 大，气体难压缩； Z 小，气体易压缩
- ☺ 波义耳温度高，气体易液化

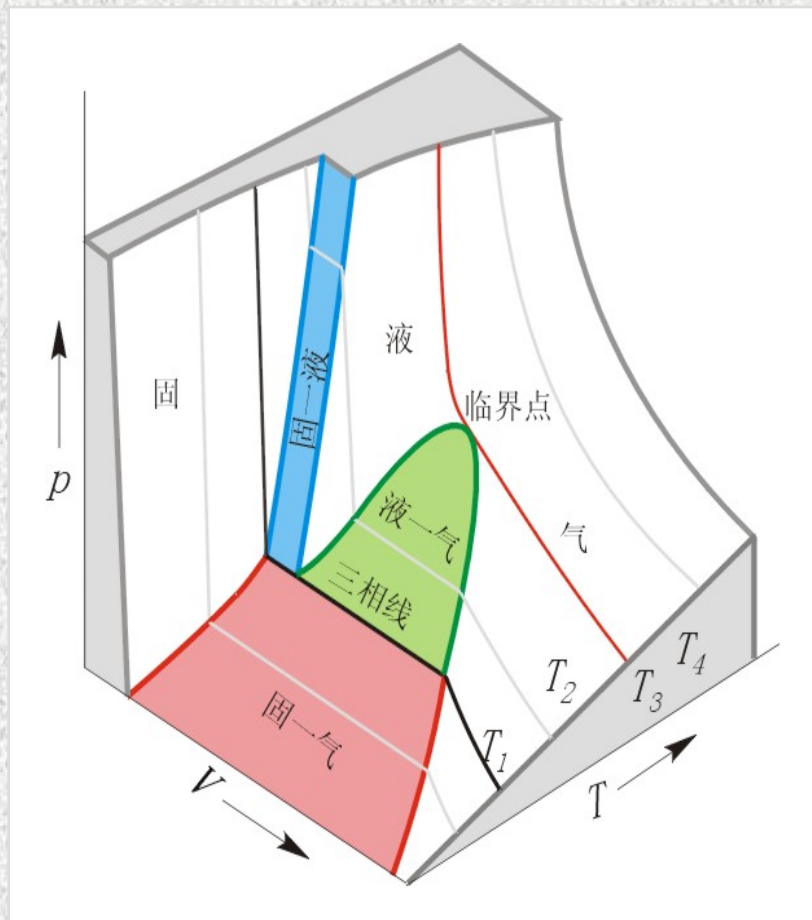


- ☺ 波义耳温度是物质（气体）的一个特性
- ☺ Z 大，气体难压缩； Z 小，气体易压缩
- ☺ 波义耳温度高，气体易液化

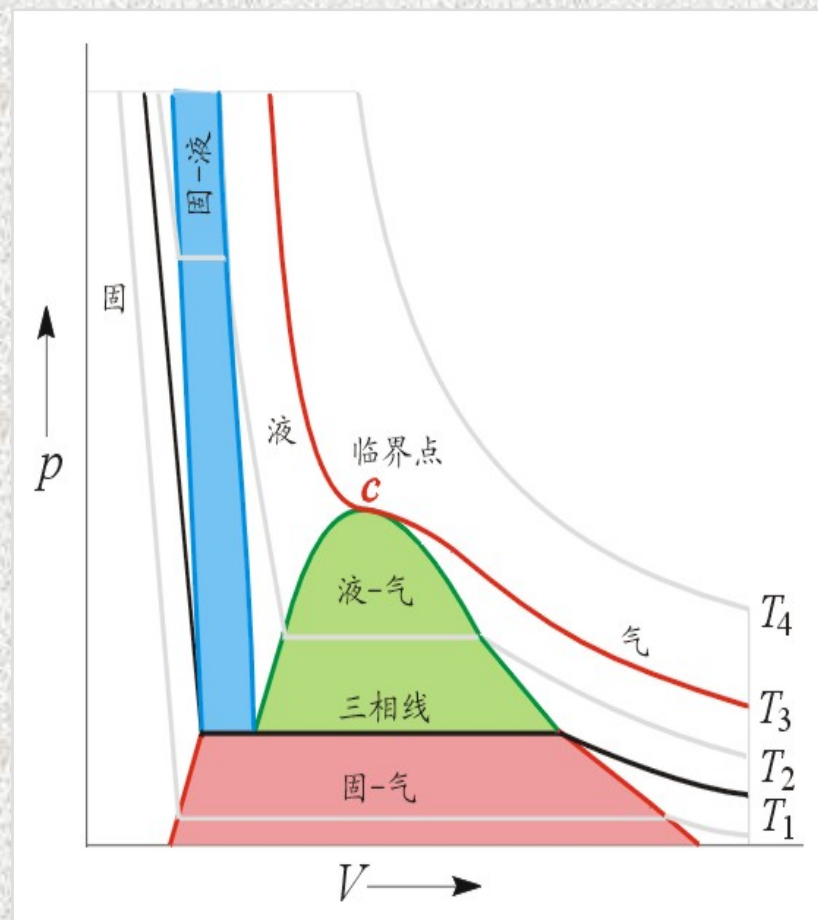
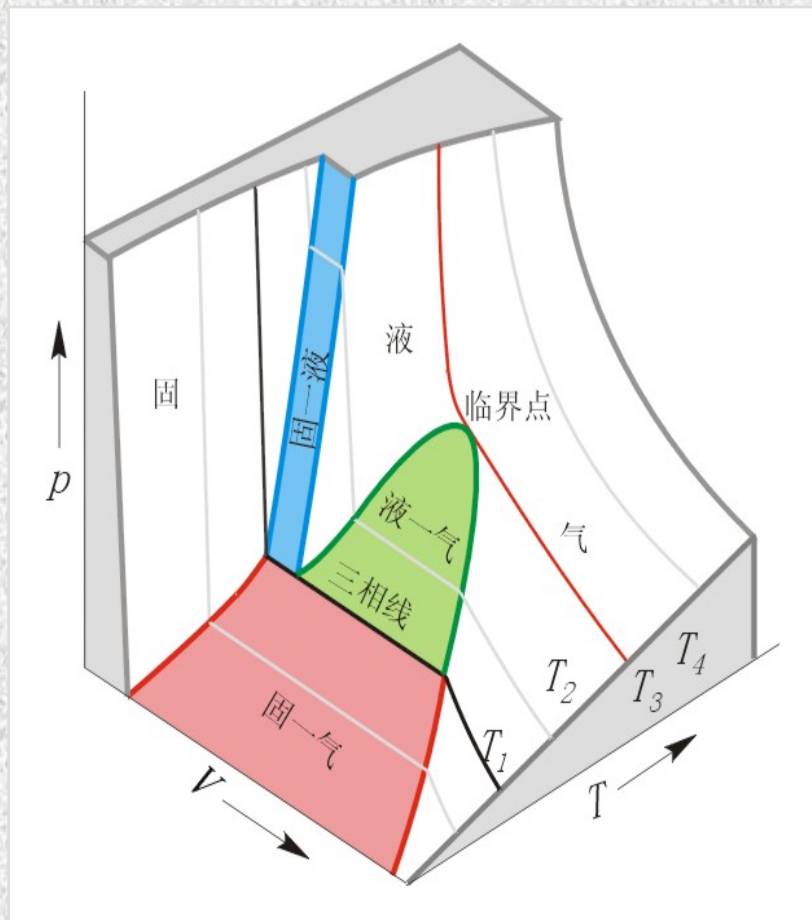
1-4 包括气液固三相的 pVT 状态图和相图

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

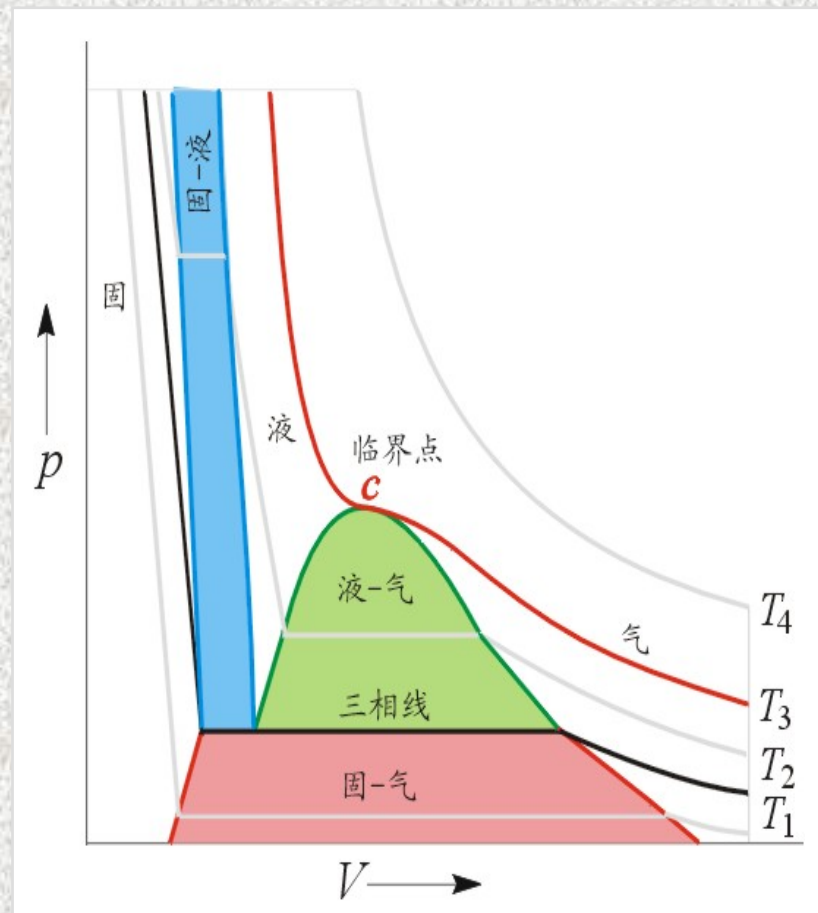
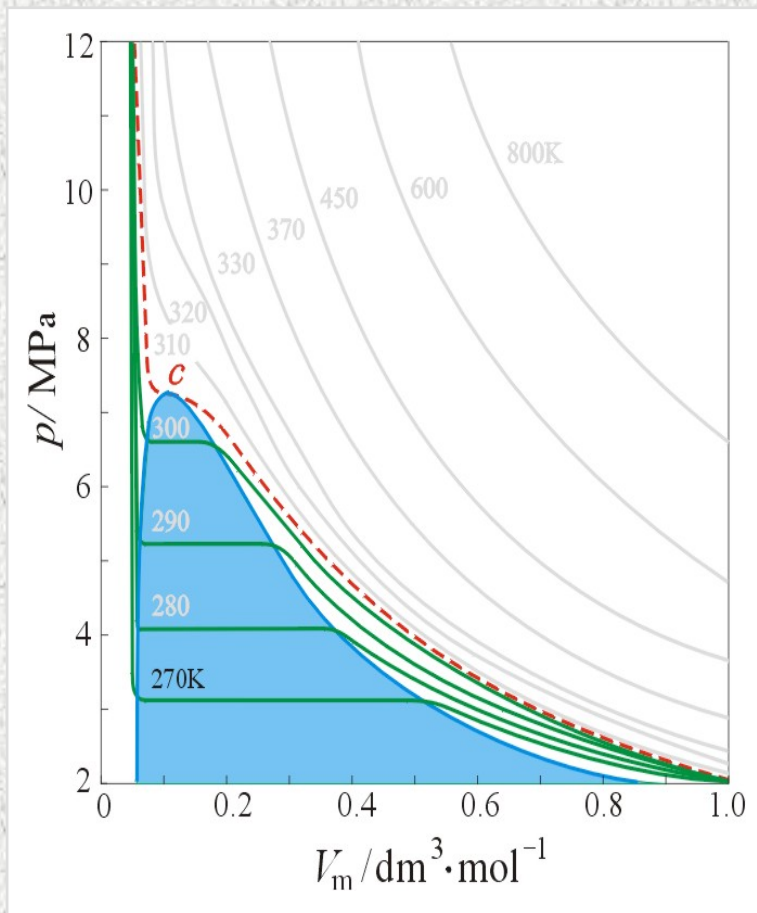
1. pVT 状态图



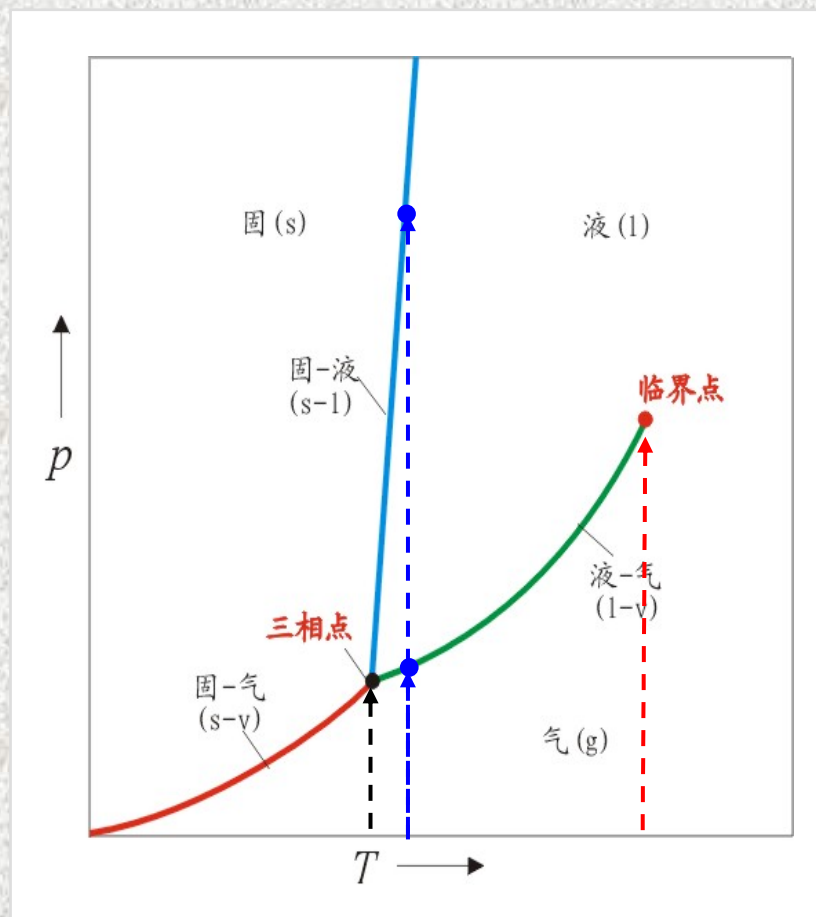
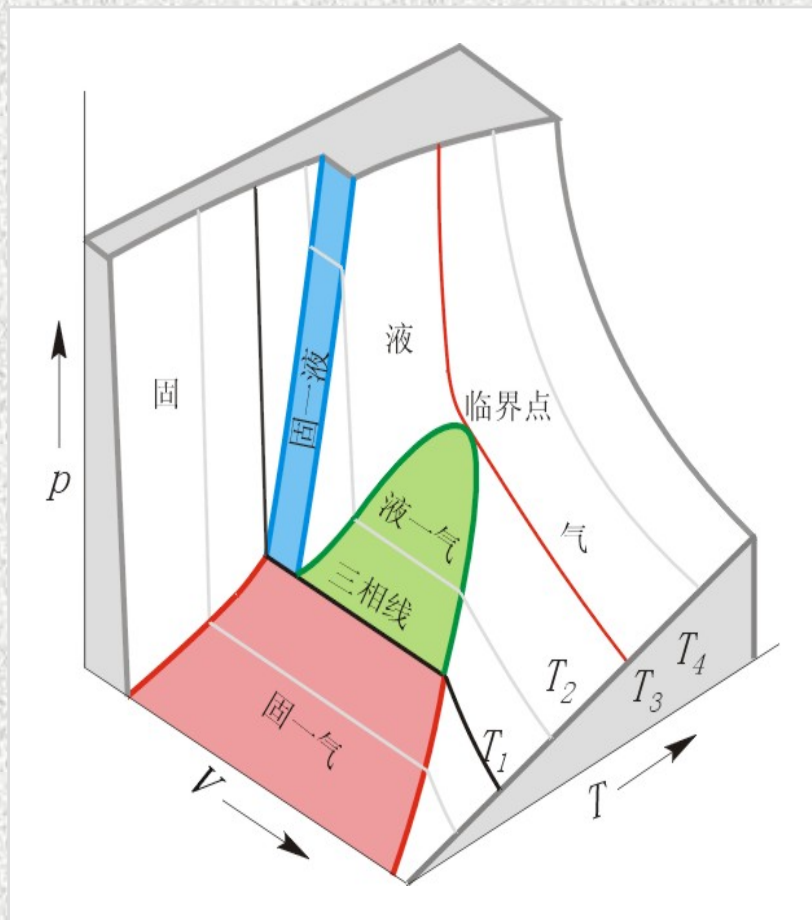
1. pVT 状态图

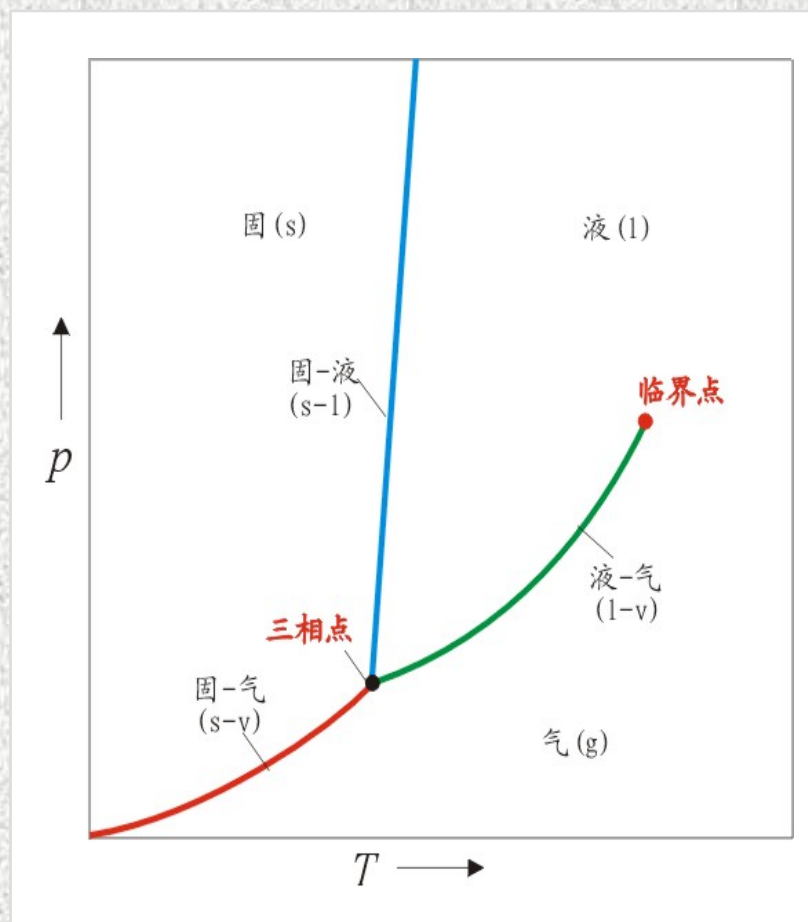
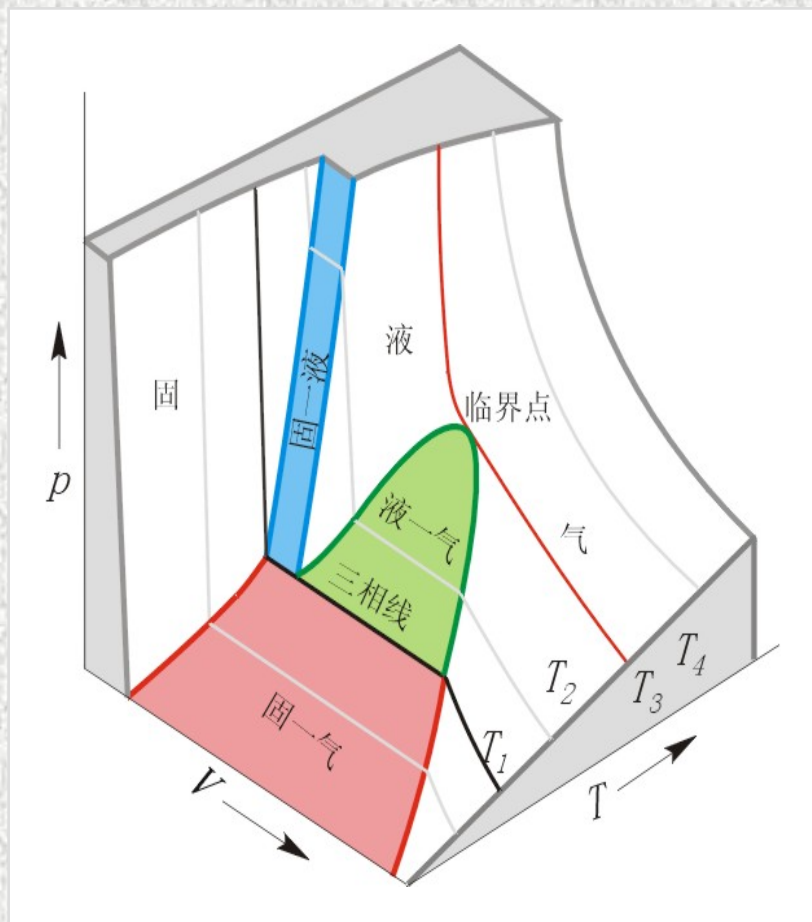


1. pVT 状态图

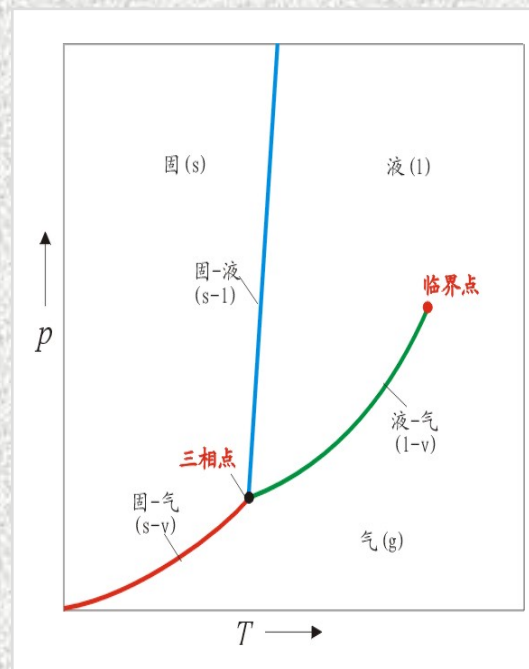
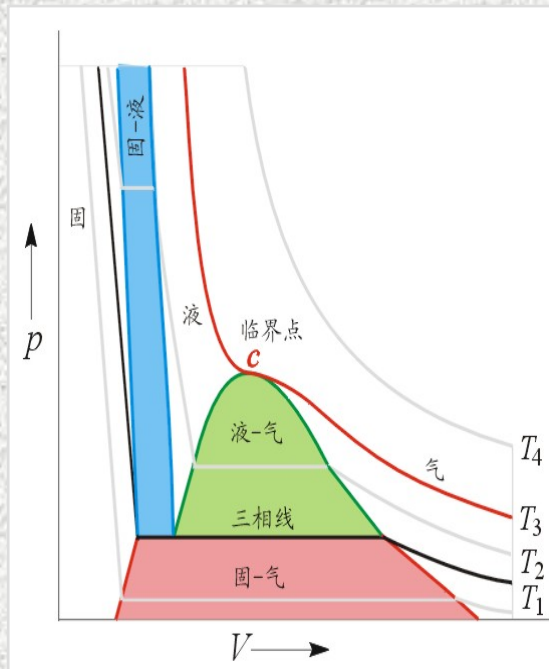
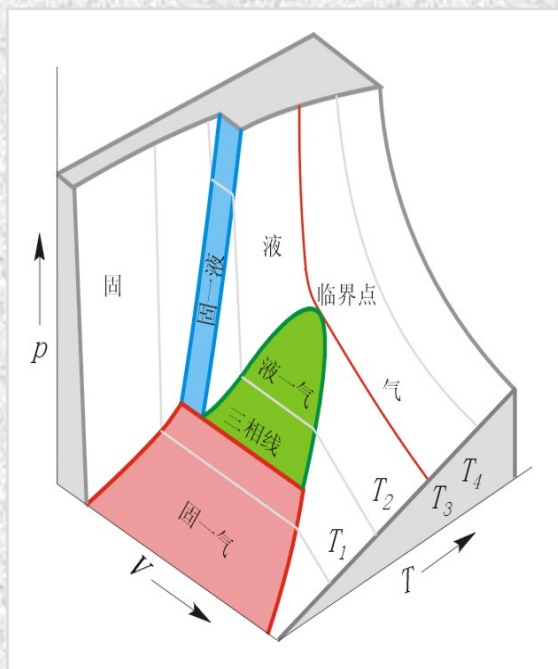


2. 相图

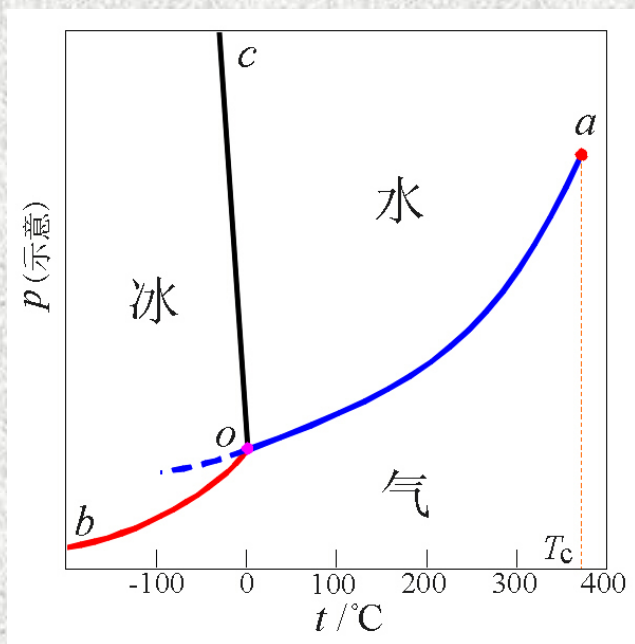




★如果系统中存在互相平衡的两相(气液、气固、液固)，它的温度与压力**必定**正好处于**曲线上**



水的相图

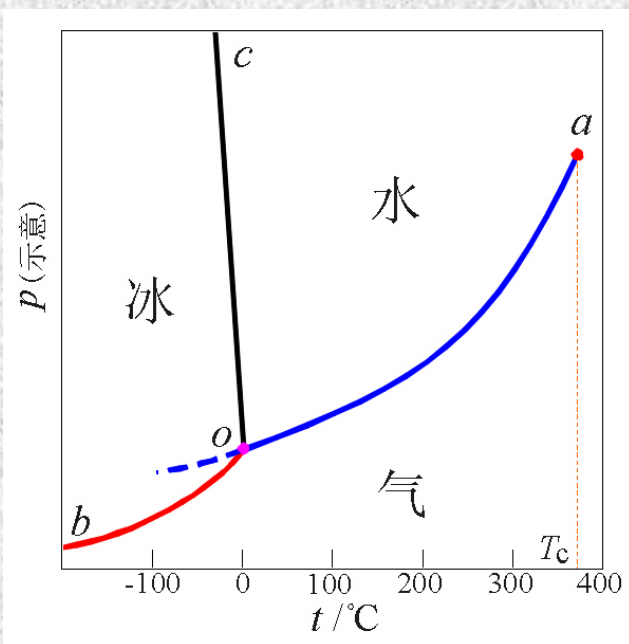


oa—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

★如果系统中存在互相平衡的气液两相，它的温度与压力必定正好处于曲线上

$t / ^\circ\text{C}$	-10	-5	0.01	20	100	374 °C
p^* / Pa	285.7	421.0	610.5	2337.8	101325	22.04 MPa

水的相图



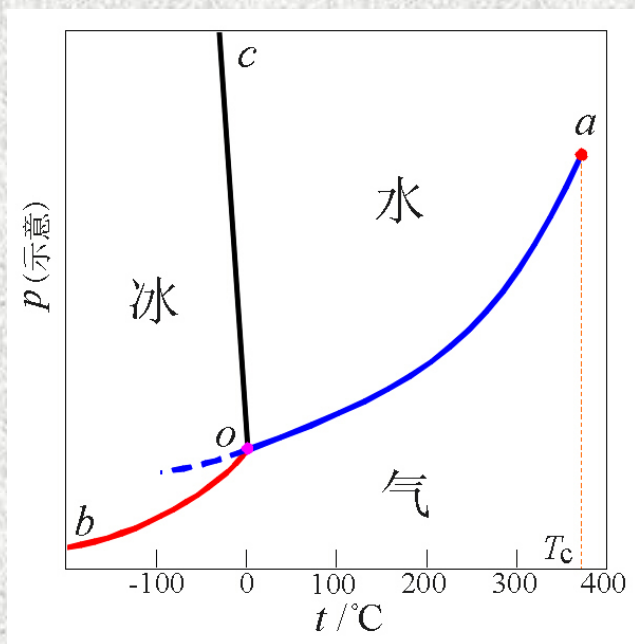
oa—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

ob—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

★如果系统中存在互相平衡的气固两相，它的温度与压力必定正好处于曲线上

$t / ^\circ\text{C}$	-30	-20	-15	-10	-5	0.01
p^* / Pa	38.1	103.5	165.5	260.0	401.7	610.5

水的相图



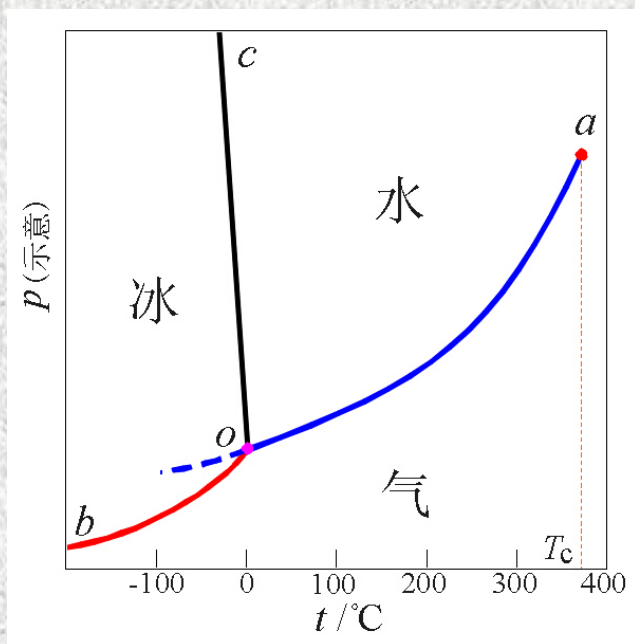
oa—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

ob—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

oc—水的液固平衡线；水的冰点随压力的变化

p / Mpa	610.5×10^{-6}	0.101325	59.8	110.4	156.0	193.5
$t / ^\circ\text{C}$	0.01	0.0025	-5.0	-10.0	-15.0	-20.0

水的相图



oa—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

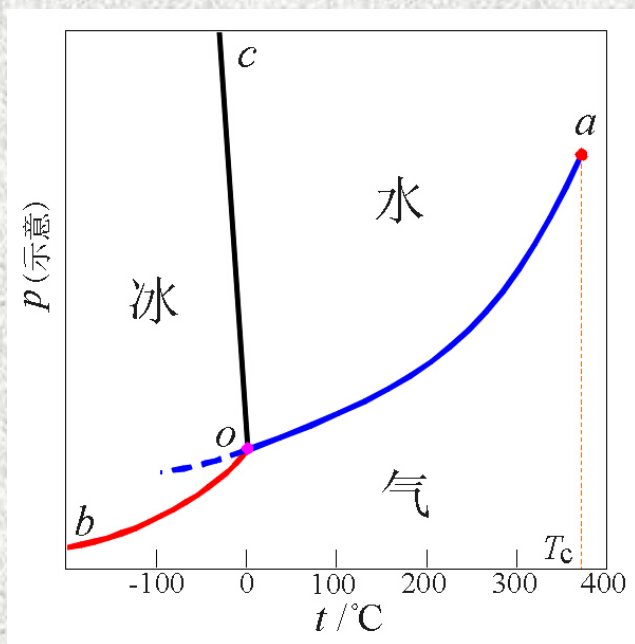
ob—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

oc—水的液固平衡线；水的冰点随压力的变化

o (**oa, ob, oc** 三线的交点)—水的三相点

★如果系统中存在互相平衡的气液固三相，它的温度与压力是唯一的， $p=610.5\text{Pa}$ (4.579mmHg)， $t=0.01^\circ\text{C}$

水的相图



oa—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

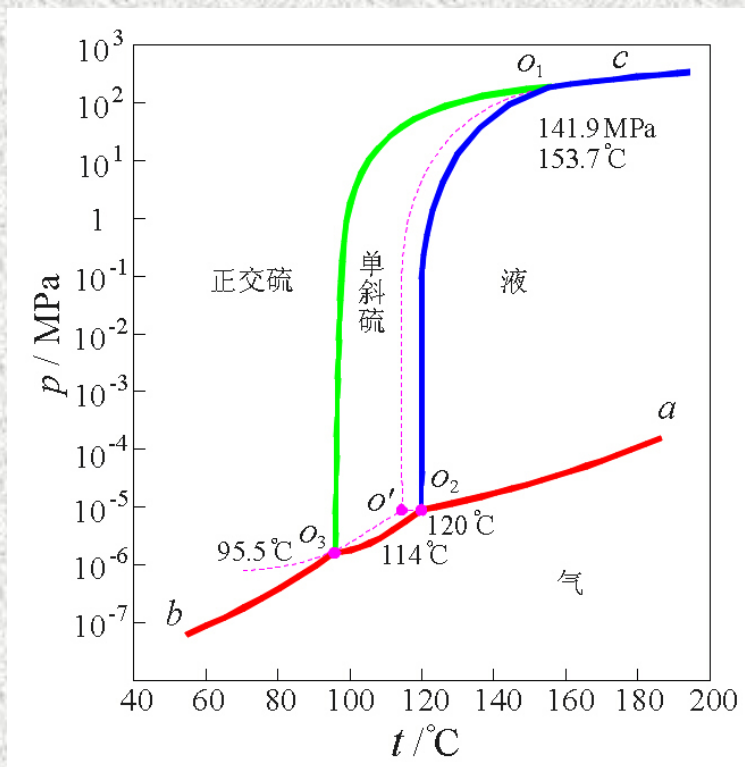
ob—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

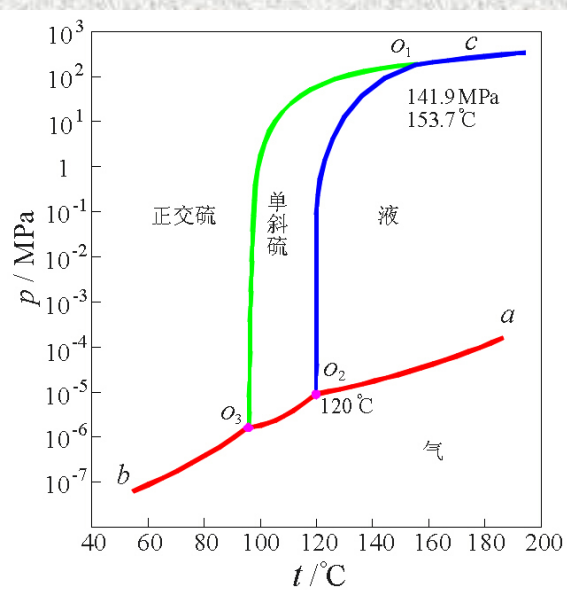
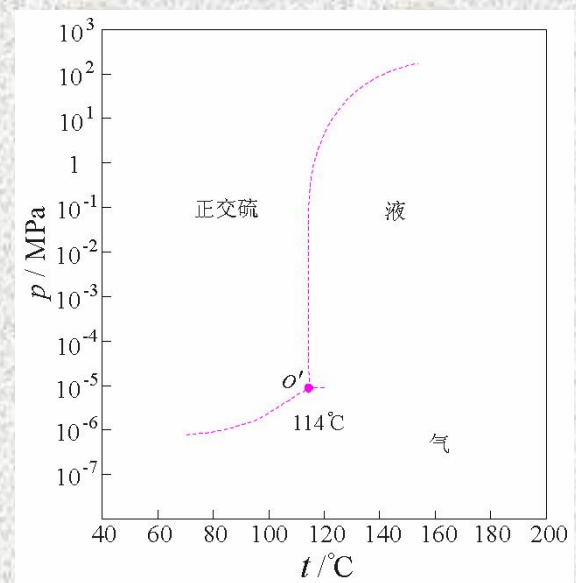
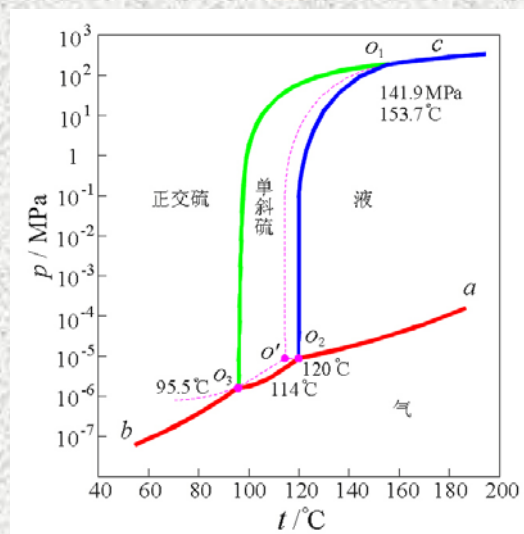
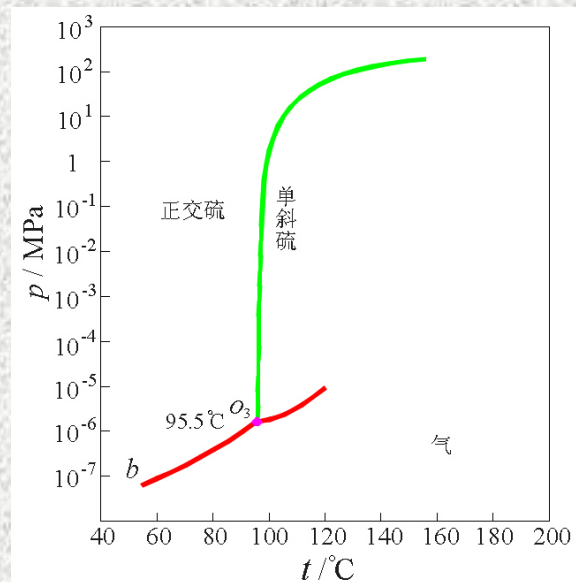
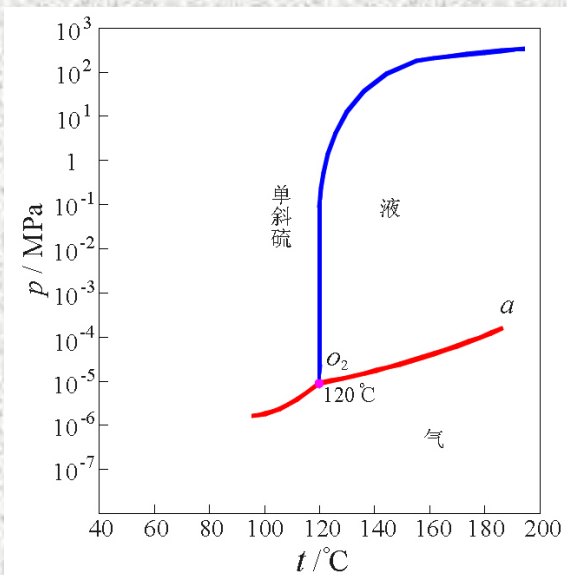
oc—水的液固平衡线；水的冰点随压力的变化

o (**oa, ob, oc** 三线的交点)—水的三相点

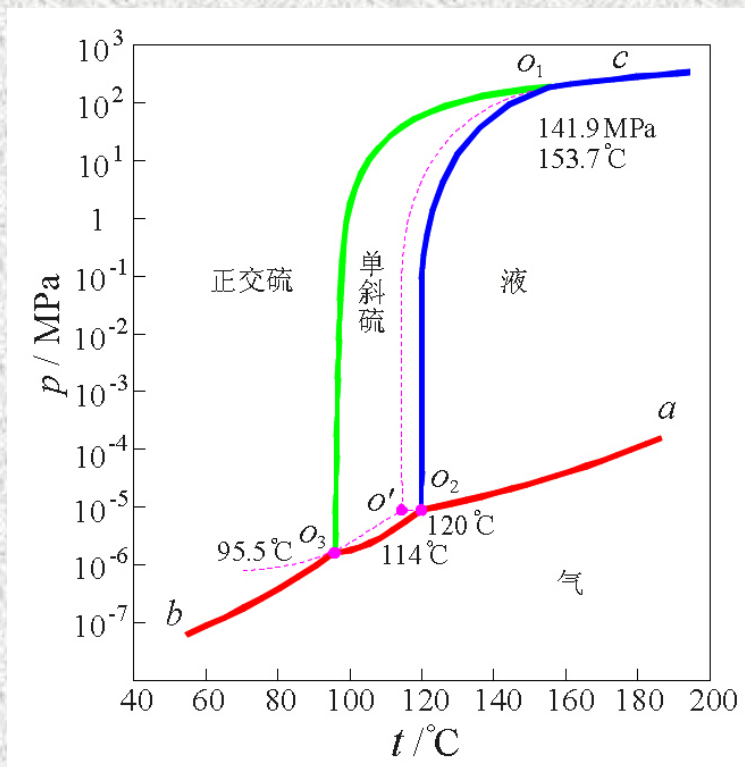
虚线—亚稳平衡线；**oa**线向低温方向的延长线；过冷水的饱和蒸气压随温度变化的曲线

硫的相图

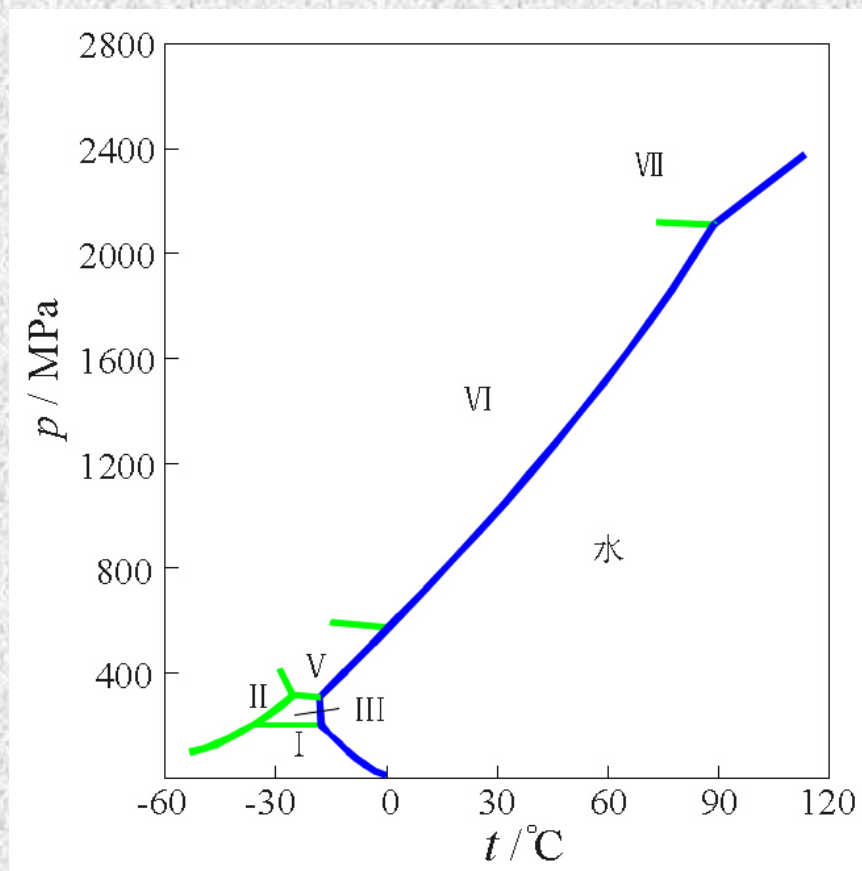




硫的相图



水的相图（高压部分）



1-5 范德华方程

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

实际流体与理想气体的差别:

- ★ 分子间有相互作用
- ★ 分子具有体积

$$pV=nRT$$

$$p(V - \Delta V)=nRT$$

$$(p + \Delta p)(V - \Delta V)=nRT$$

实际流体与理想气体的差别：

- ★ 分子间有相互作用
- ★ 分子具有体积

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a / V_m^2 —内压；因分子间有吸引力而对压力的校正

b —已占体积，因分子有一定大小而对体积的校正，它相当于1摩尔气体中所有分子本身体积的4倍

1. 压缩因子和波义耳温度

将范德华方程改写为：

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

★ 第一项可看作没有吸引力的硬球流体的压力；

★ 第二项则是吸引力的贡献，即内压

$$\begin{aligned} Z &= \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \\ &= 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots - \frac{a}{RTV_m} \end{aligned}$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m}$$

$$= 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots - \frac{a}{RTV_m}$$

★ 高压, $Z > 1$

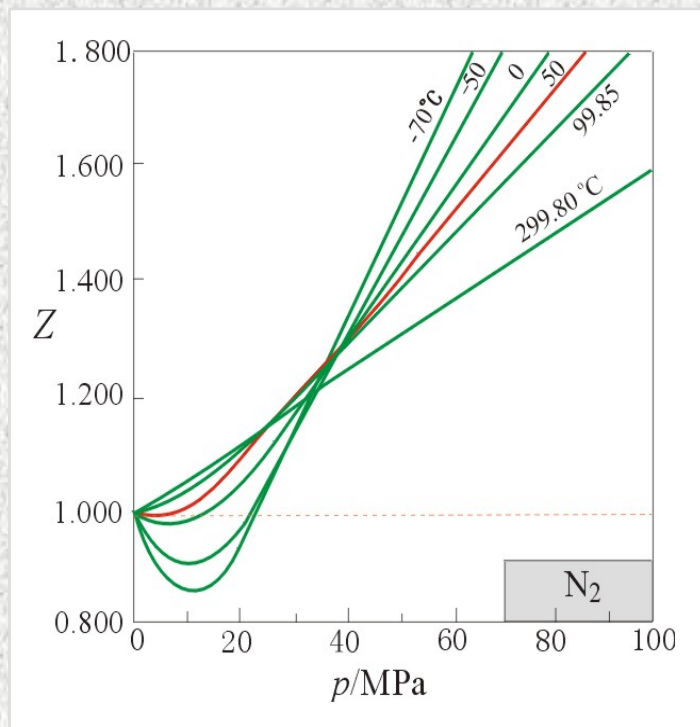
★ 低压 $Z \approx 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V_m}$

低温, $T < T_B$, $Z < 1$

高温, $T > T_B$, $Z > 1$

$T = T_B$, $Z = 1$

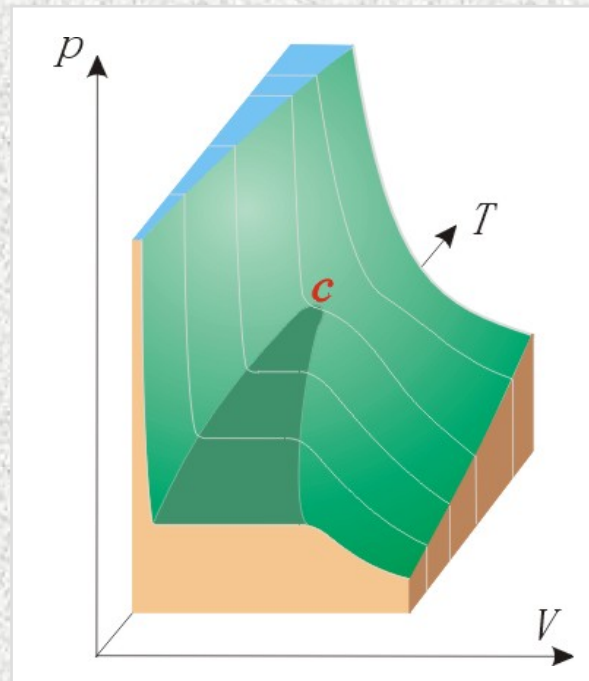
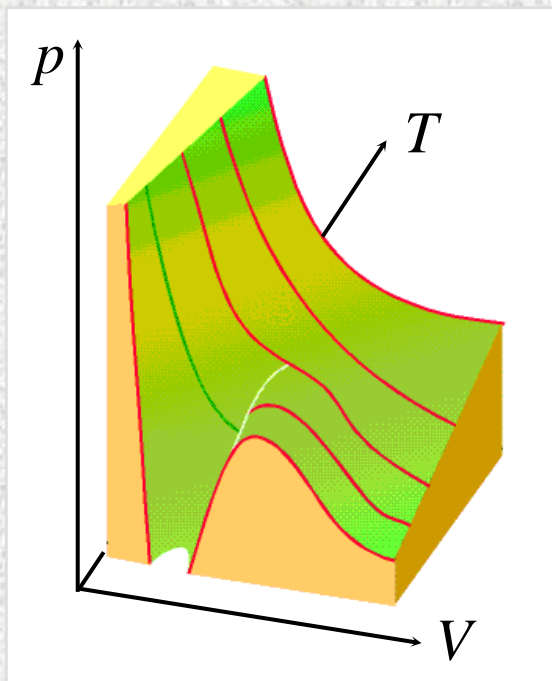
$b = a / (RT)$ $T_B = a / (Rb)$



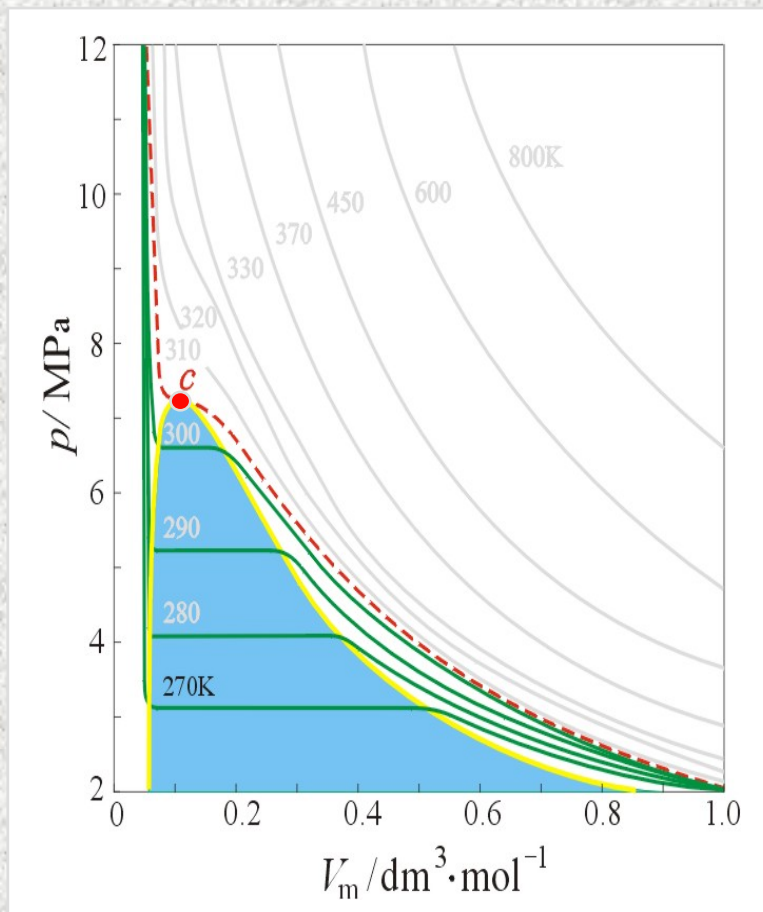
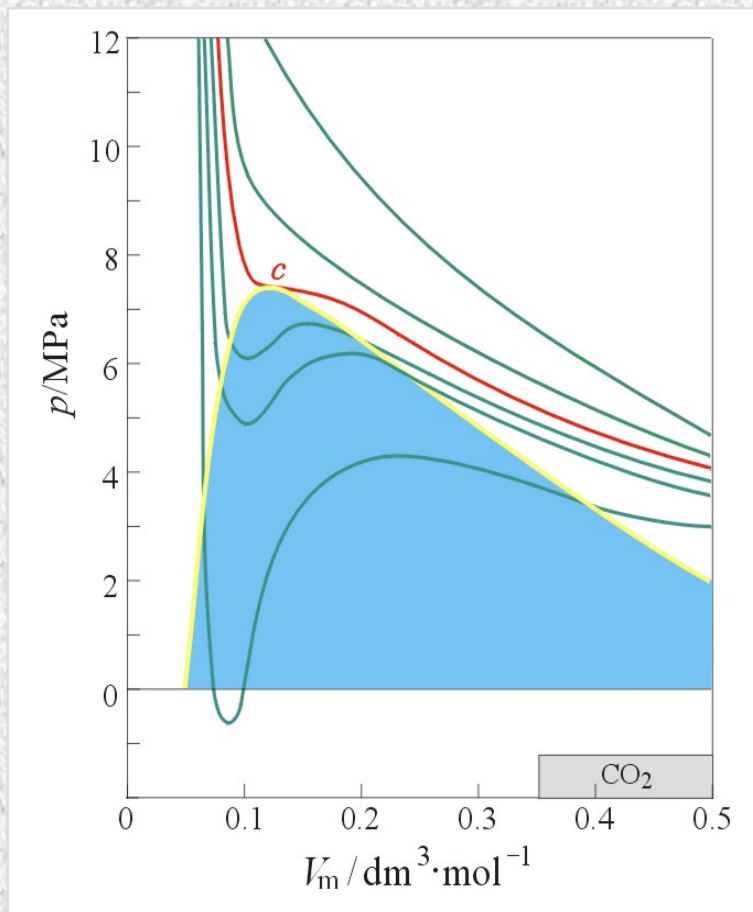
2. 对气液相变的应用

将范德华方程改写为：

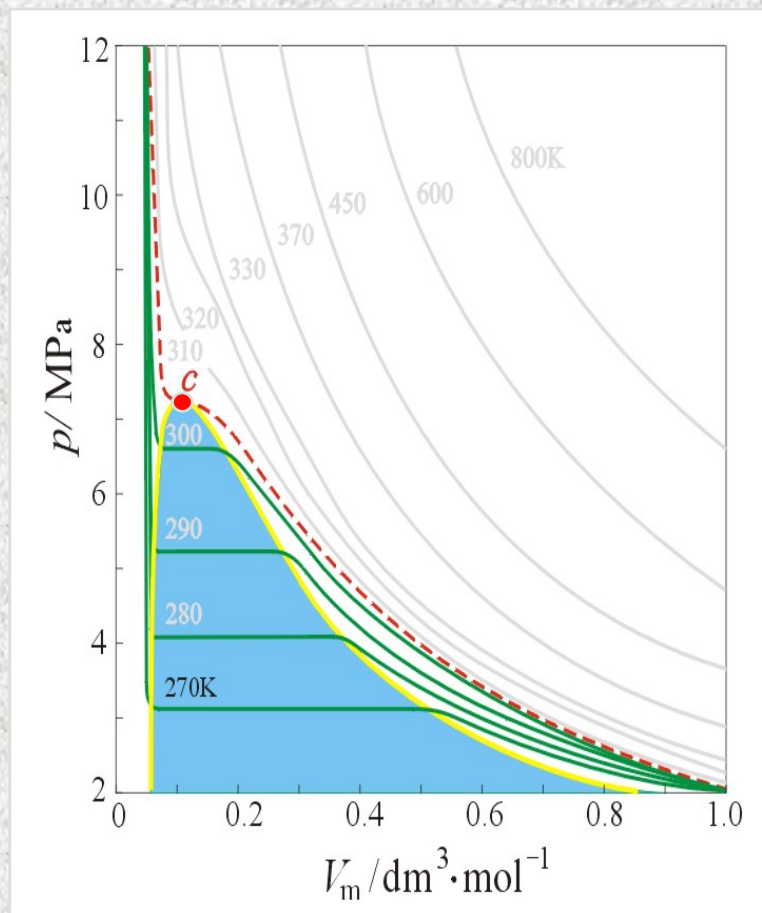
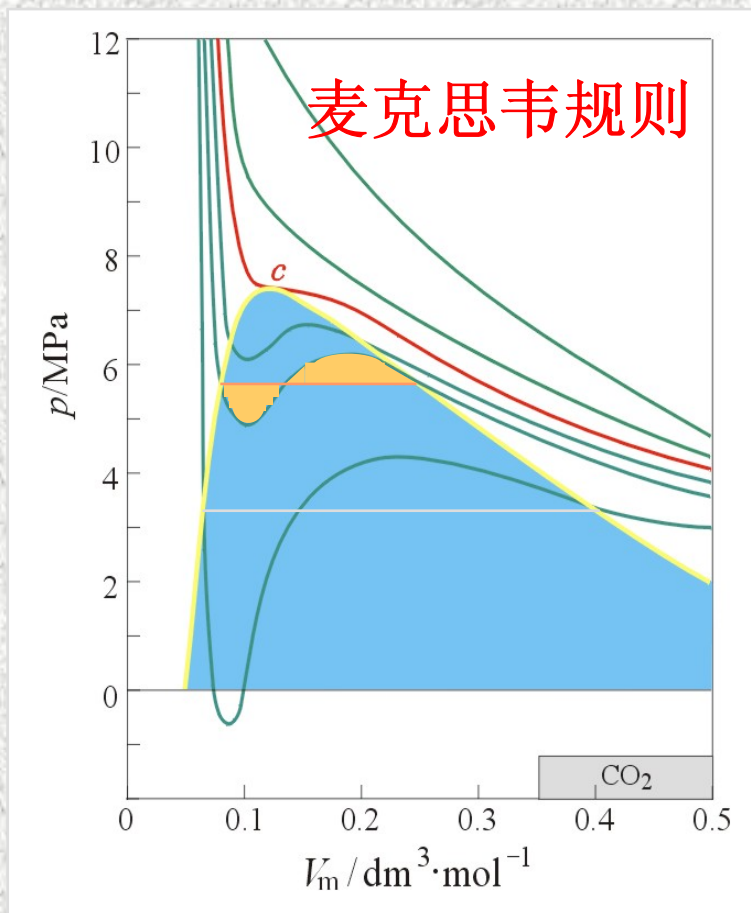
$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$



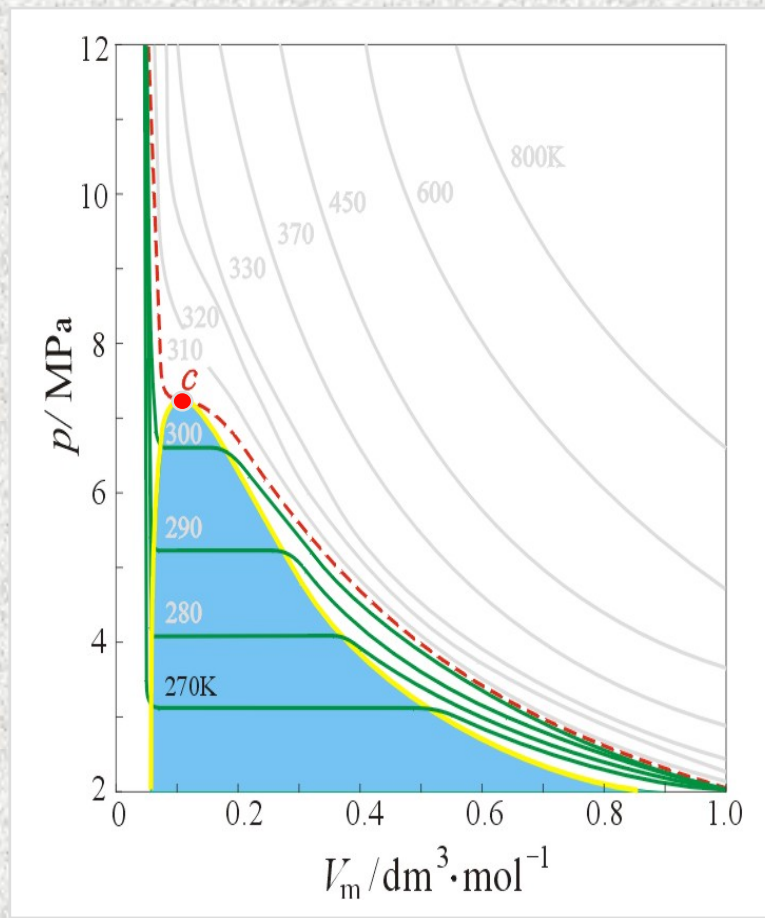
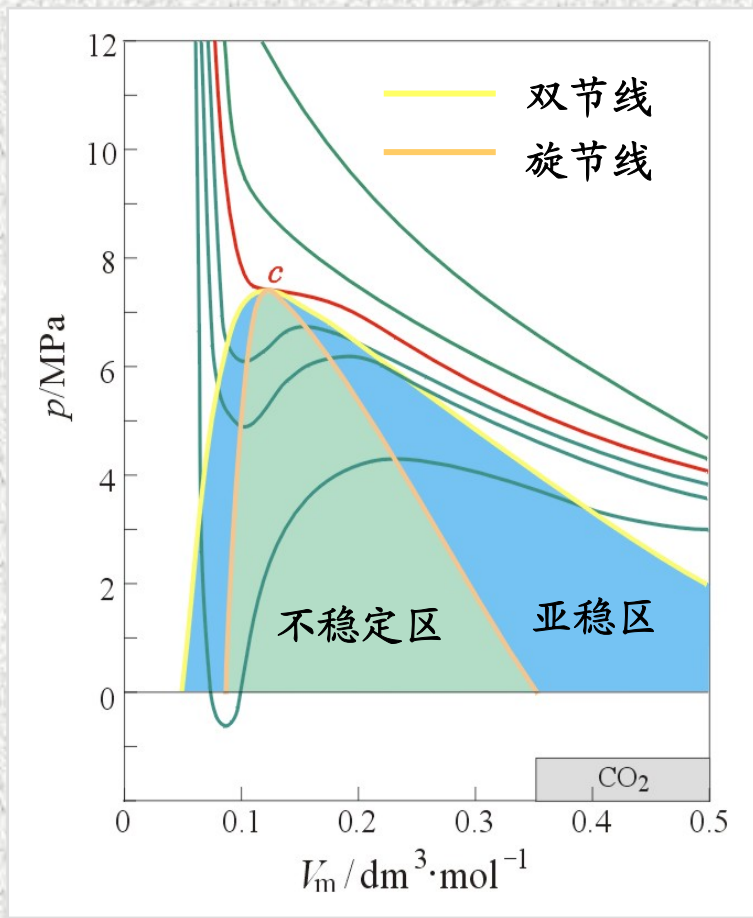
2. 对气液相变的应用

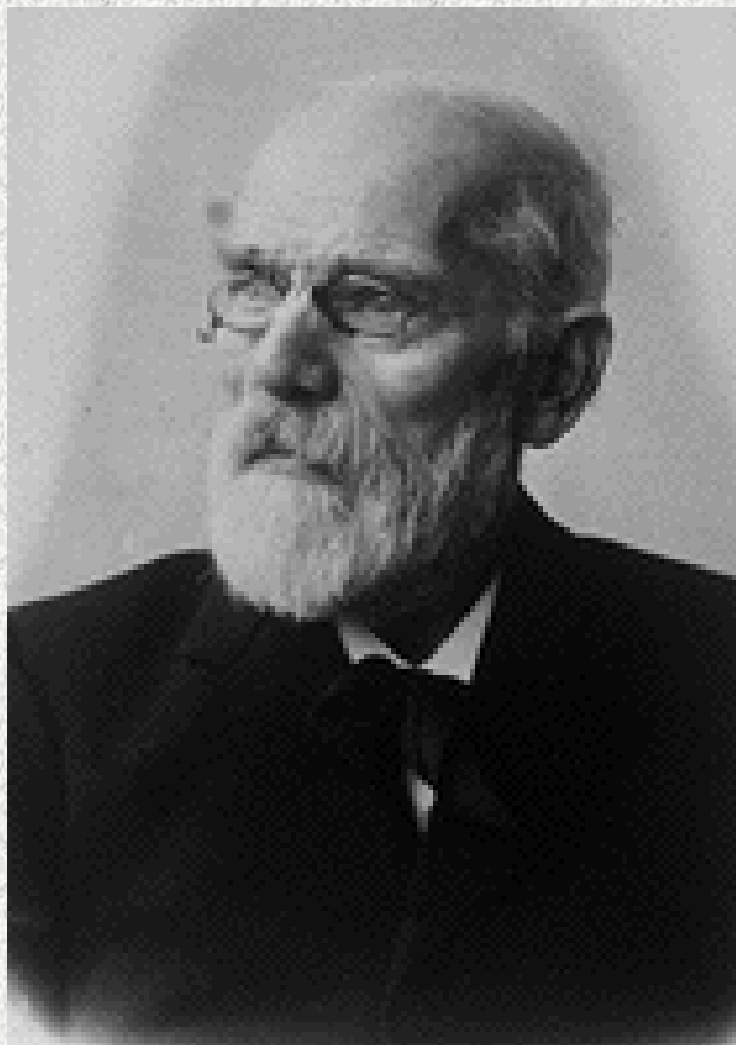


2. 对气液相变的应用



2. 对气液相变的应用





3. 范德华方程的改进

RK方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)}$$

PR方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

PT方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + c(V_m - b)}$$

CSvdW方程

$$p = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{[V_m(1 - y)]^3} - \frac{a}{V_m^2} \quad y = \frac{b}{4V_m}$$

1-6

普遍化计算和对应状态原理

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

1. 范德华方程的普遍化

将范德华方程应用于临界点

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

∵ $T=T_c$ 时

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

1. 范德华方程的普遍化

将范德华方程应用于临界点

$$\left\{ \begin{array}{l} p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \\ -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \\ \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} p_c, V_c, T_c \\ a, b, R \end{array}$$

1. 范德华方程的普遍化

将范德华方程应用于临界点

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$a = 3p_c V_c^2 = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} = \frac{9}{8} RT_c V_c$$

$$b = \frac{V_c}{3} = \frac{RT_c}{8p_c}$$


$$R = \frac{8p_c V_c}{3T_c} \quad \Rightarrow \quad Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

定义:

对比压力 $p_r \stackrel{\text{def}}{=} p/p_c$

对比温度 $T_r \stackrel{\text{def}}{=} T/T_c$

对比体积 $V_r \stackrel{\text{def}}{=} V/V_c$


$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

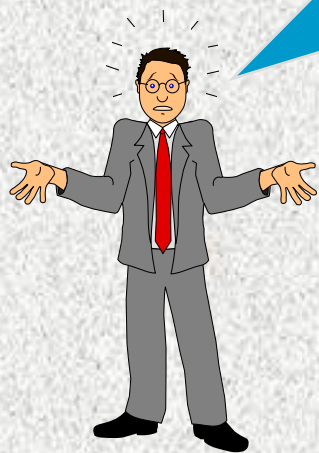
$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{3}{8} \frac{p_r V_r}{T_r}$$



普遍化vdw方程

不同气体如果有相同的对比压力和对比温度，我们就称这些气体处于相同的对比状态或处于对应状态。

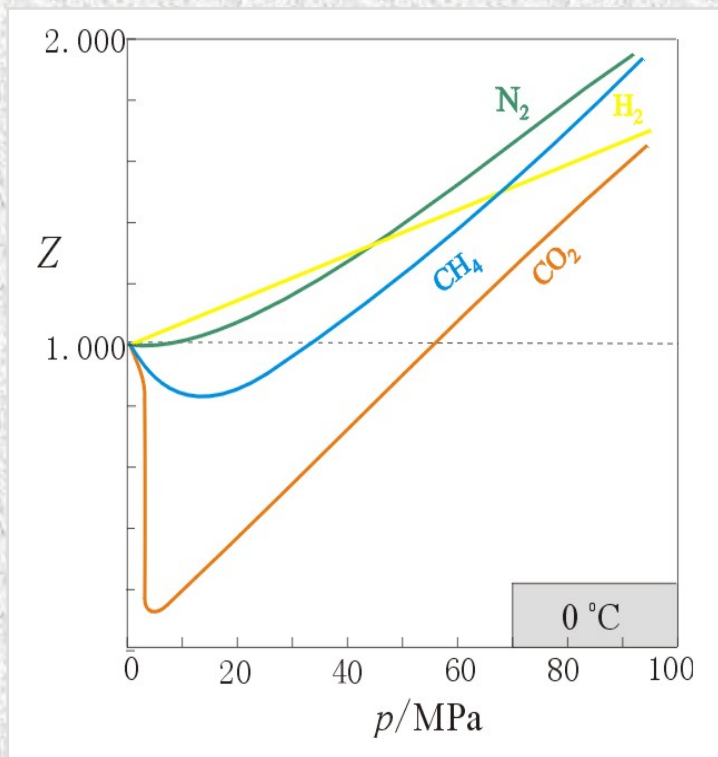


2. pVT 关系的普遍化计算

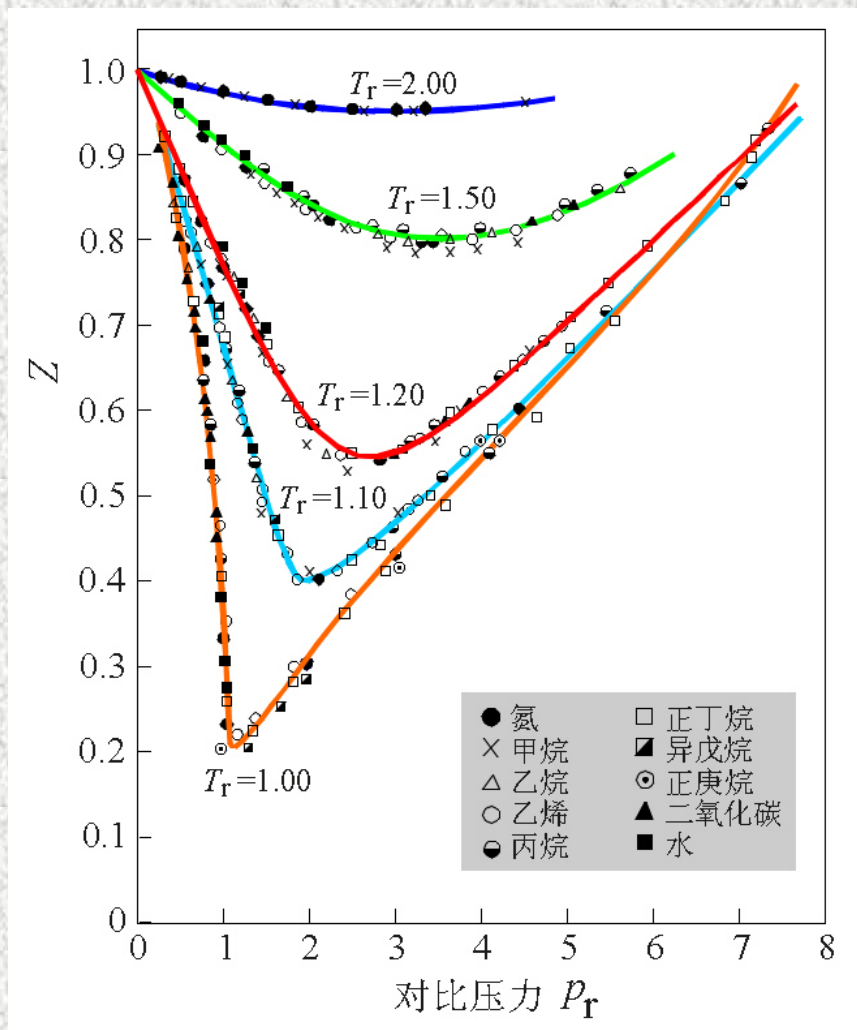
表 1-8 部分气体的临界压缩因子

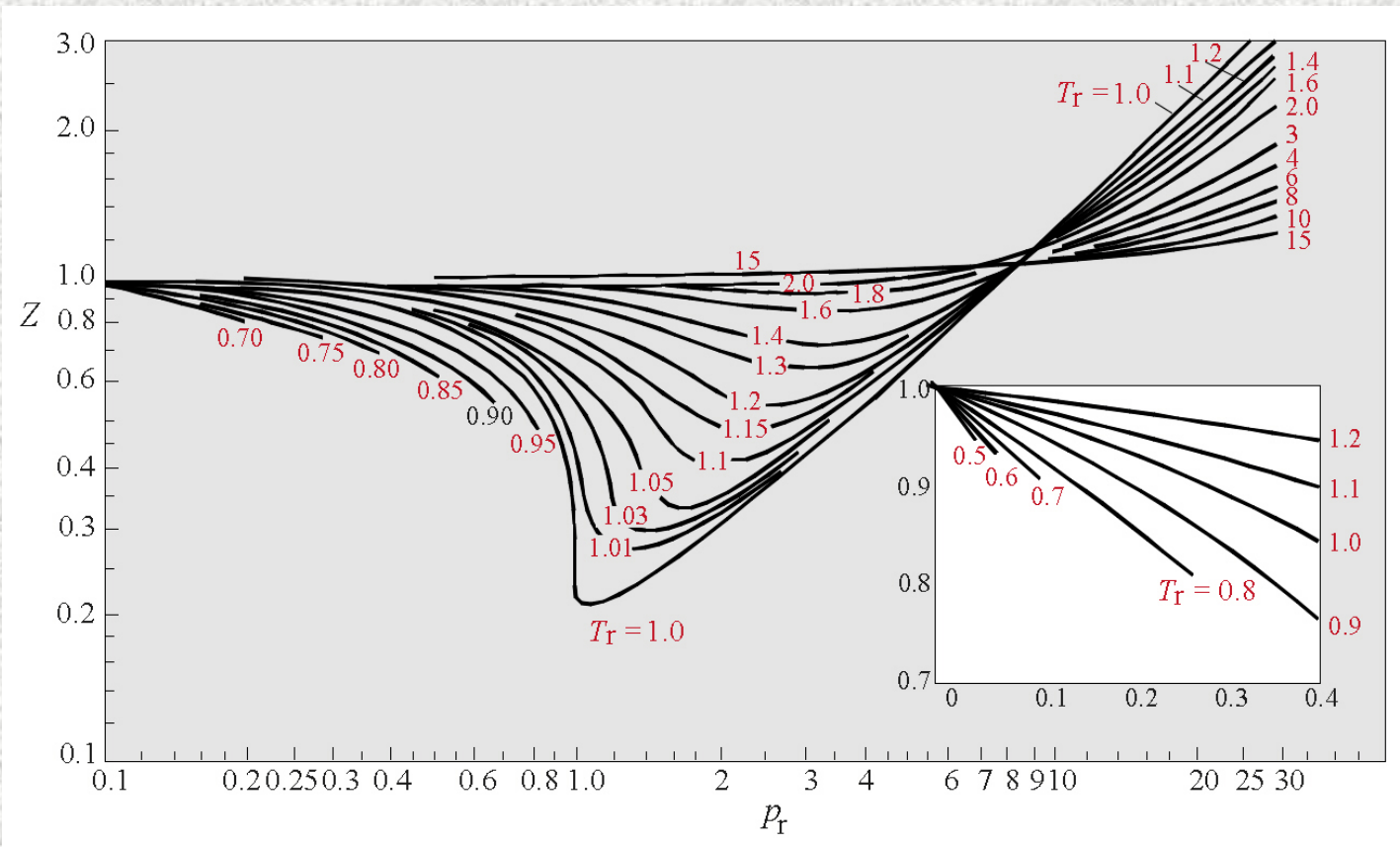
气体	H ₂	N ₂	CO	Ar	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₆
Z_c	0.304	0.291	0.294	0.291	0.292	0.290	0.270	0.274	0.285
气体	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Cl ₂	SO ₂	C ₂ H ₅ OH		C ₆ H ₆	H ₂ O
Z_c	0.274	0.274	0.277	0.276	0.268	0.248		0.274	0.230

2. pVT 关系的普遍化计算



$$Z = Z(T_r, p_r)$$

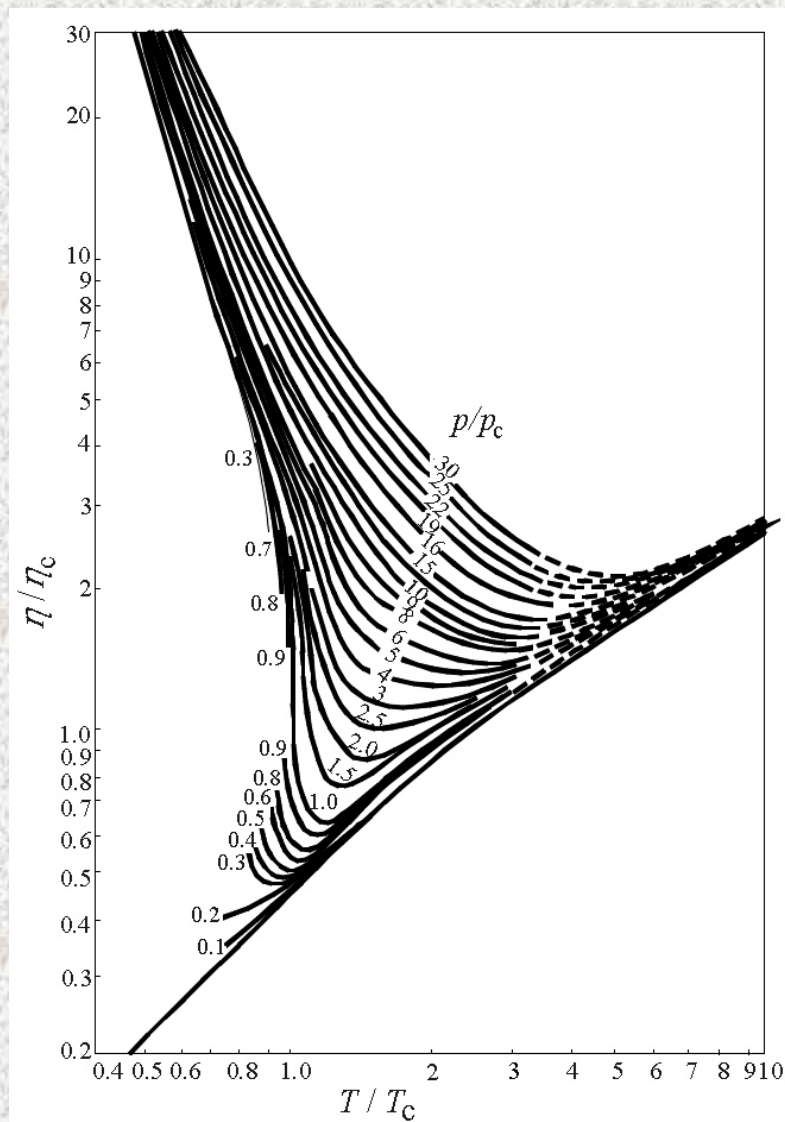




普遍化压缩因子图

3. 对应状态原理

当不同的物质具有相同的对比温度 and 对比压力时，即处于对应状态，此时，不但压缩因子，而且其它的一些物理性质如导热系数、比热容、粘度、扩散系数等，都具有简单的关系。



对比粘度图

1-7 维里方程

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

维里方程

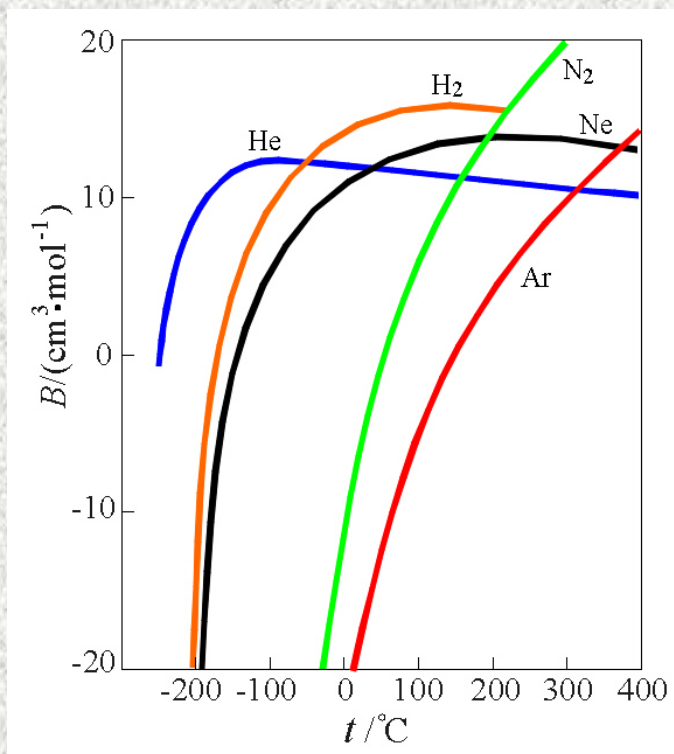
$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

$B, C, D \dots$

第二、三、四...维里系数

马丁-侯方程

BWR方程



1-8 热力学第一定律

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

热现象与力学现象

热力学—研究自然界中与热现象有关的各种状态变化和能量转化的规律的科学

0th law: 阐述热平衡的特点

1st law: 能量转化在数量上守恒

2nd law: 阐述热和功的本质差别

3rd law: 0K时恒温过程的熵变趋于零

应用

★运用1st law，可以建立**热和功**之间的定量关系；

★运用1st law、2nd law，研究过程的方向和限度。

1. 功

功 = 广义力 × 广义位移



系统得功, $W > 0$
系统作功, $W < 0$

$$-\int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

$$-\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} \, dV$$

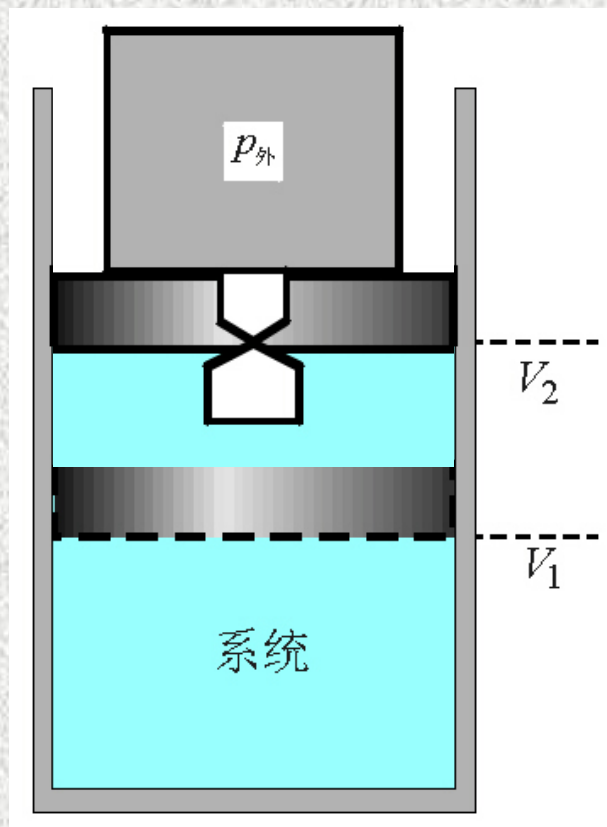
摩擦

动能

体积功

$$W_{\text{体积}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} \, dV$$

$$dW_{\text{体积}} = -p_{\text{外}} \, dV$$





$$p_{\text{外}} = 0$$

$$p_{\text{外}} = 0.05\text{MPa}$$

$$p_{\text{外}} = 0.1\text{MPa}$$

$$p_{\text{外}} = p$$



$$p_{\text{外}} = 0$$

$$W = -\int p_{\text{外}} dV = 0$$

$$p_{\text{外}} = 0.05\text{MPa}$$

$$W = -\int p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$= -p_{\text{外}} nRT (1/p_2 - 1/p_1) = -1122\text{J}$$

$$p_{\text{外}} = 0.1\text{MPa}$$

$$W = -\int p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -2244\text{J}$$

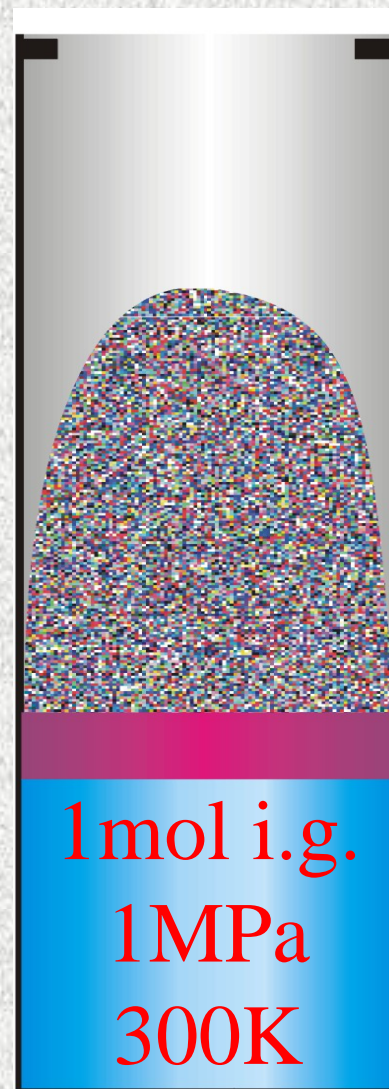
$$p_{\text{外}} = p$$

$$W = -\int p_{\text{外}} dV$$

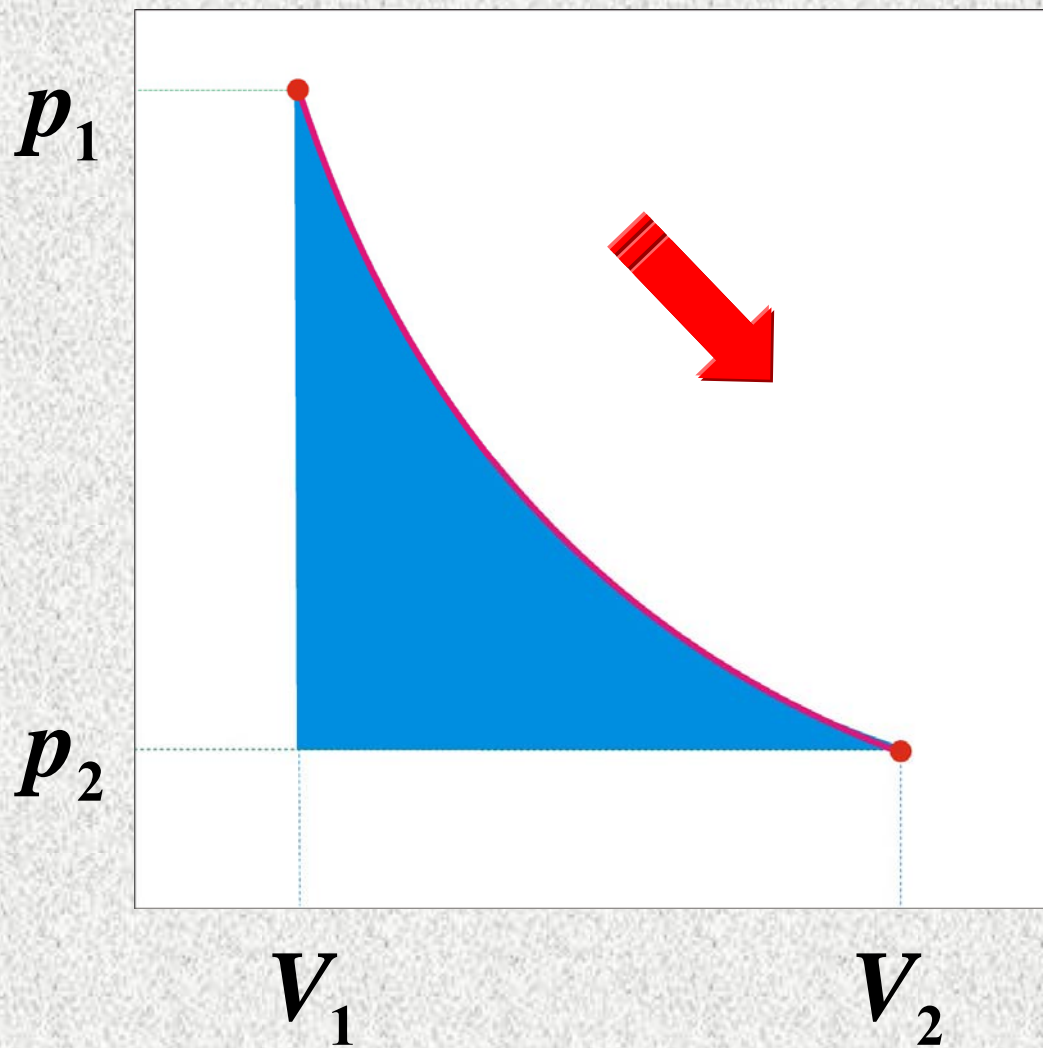
$$= -\int p dV = -\int \frac{nRT}{V} dV$$

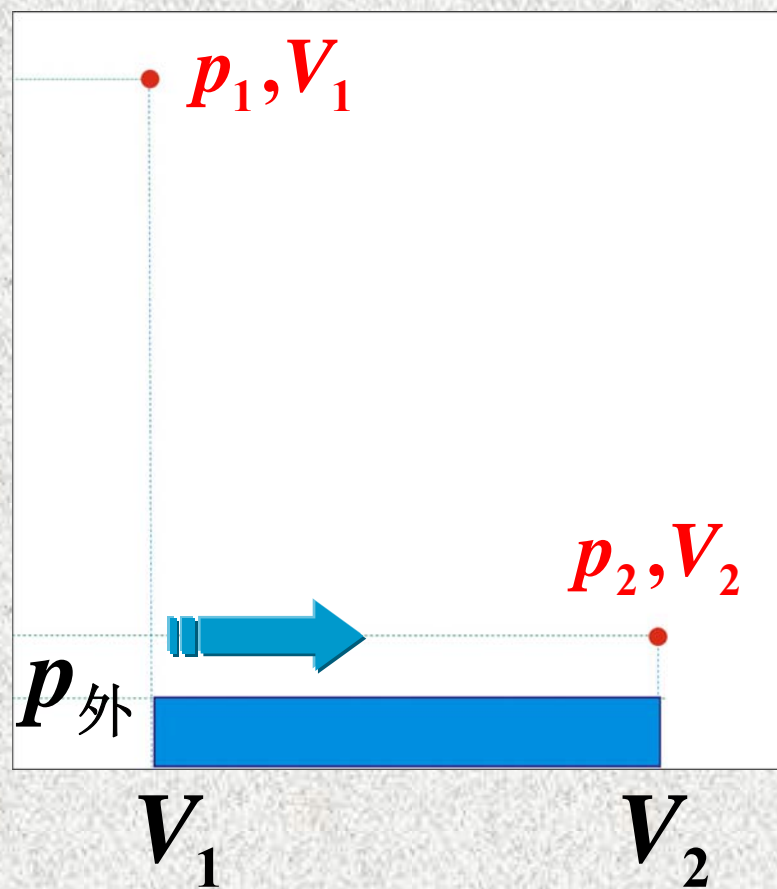
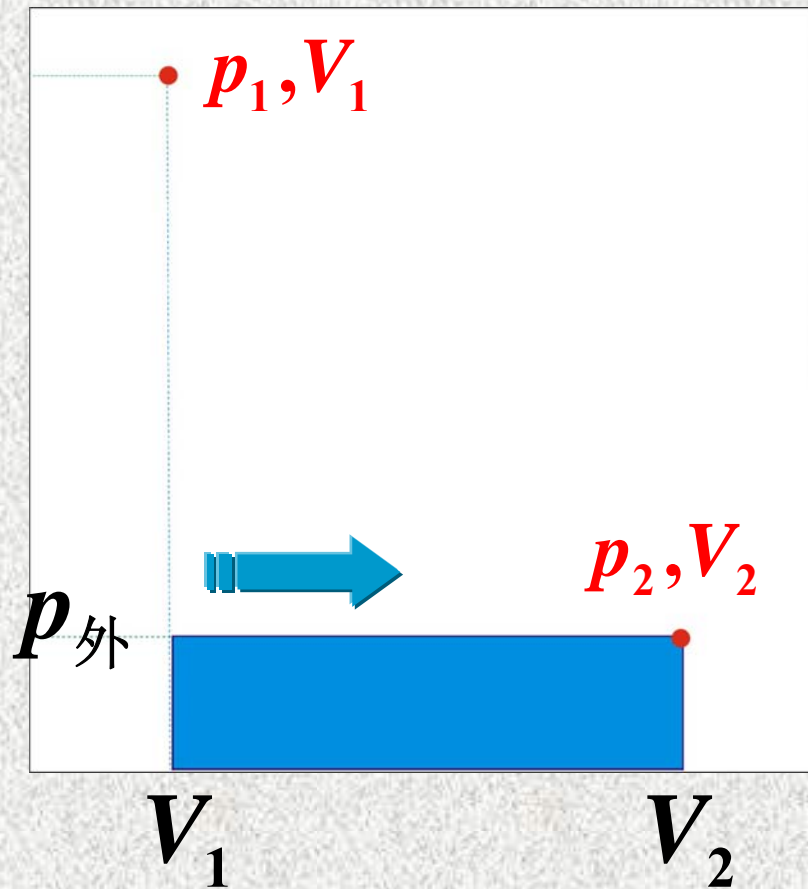
$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -5743\text{J}$$



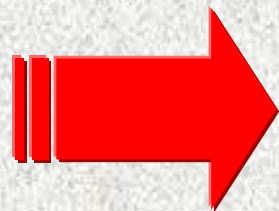
$$p_{\text{外}} = p$$







$1\text{molH}_2\text{O}(\text{l})$



$1\text{molH}_2\text{O}(\text{g})$

2. 热

◆ 什么是热？

◆ 热和温度的关系？



最早的温度计 (1593)



弯管温度计

◆ 华氏温度计和华氏温标 (1714年)

以水银为测温介质；

以盐水冰点为0度；

人体体温为96度；中间划96等分。

以纯水冰点为32度；

纯水的沸点为212度；

人体体温为98.6度。

◆ 摄氏温标 (1742年)

水沸点为0度；

冰的熔点为 100
度；

中间划分 100 等

水沸点为100度；

冰的熔点为0度；

中间划分 100 等
分。



Celsius (1701-1744)

◆ 1756年，苏格兰化学家布莱克第一次正确区分了热和温度，并定义了比热和潜热。

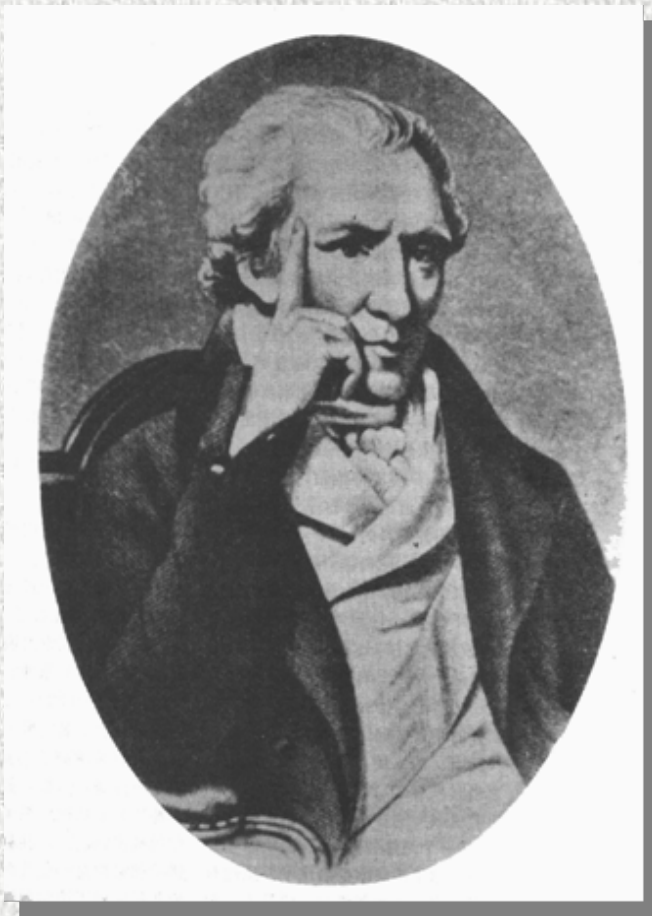
◆ 热质论(caloric theory)

——认为热是一种物质，可以透入一切物质之中，一个物体是热还是冷，就看所含热质的多少。



Black (1728-1799)

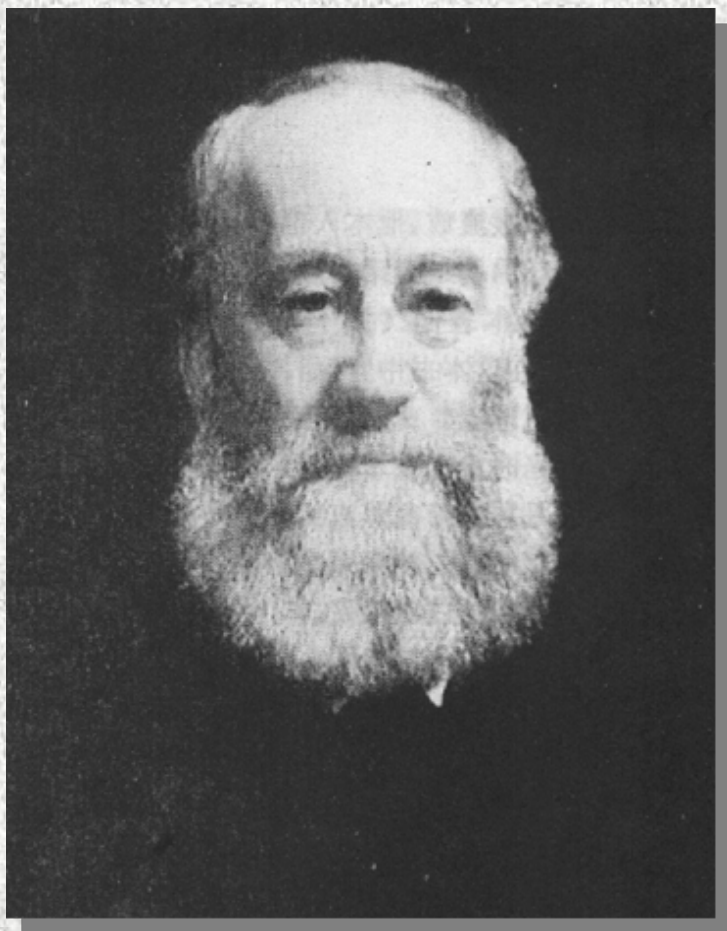
◆ 热的本质



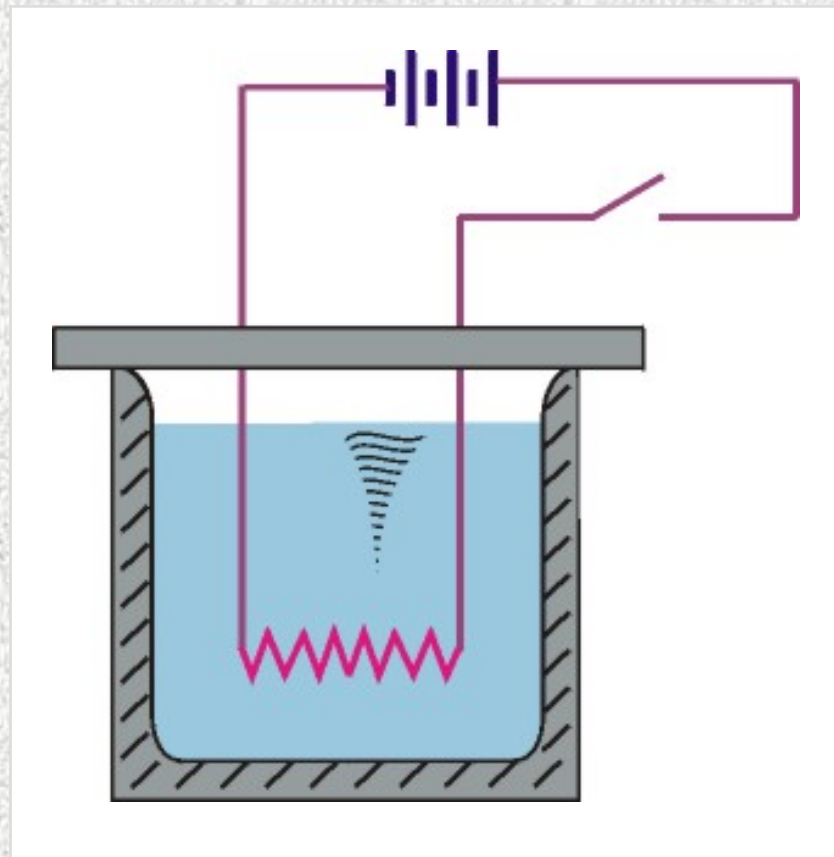
汤普森 (1753-1814)



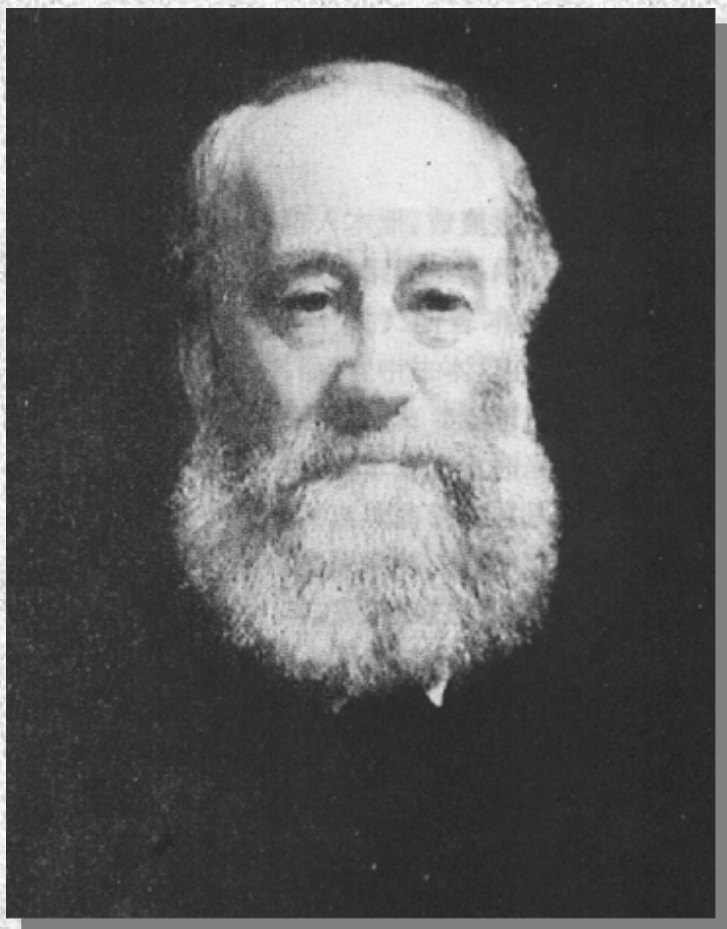
戴维 (1778-1829)



焦耳 (1818-1889)

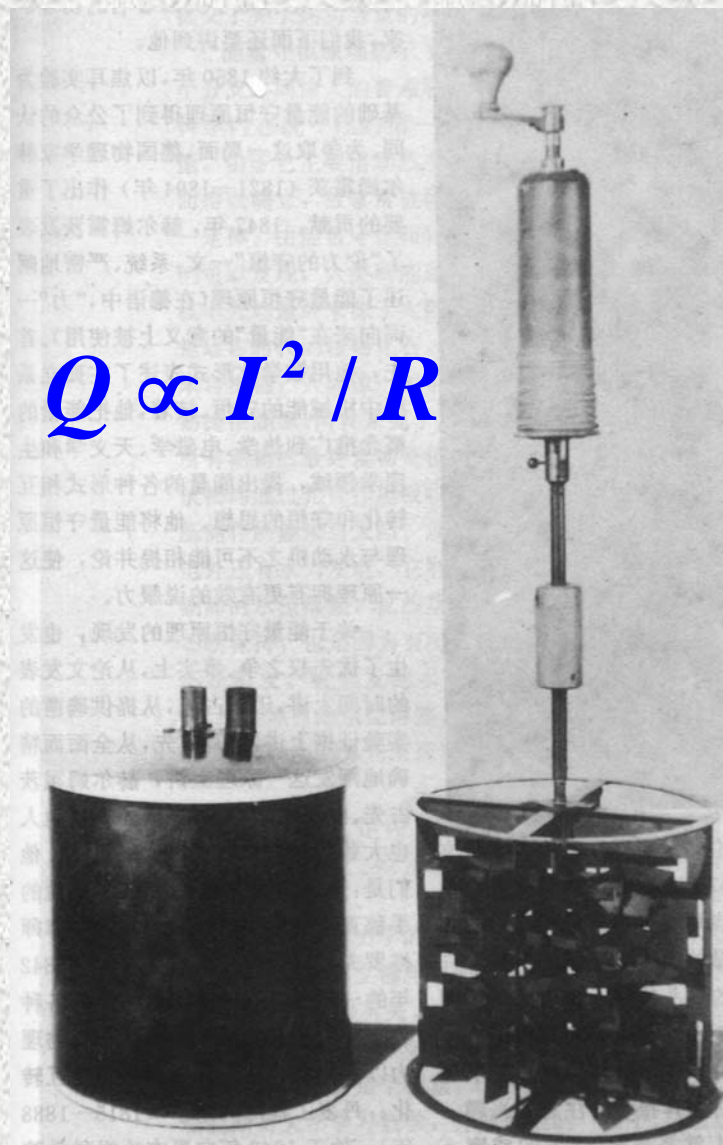


$$Q \propto I^2 / R$$



焦耳 (1818-1889)

$$Q \propto I^2 / R$$

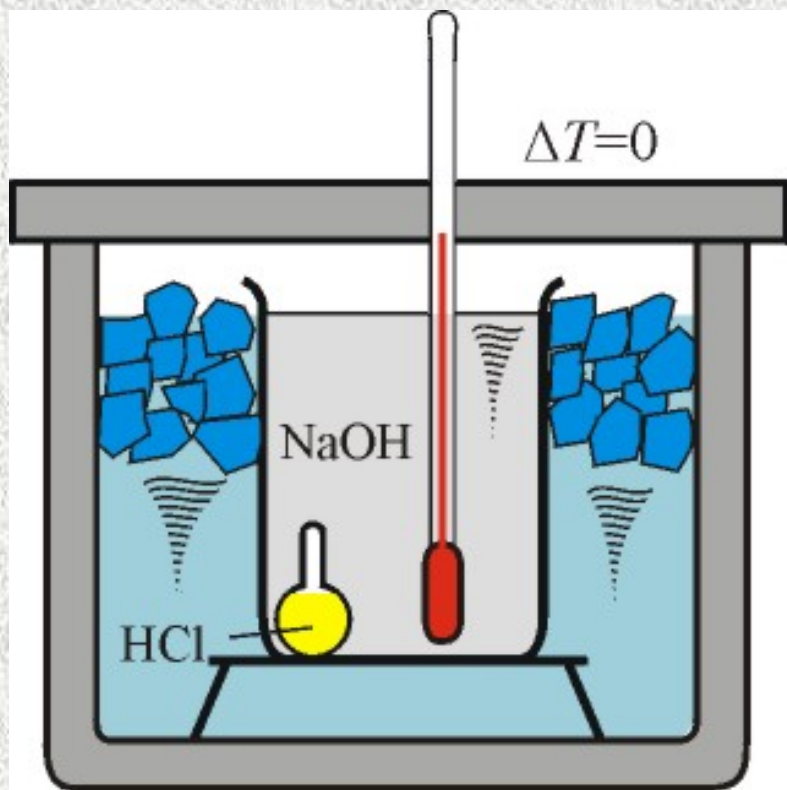


热—由于系统与环境的温度有差别而引起的从高温物体到低温物体的能量传递

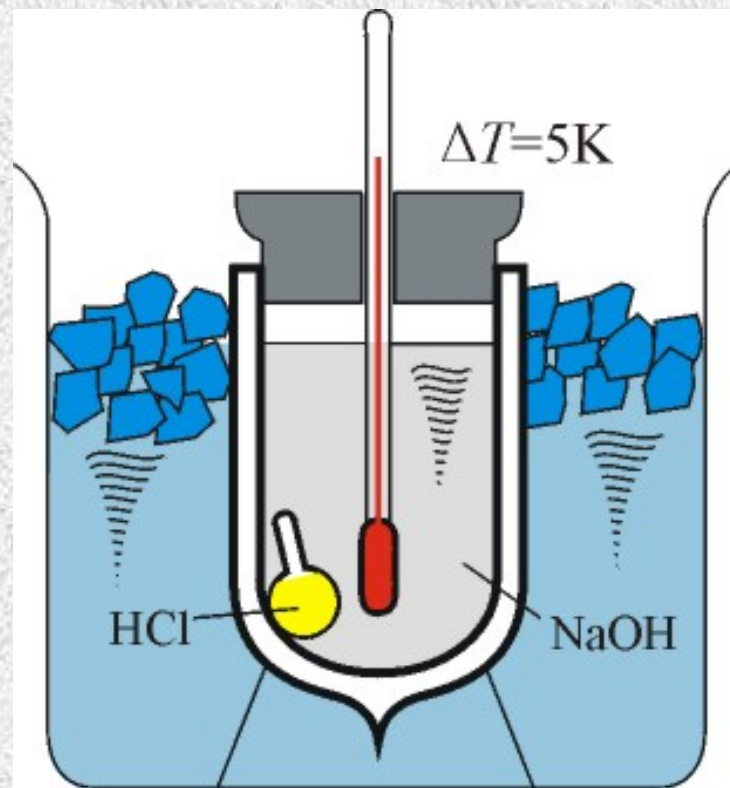


系统吸热, $Q > 0$

系统放热, $Q < 0$



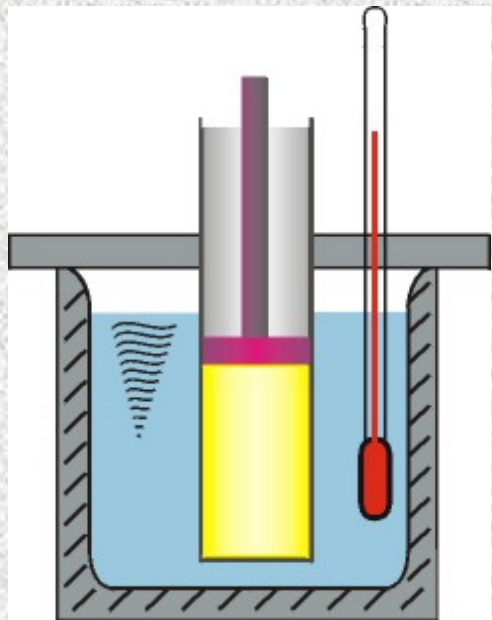
$$0 < Q < 0$$



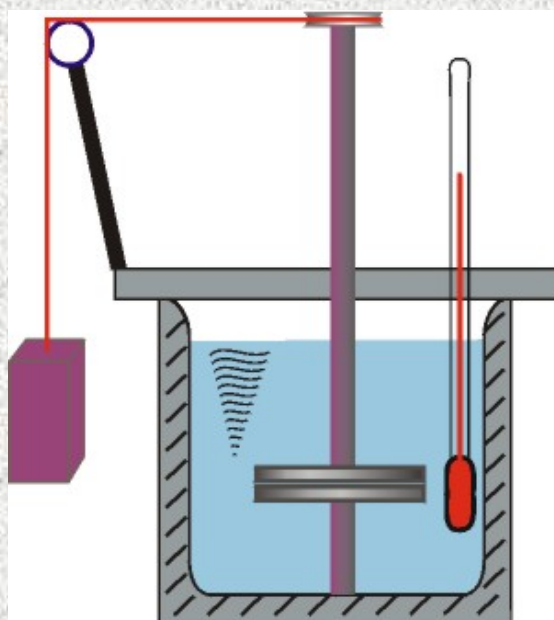
$$0 < Q < 0$$

焦耳热功当量实验

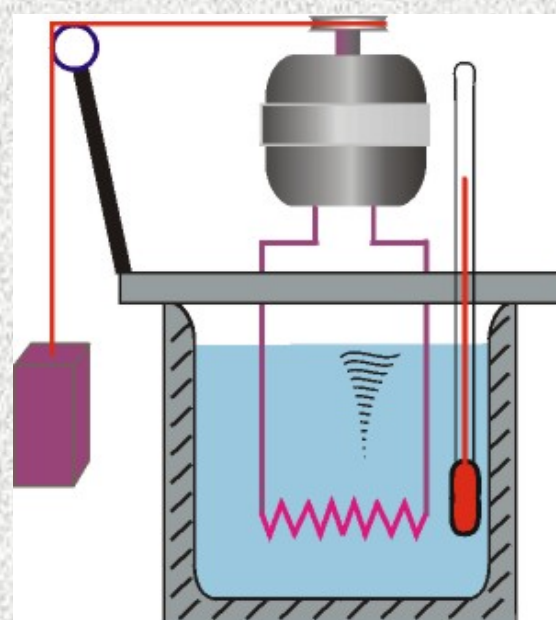
$$\Delta T = 1^\circ\text{C}$$



795



775



838

热功当量: $1\text{Cal} = 4.1855\text{J}$

焦耳热功当量实验

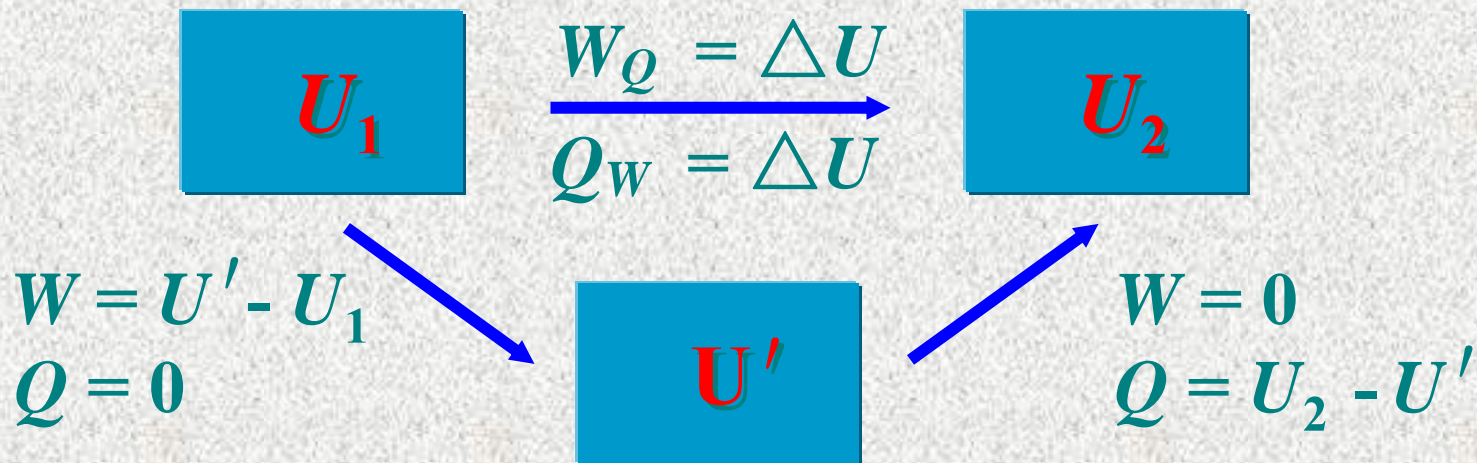
- ➡ **功和热**是系统与环境间能量传递的两种形式；
- ➡ **绝热功**只决定于系统的**初、终状态**，与具体过程无关。

$$W_{\text{绝热}} \sim \Delta \text{状态函数}$$

3. 热力学能 U —系统内部分子间相互作用的位能、分子的移动能、转动能、分子内部原子间的振动能、电子运动的能量、核的运动的能量…… 之总和

$$W_{\text{绝热}} = \Delta U = U_2 - U_1$$

4. 热力学第一定律



$$\Delta U = U_2 - U_1 = (U' - U_1) + (U_2 - U')$$

$$\Delta U = Q + W$$



以热和功的形式传递的能量，必定等于系统热力学能的变化。——**热力学第一定律**

热效应—只做体积功时系统吸收或放出的热

$$\Delta U = Q + W$$

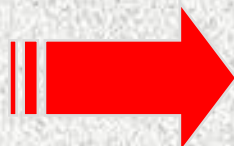
- ◆ 一个过程的热效应和功效应的代数和等于系统状态函数 U 的变化，与途径选择无关；
- ◆ Q 、 W 与过程有关
- ◆ 微小变化： $dU = dQ + dW$
- ◆ 适用条件：封闭系统

	Q / J	W / J	
1g H₂O	0	4.1855	1g H₂O
101325Pa	1.0000	3.1855	
14.5°C	3.1055	1.0855	
	4.0050	0.1805	
	4.1855	0	

$$\Delta U = 4.1855J$$

◆ 恒容过程 — $V_1=V_2=C$

封闭系统
只做体积功
恒容过程



$$Q_V = \Delta U$$

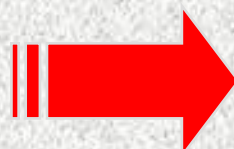
$$dQ_V = dU$$



恒容热效应等于系统热力学能的变化，它只决定于系统的初终态

◆ 恒压过程 — $p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = C$

封闭系统
只做体积功
恒压过程



$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W \\ &= U_2 - U_1 + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \end{aligned}$$

定义：焓 H

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \\ dH &= dU + d(pV) \end{aligned}$$

$$Q_p = \Delta H, \quad dQ_p = dH$$



恒压热效应等于系统焓的变化，它只决定于系统的初终态

5. 热力学标准状态

气体—压力为 p^\ominus 下
处于理想气体状态
的气态纯物质

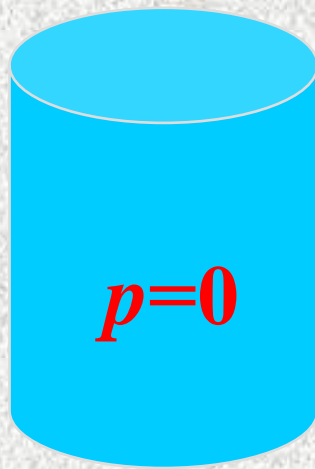
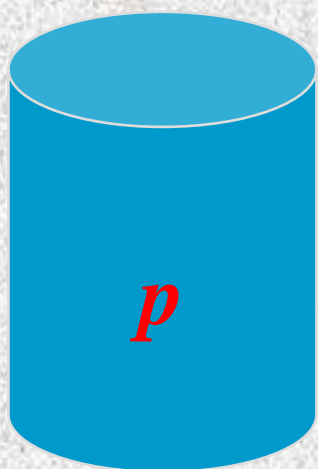
液体和固体—压力为
 p^\ominus 下的液态和固态
纯物质

溶液中的溶质—压
力为 p^\ominus 下无限稀释
溶液中的溶质

p^\ominus —标准压力

$$p^\ominus = 0.1\text{MPa}$$

实际气体 → 理想气体的示意



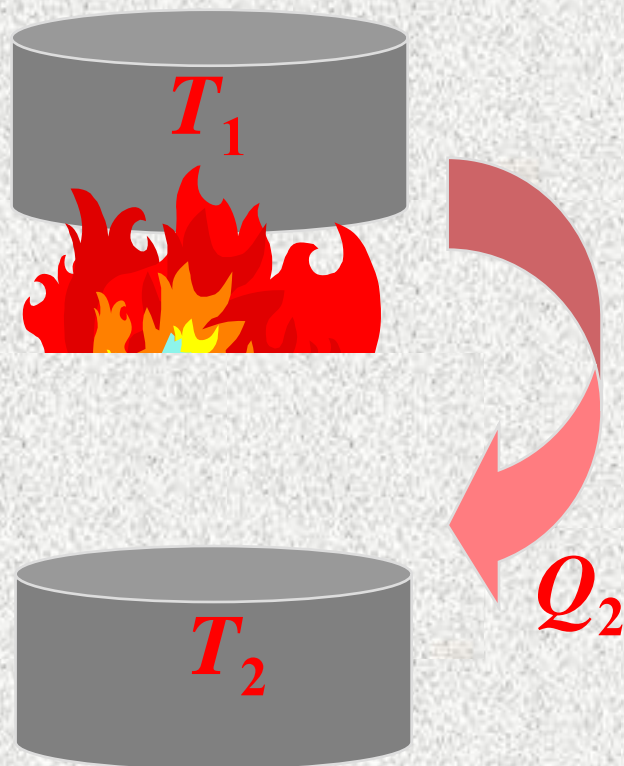
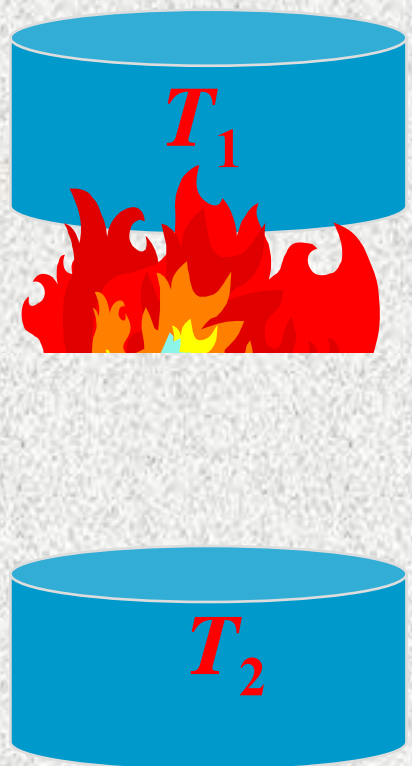
实际气体

实际气体=理想气体

理想气体

1-9 标准热容

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版



$$Q_1 \neq Q_2$$



平均热容

$$\bar{C}(T_1 \rightarrow T_2) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

真热容

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ}{dT}$$

摩尔热容

$$C_m \stackrel{\text{def}}{=} C / n$$

摩尔定容热容

$$C_{V,m} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

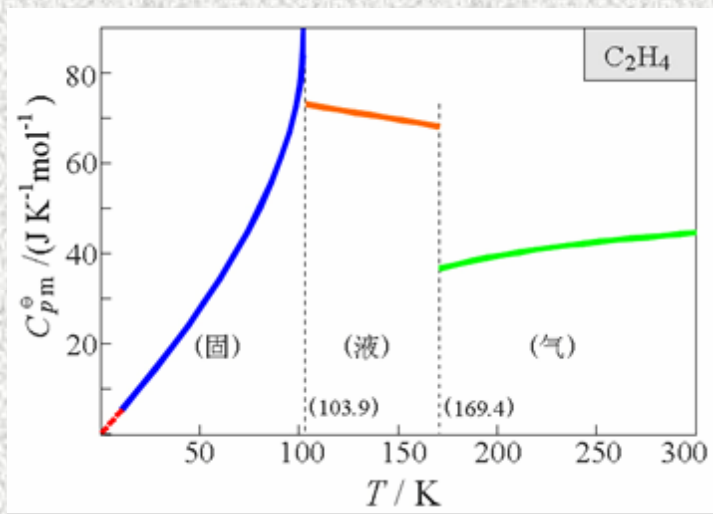
摩尔定压热容

$$C_{p,m} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

标准摩尔定压热容

$$C_{p,m}^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dH_m^\ominus}{dT}$$

- ◆ 热容是物质的特性
- ◆ 同一物质，聚集状态不同，热容不同
- ◆ 热容是温度的函数



$$C_{p,m}^\ominus = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$C_{p,m}^\ominus = a' + b'T^{-1} + c'T^{-2} + d'T^{-3}$$

$$C_{V,m}^\ominus = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

◆ 理想气体的标准热容

单原子气体

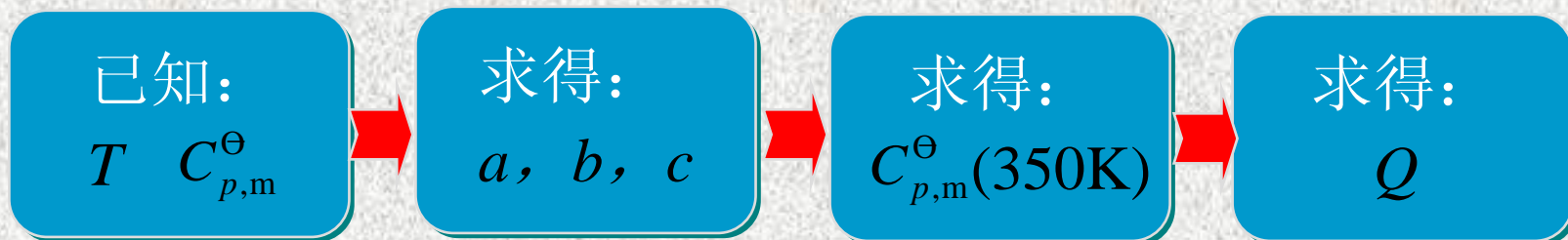
$$C_{V,m} = 3R/2 \quad C_{p,m} = 5R/2$$

双原子气体

$$C_{V,m} = 5R/2 \quad C_{p,m} = 7R/2$$

例1 计算n-C₄H₁₀在350K时的 $C_{p,m}^\ominus$ ，并求0.1MPa下1mol n-C₄H₁₀ 自350K加热至450K所需的热量。

解：



$$T_1=300\text{K} \quad C_{p,m,1}^\ominus = a + bT_1 + cT_1^2 \quad a = 7.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_2=400\text{K} \quad C_{p,m,2}^\ominus = a + bT_2 + cT_2^2 \quad \Rightarrow b = 0.330\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_3=500\text{K} \quad C_{p,m,3}^\ominus = a + bT_3 + cT_3^2 \quad c = -1.0 \times 10^{-4}\text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$$

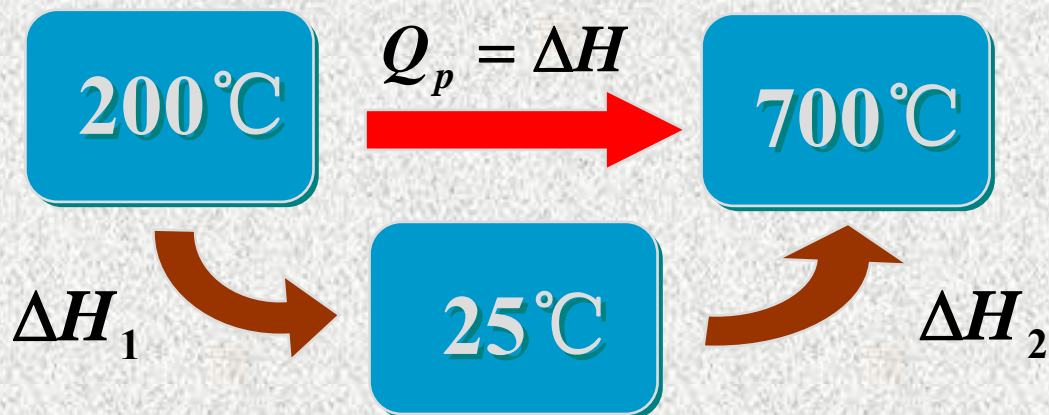
$$T=350\text{K} \quad C_{p,m}^\ominus(350\text{K}) = [7.9 + 0.330 \times 350 - 1.0 \times 10^{-4} \times 350^2]\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 111.2\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 设0.1MPa的正丁烷可看作理想气体，按式 (1-48)

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = \Delta H^\ominus \\ &= \int_{350}^{450} n C_{p,m}^\ominus dT = \int_{350}^{450} n(a + bT + cT^2) dT \\ &= n[a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}c(T_2^3 - T_1^3)] \\ &= \{1 \times [7.9(450 - 350) + 0.330(450^2 - 350^2) \\ &\quad / 2 - 1.0 \times 10^{-4}(450^3 - 350^3) / 3]\} \text{J} \\ &= 12.4 \times 10^3 \text{J} \end{aligned}$$

例2 用平均摩尔定压热容计算0.1MPa压力下, 1mol CO₂自200℃加热至700℃所需的热量。

解:



$$\Delta H_1 = n\bar{C}_{p,m}(T_2 - T_1) = \{1 \times [40.59(25 - 200)]\} \text{J} = -7103 \text{J}$$

$$\Delta H_2 = n\bar{C}_{p,m}(T_2 - T_1) = \{1 \times [47.40(700 - 25)]\} \text{J} = 32.00 \times 10^3 \text{J}$$

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta H &= \Delta H_2 + \Delta H_1 = [32.00 \times 10^3 - 7103] \text{J} \\ &= 24.89 \times 10^3 \text{J} \end{aligned}$$

1-10 标准相变焓

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版



物质从一个相转移至另一相的过程，称为相变化过程。



相变化过程中系统吸收或放出的热称相变热或相变焓

标准相变焓 又称标准相变热。相变前后物质温度相同且均处于标准状态时的焓差。标准摩尔相变焓单位常用 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

标准摩尔蒸发焓

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus} \stackrel{\text{def}}{=} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{g}) - H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{l})$$

标准摩尔熔化焓

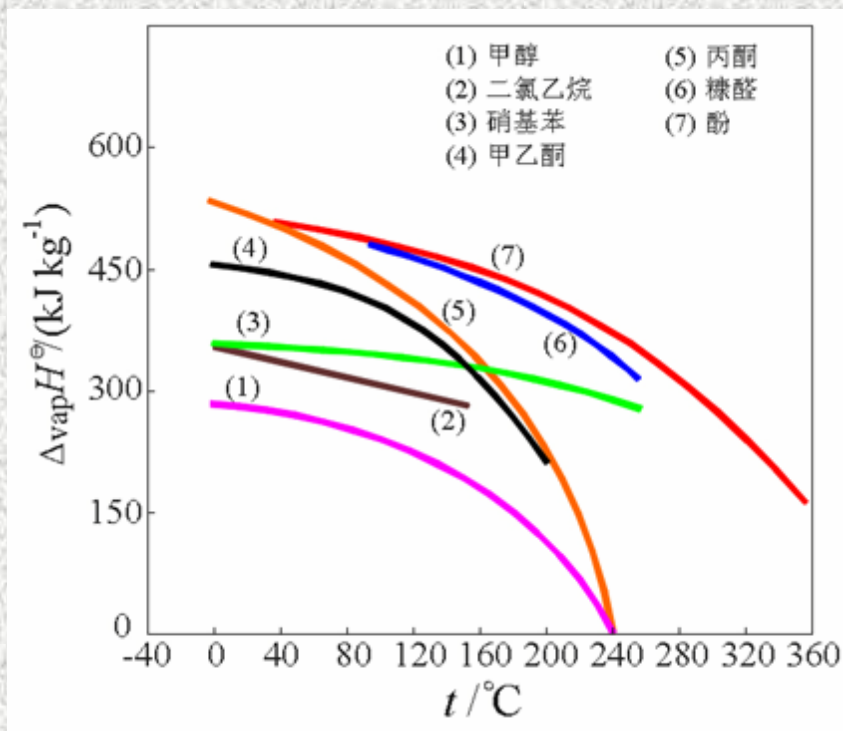
$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus} \stackrel{\text{def}}{=} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{l}) - H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{s})$$

标准摩尔升华焓

$$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}^{\ominus} \stackrel{\text{def}}{=} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{g}) - H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{s})$$

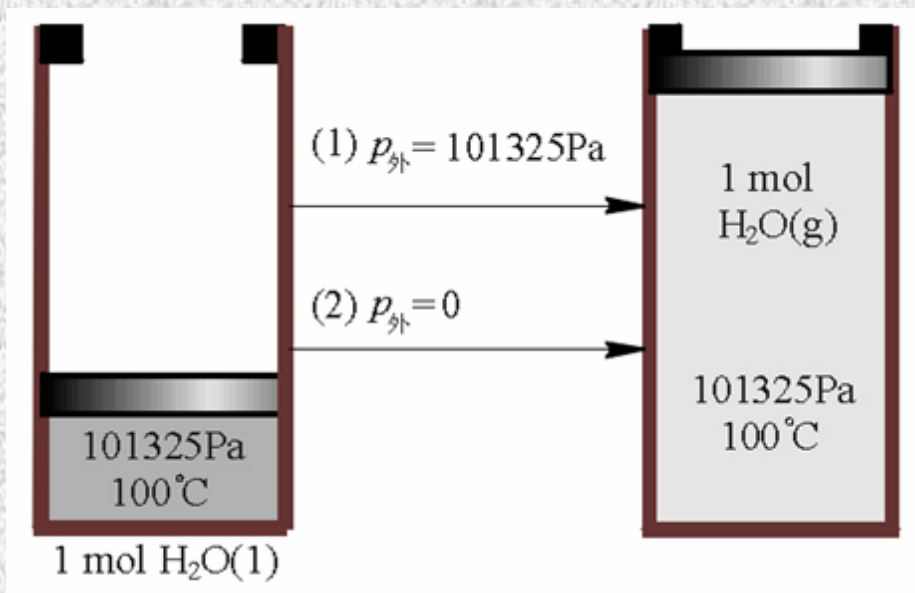
标准摩尔转变焓

$$\Delta_{\text{trs}} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{crI} \rightarrow \text{crII}) \stackrel{\text{def}}{=} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{crII}) - H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{crI})$$



- ◆ 相变焓是物质的特性
- ◆ 相变焓是温度的函数，在临界点蒸发焓为零
- ◆ 实际过程的相变焓不一定等于标准相变焓
- ◆ 特鲁顿规则 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus / T_b = 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

例 已知在正常沸点时 H_2O 的摩尔蒸发焓为 40.66kJmol^{-1} ， $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔体积分别为 $18.80\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ 和 $3.014 \times 10^4\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ 。求正常沸点 100°C 下 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 气化为 101325Pa 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。



解! (1) $p_{\text{外}} = 101325\text{Pa}$; (2) $p_{\text{外}} = 0$ 。

恒压:

$$Q_p = \Delta H$$

求: $Q_p =$

$$n \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m$$

求: $W =$

$$-\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$$

求: $\Delta U =$

$$Q + W$$

$$(1) \quad Q = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = (1 \times 40.66)\text{kJ} = 40.66\text{kJ}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$= -[101325 \times (3.014 \times 10^4 - 18.80) \times 10^{-6}] \text{J} = -3.052\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (40.66 - 3.052)\text{kJ} = 37.61\text{kJ}$$

$$(2) \quad \Delta U = 37.61 \text{ kJ}, \quad \Delta H = 40.66 \text{ kJ}$$

$$W=0$$

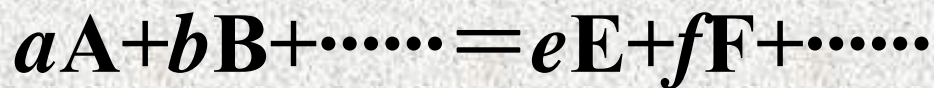
$$Q = \Delta U - W = (37.61 - 0)\text{kJ} = 37.61\text{kJ}$$

1-11

标准生成焓和标准燃烧焓

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

化学反应进度



化学反
应进度

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

反应物
或产物

$$\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B - n_B(0)}{\nu_B}$$

化学
计量数

$$dn_B = \nu_B d\xi$$

从数量上统一表达了反应进行的程度

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$$

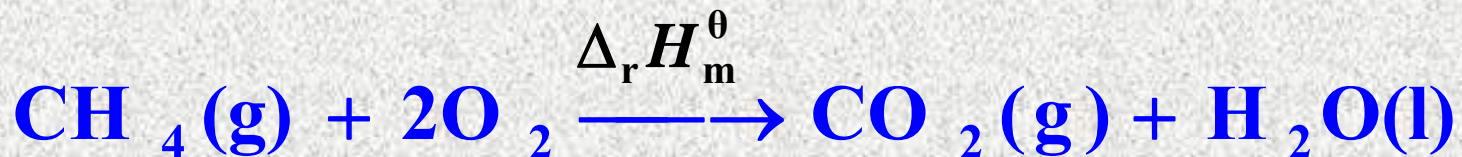
摩尔反应焓

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\xi_2 - \xi_1 \rightarrow 0} \frac{\Delta_{\text{r}} H}{\xi_2 - \xi_1} = \frac{dH}{d\xi}$$

标准摩尔反应焓

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{B})$$

例:



$$\Delta_r H_m^\theta = H^\theta(\text{products}) - H^\theta(\text{reactants})$$

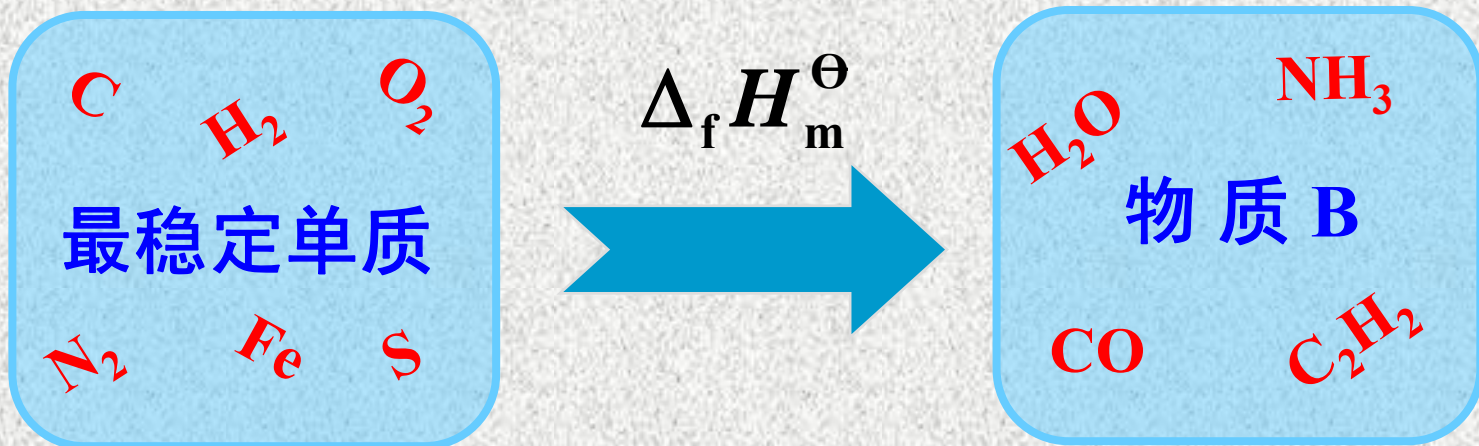
$$= \left\{ H_m^\theta(\text{CO}_2) + H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}) \right\}$$

$$- \left\{ H_m^\theta(\text{CH}_4) + 2H_m^\theta(\text{O}_2) \right\}$$

$$= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} H_m^\theta(\text{B})$$

标准摩尔生成焓

由最稳定的单质生成该物质时的标准摩尔反应焓 $\Delta_f H_m^\ominus$



例：苯的标准摩尔生成焓



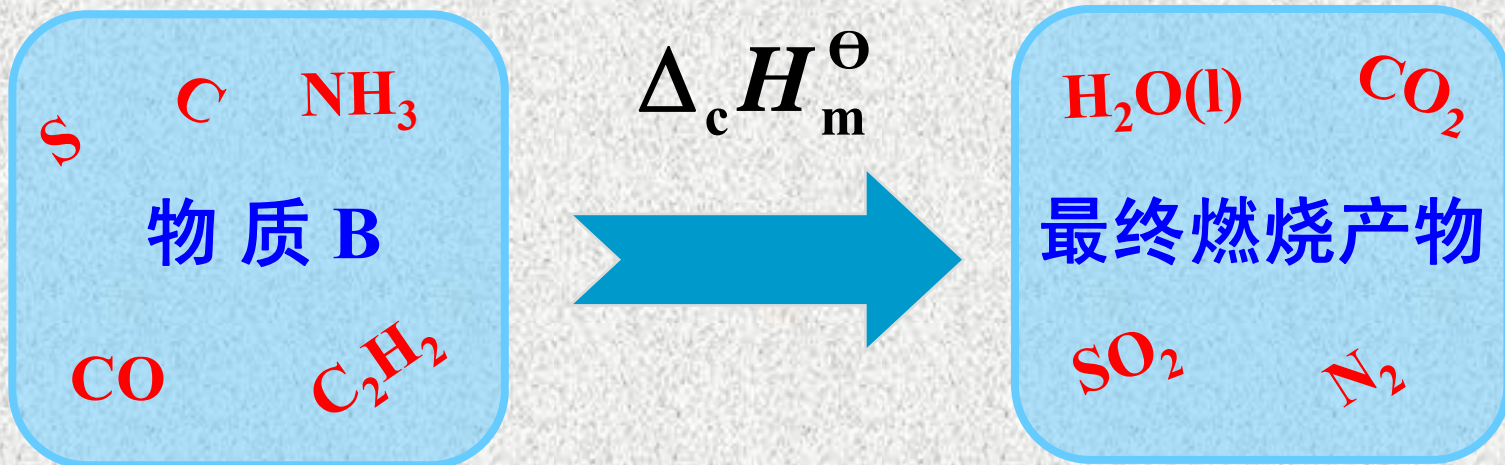
$$\Delta_f H_m^\theta(\text{C}_6\text{H}_6) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_r H_m^\theta$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2) = \Delta_f H_m^\theta(\text{O}_2) = \Delta_f H_m^\theta(\text{N}_2) = 0$$

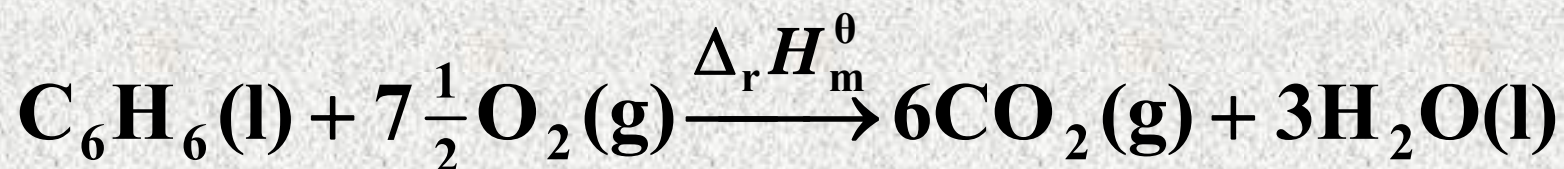
$$\Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{S}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{C, 石墨}) = 0$$

标准摩尔燃烧焓

物质在 O_2 中完全燃烧时的标准
摩尔反应焓 $\Delta_c H_m^\ominus$



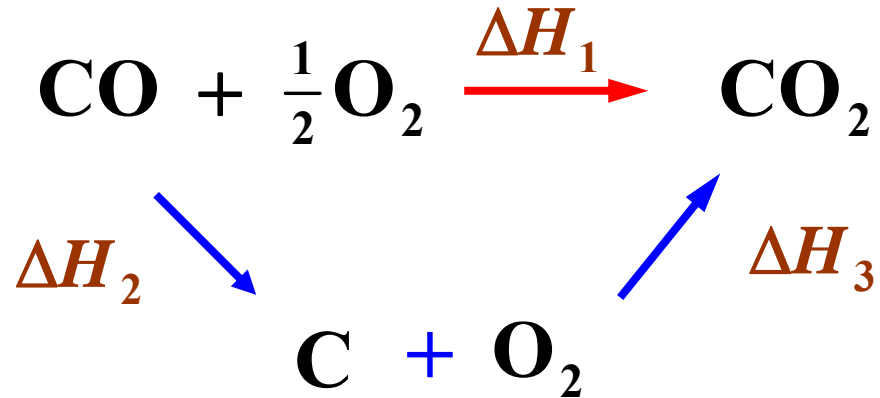
例：苯的标准摩尔燃烧焓



$$\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\theta}(\text{C}_6\text{H}_6) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\theta}(\text{O}_2)$$

$$\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = \Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\theta}(\text{CO}_2) = \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\theta}(\text{N}_2) = 0$$



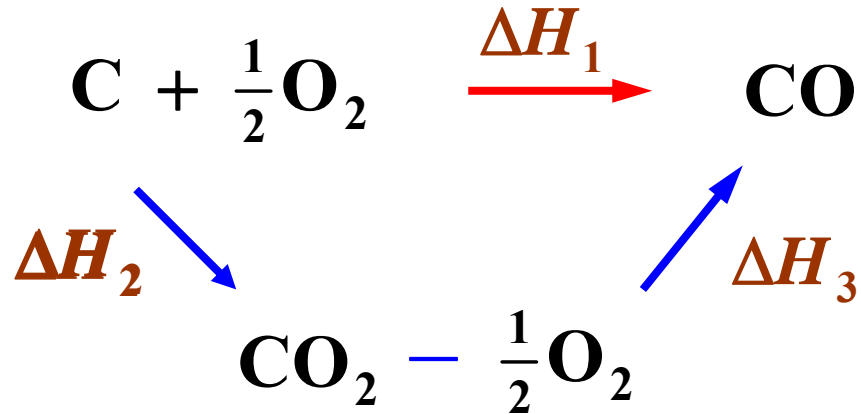
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

// //

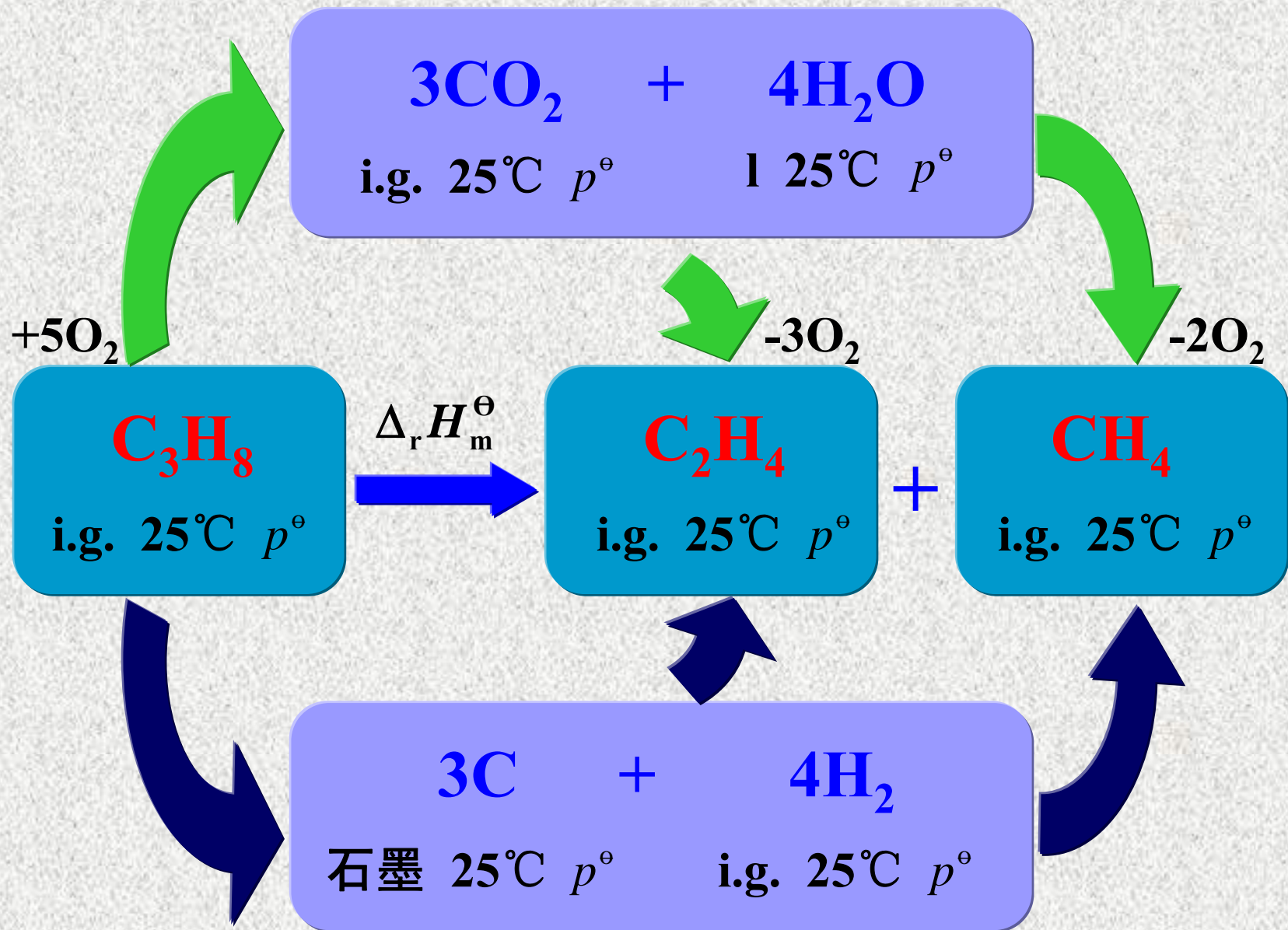
$$\Delta_r H_m = -\Delta_f H(\text{CO}) + \Delta_f H(\text{CO}_2)$$

$$= \Delta_f H(\text{CO}_2) - \Delta_f H(\text{CO})$$

$$= \sum \nu_B \Delta_f H(\text{B})$$



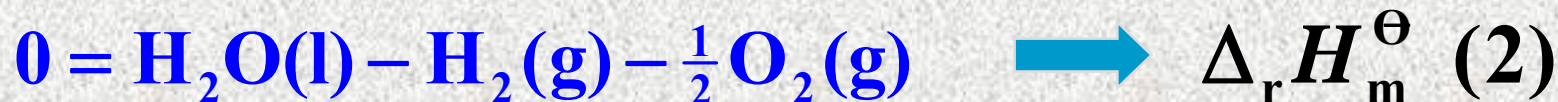
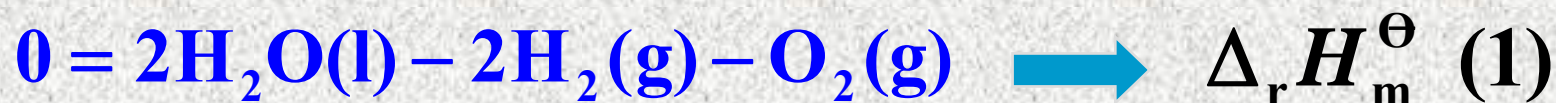
$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 \\
 &\quad \parallel \quad \quad \parallel \\
 \Delta_r H_m &= \Delta_c H(\text{C}) + -\Delta_c H(\text{CO}) \\
 &= \Delta_c H(\text{C}) - \Delta_c H(\text{CO}) \\
 &= -\sum \nu_B \Delta_c H(\text{B})
 \end{aligned}$$



$$\blacklozenge \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{B}) = - \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{B})$$

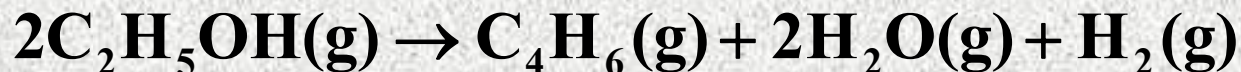
◆ 标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓是物质的特性

◆ 标准摩尔反应焓的数值取决于反应方程式的写法



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} (1) = 2 \times \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} (2)$$

例1 由标准摩尔生成焓计算25℃时下列反应的标准摩尔反应焓。



解:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	$\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-235.10	110.16	-241.81	0

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_4\text{H}_6, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &\quad - 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) \\ &= [110.16 - 2 \times 241.818 - (-2 \times 235.10)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 96.72 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

◆ $\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}, T) = \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, T) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, T)$

例2 计算下列反应在25℃时的标准摩尔反应焓。

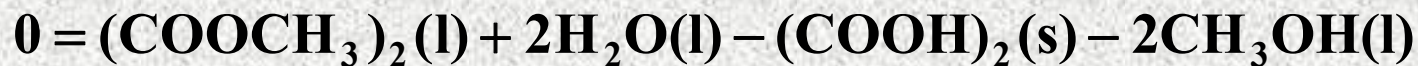


解:

	AgBr(s)	Br⁻(aq, ∞)	Ag⁺(aq, ∞)
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-100.37	-121.55	-105.579

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus (\text{AgBr}, \text{s}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{Br}^{-}, \text{aq}, \infty) \\ &\quad - \Delta_f H_m^\ominus (\text{Ag}^{+}, \text{aq}, \infty) \\ &= [-100.37 - (-121.55 + 105.579)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -84.40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

例3 由标准摩尔燃烧焓计算下列反应在25°C时标准摩尔反应焓。



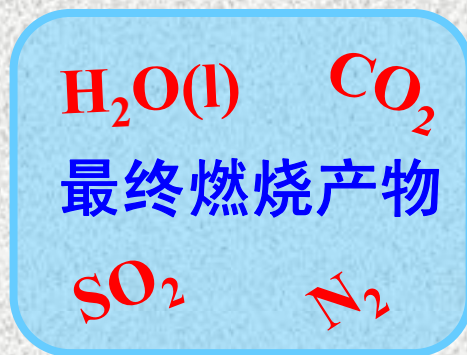
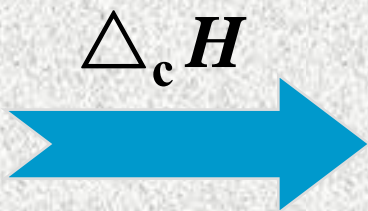
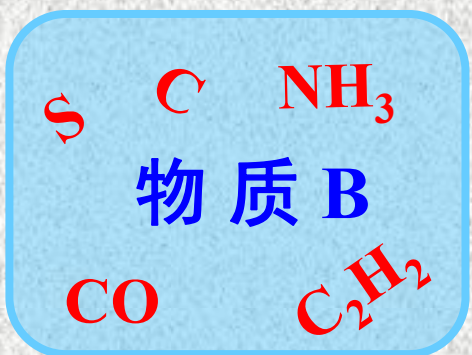
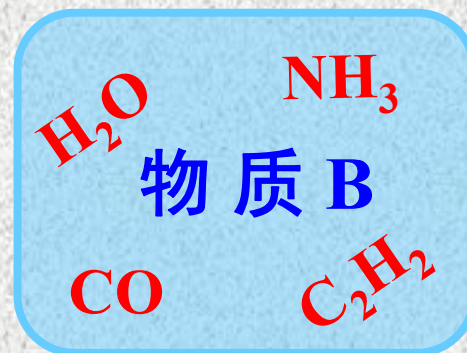
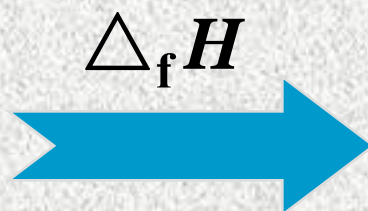
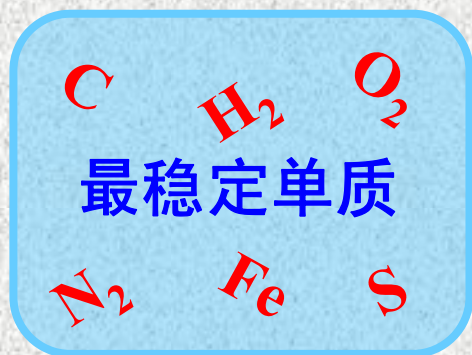
已知

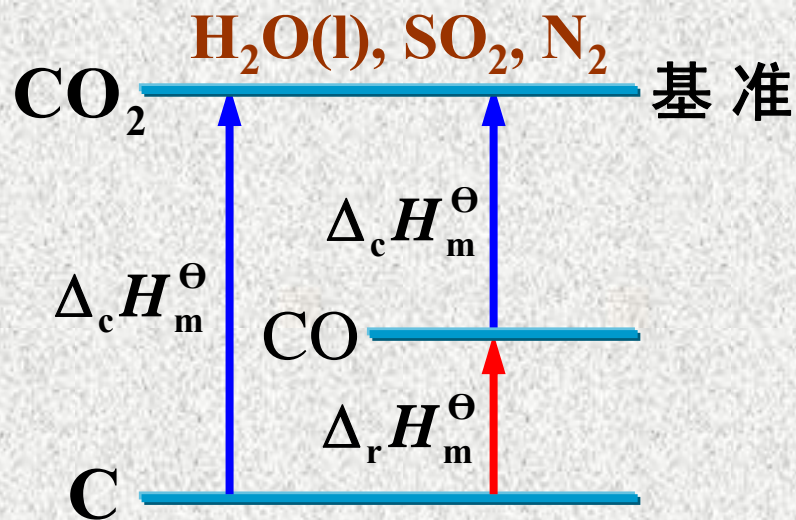
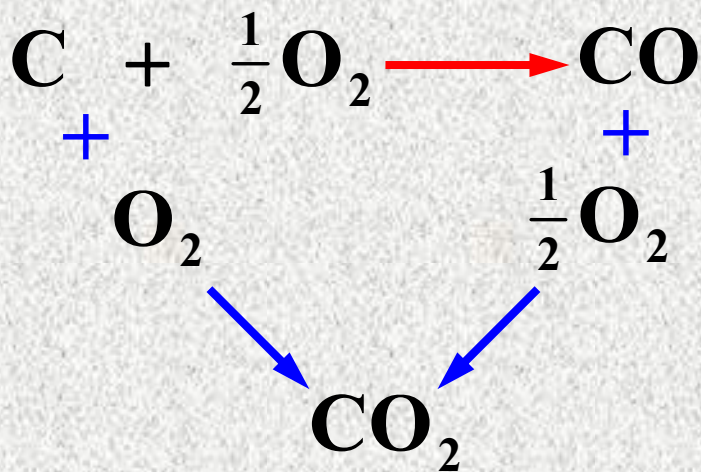
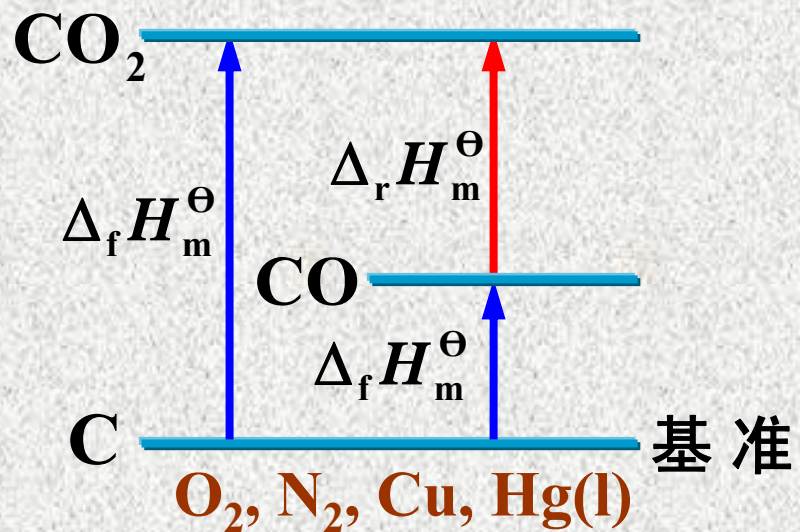
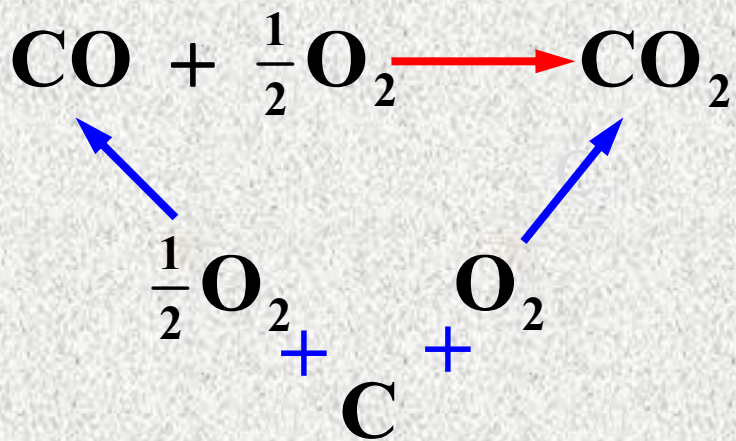
	$(\text{COOH})_2$	CH_3OH	$(\text{COOCH}_3)_2$
$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-246.0	-726.5	-1678

解:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_c H_m^\ominus ((\text{COOH})_2) + 2\Delta_c H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}) \\ &\quad - \Delta_c H_m^\ominus ((\text{COOCH}_3)_2) \\ &= [-246.0 - 2 \times 726.5 - (-1678)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -21 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

◆ $\Delta_c H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, T) = \Delta_c H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}, T) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, T)$





$$\blacklozenge \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B}) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{B})$$

1-12 标准熵

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

标准摩尔熵 处于标准状态的摩尔熵相对于0K时摩尔熵的差值。

符号 S_m^\ominus

单位 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

摩尔反应熵 单位反应进度的反应熵变

$$\Delta_r S_m \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\xi_2 - \xi_1 \rightarrow 0} \frac{\Delta_r S}{\xi_2 - \xi_1} = \frac{dS}{d\xi}$$

标准摩尔反应熵 反应物与产物均处于标准状态时的摩尔反应熵

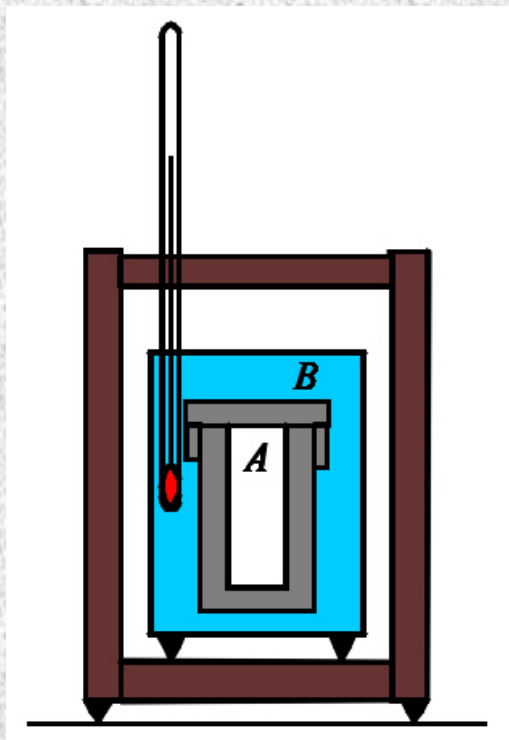
$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus (\text{B})$$

1-13

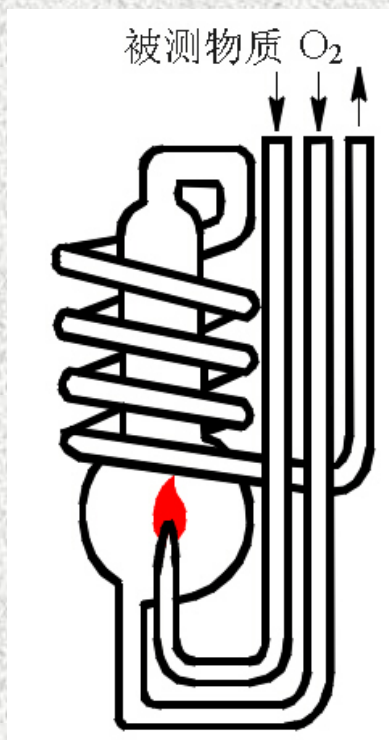
热性质数据的来源

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

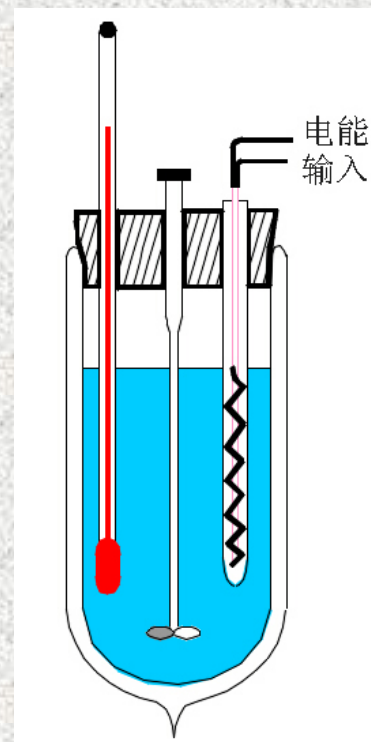
1. 热性质的实验测定



恒容



恒压



恒温

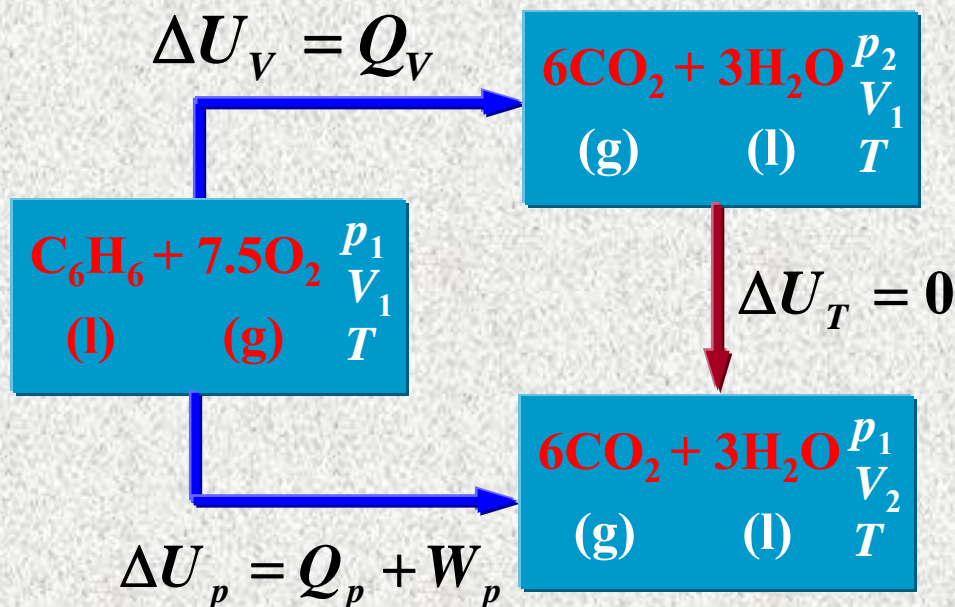
Q_p 与 Q_v 的换算

$$\Delta U_v = Q_v$$

$$\Delta U_p = Q_p + W_p$$

$$W_p = -p_1 \left(\frac{n_2 RT}{p_1} - \frac{n_1 RT}{p_1} \right) = -(\Delta n)_g RT$$

$$Q_v = Q_p - (\Delta n)_g RT$$



Q_p 与 Q_v 的换算



$$Q_v = Q_p - (\Delta n)_g RT$$

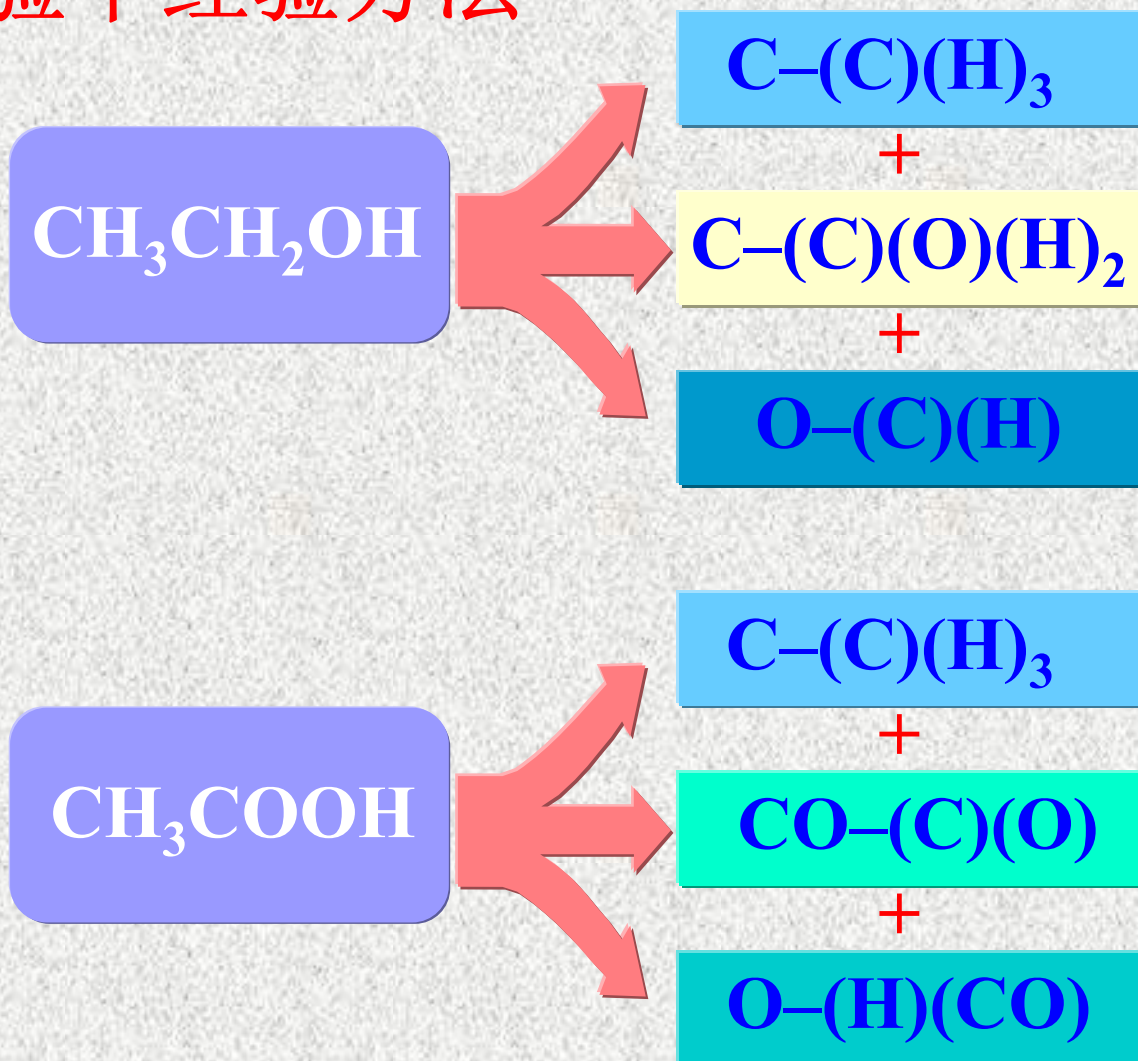
$$(\Delta n)_g = 6\text{mol} - 7.5\text{mol} = -1.5\text{mol}$$

$$Q_p = Q_v + (\Delta n)_g RT$$

$$= [-3.268 \times 10^6 - 1.5 \times 8.3145 \times 2982] \text{J} = -3.272 \times 10^6 \text{J}$$

2. 经验半经验方法

★
基团
加和
法
★



3. 理论方法

★统计力学方法

★量子力学方法

