

热力学的动态本质

刘正荣

ZJL@CS.Stanford.EDU

此内容由人工智能(AI)辅助翻译,若未达意,请查阅[原文](#)

摘要

长期以来热力学从经验观察被提炼为一系列定律与原理。本文不止于这些形式化表述,而是进一步探究其产生背后的内在动力学机制。宇宙中的一切现象皆可视为能量的体现,任何系统的演化都受能量在不同形式之间转化的支配。因此,阐明能量转化的具体机制,是理解驱动系统演化过程的关键。从这一视角出发,经典热力学中若干长期存在的普遍误解便显现出来。基于这些认识,本文提出了一种统一性的观点,揭示了支配一切过程的根本原理——**回归原理**(Restoration Principle),该原理解释了为何系统演化会趋向稳态平衡,并为热力学提供了一个更加清晰而一致的理论框架。

前言

经典热力学的大多数原理——从第零定律到第三定律——主要刻画宏观现象,而未能充分揭示其产生所依赖的微观机制。因此,热力学长期以来容易产生一些根深蒂固的误解,包括对温度与绝对零度本质的误解、对热胀冷缩成因的误解,以及对布朗运动和相变驱动机制的误解。本文综合了一系列热力学研究工作,深入探讨这些过程背后的基本机制,旨在澄清常见误解,从第一性原理出发建立在概念上自治的热力学理解,并构建一个更加准确且统一的理论框架。

跃迁冲击

当原子中的电子吸收能量时,会激发跃迁至更高能级的轨道,这一过程称为**原子电子跃迁**。该跃迁是自发进行的,通常在数纳秒的时间尺度内完成。随着价电子跃迁至更高轨道,原子外层电子云随之扩张,从而改变了与相邻粒子之间的距离,打乱了由范德华力所建立的平衡间距。由于轨道跃迁发生得极为迅速,这种突变会对周围粒子产生显著的排斥效应。该现象类似于爆米花在瞬间爆裂时产生的冲击作用,其剧烈运动会对邻近物体施加强大的排斥力。我们将这一过程称为(*transimpact*)**跃迁冲击**,该术语源自“transition impact”。

如图 1 通过两个相邻放置的单原子分子来说明跃迁冲击过程。两分子之间的平衡距离由范德华相互作用中的吸引力与排斥力相互平衡所决定,如图 1A 所示。当一个原子吸收能量并发生电子跃迁时,其电子云膨胀,导致分子有效尺寸增大,与相邻分子之间的距离减小,如图 1B 所示。这一变化打破了当前范德华平衡,使排斥力在极短时间内显著增强,从而将两分子迅速推开,如图 1C 所示。

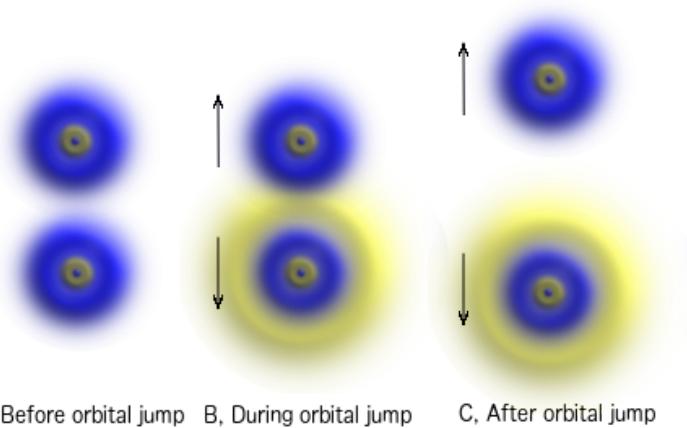


图 1: 原子电子跃迁引发的(Transimpact)跃迁冲击。

跃迁冲击是一种普遍现象,只要电子发生轨道跃迁,就伴随原子与其周围粒子互动并导致能量交换。因此,它在许多日常过程之中起着至关重要的作用,包括布朗运动和相变过程。跃迁冲击提供了辐射能转化为粒子动能的基本机制,是推动热力学行为的关键过程之一。

揭示克鲁克斯辐射计工作机理

克鲁克斯辐射计由一个低压玻璃球泡组成,内部装有一组安装在低摩擦转轴上的叶片。每片叶片一面为黑色,另一面为白色。当受到光照时,叶片开始旋转,且黑色一侧远离光源;光强越大,旋转速度越快。其运动机理百余年来一直存在争论。该装置的发明者威廉·克鲁克斯最初将旋转归因于詹姆斯·克拉克·麦克斯韦所预言的光子压。然而,这一解释在两个关键方面站不住脚:第一,若光子压是主因,由于白色一侧反射更多光,叶片应当朝相反方向旋转:白色一侧远离光源;第二,随着真空中度的提高,旋转应当增强。事实上,在高真空中叶片完全不转,而最大旋转速度出现在低但非零的气压条件下,约为 1 帕斯卡。

许多理论将克鲁克斯辐射计的转动归因于空气动力学效应,或叶片两侧及其边缘处的压强差。然而,这类基于空气动力学的理论无法解释一个关键的观察现象:转动几乎在照射开始便迅速启动,尤其是显著的初始加速度。根据牛顿第二定律,加速度与所受合成正比,因此,较大的初始加速度意味着在运动刚开始时就存在一个相当强的驱动力。对于静止的叶片而言,该驱动力必须首先克服转轴处的摩擦,才能开始转动。在基于气压或空气动力学效应的模型中,压强梯度只能随着气体受热而逐渐增强,从而导致驱动力缓慢增加,相应的加速度应当从零逐步增大。这一预测与实验观察不符,观察结果显示,加速度在光照瞬间即达到最大值,这与空气效应模型所预期的渐进式加速直接矛盾。

为解释克鲁克斯辐射计的旋转,我们提出了[跃迁冲击](#)理论。当光照射到辐射计的叶片上时,电子发生跃迁,同时触发跃迁冲击。这些跃迁冲击排斥叶片表面附近的空气分子,将动量传递给叶片,从而产生作用力。由于叶片的黑色面吸收光的效率更高,跃迁冲击发生得更频繁,导致两侧产生的力不平衡。由于跃迁冲击对入射光的反应是即时的,该理论预测在光照刚开始时,驱动力最强,叶片加速度最大。随着叶片开始旋转,空气阻力逐渐增加,从而使加速度随时间减小。

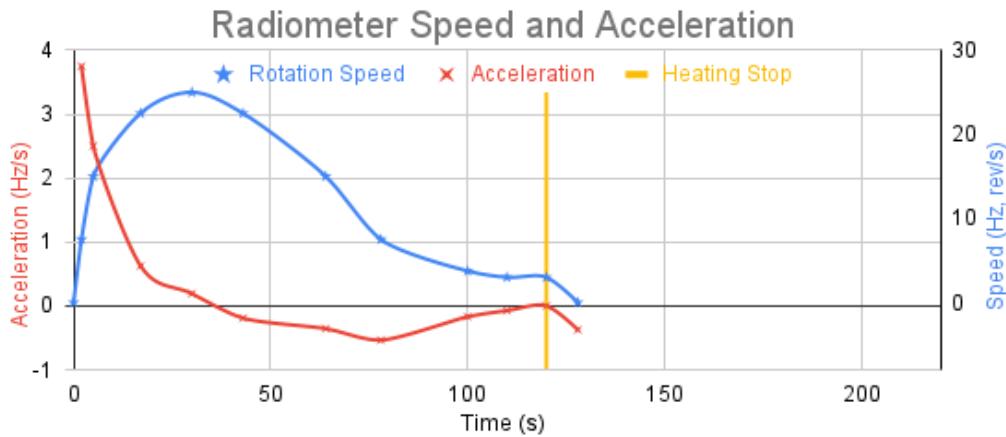


图 2: 在高功率手电筒实验中, 辐射计的速度与加速度曲线, 显示最大加速度(红线)和驱动力出现在入射光照射的瞬间。

为了验证这一预测, 我们进行了相关实验, 结果与理论预期高度吻合。如图 2 红色曲线所示, 加速度在光照开始时达到最大值, 表明驱动力在最初阶段最强。随着叶片加速, 空气阻力逐渐增加, 净驱动力随之减小。最终, 阻力与驱动力达到平衡, 系统进入稳定的旋转状态。这些发现为跃迁冲击理论提供了有力证据。

布朗运动的成因是什么?

阿尔伯特·爱因斯坦成功地使用统计随机游走框架描述了[布朗运动](#)。当时, 他的工作为分子的存在提供了有力证据, 解释了悬浮颗粒的不规则运动是由随机运动的分子碰撞所引起的。然而, 尽管这一解释已被广泛接受, 驱动布朗运动的基本机制仍未得到最终证明。

为了评估这一理论, 我们估算了一分子水要使花粉颗粒产生可观测布朗运动所需的速度。结果表明, 要使直径为 50–100 μm 的 Clarkia pulchella 花粉颗粒以最低可检测速度 300 nm/s 移动, 一分子水的速度需要[超过 \$3.21 \times 10^7 \text{ m/s}\$ ——超过光速的 10%](#)。相比之下, 在室温下, 根据水分子的动能分布, 其[平均速度约为 590 m/s](#)。考虑到声速传播依赖于分子间相互作用, 这一估算与[水中声速的测量值 \(~1,500 m/s\)](#)相一致, 这代表了水分子平均速度的近似上限。因此, 通过直接分子碰撞来解释布朗运动所需的速度在物理上是不可能的。

假设水分子的速度服从均值为 1,500 m/s 的高斯分布, 该值代表其典型平均速度的上限, 则单个分子速度超过 $3.21 \times 10^7 \text{ m/s}$ 的概率小于 $10^{-98,000,000}$ ——几乎为零。即使周围水分子以每约克秒(yoctosecond)撞击一次花粉粒, 观察到可测布朗运动的预期时间也将远远超过宇宙的年龄。

即便考虑多个水分子同时撞击, 要使花粉粒产生可观测的位移, 也需要超过 54,000 个分子在同一方向撞击, 同时没有分子从相反方向撞击。在三维空间中, 每个分子可沿无限多个方向运动, 这种精确的排列几乎是不可能的。54,000 个分子同时几乎沿同一方向运动的可能性, 不会大于前面估算的极其微小的概率。即便在一个高度简化的模型中, 每个分子仅有两种可能

——撞击或不撞击——这种同步作用的概率仍然极其微小，仅为 $2^{-54,000}$ 。如此高度协调且不对称自发撞击的可能性可以忽略不计。因此，布朗运动源于随机分子碰撞集体作用的假设缺乏充分的支持。

如果分子的运动无法提供足够动量驱动布朗运动，那么真正的机制是什么呢？我们提出，跃迁冲击能够产生比分子随机运动强得多的冲击力。当花粉粒与相邻水分子间发生跃迁冲击时，会产生强烈的排斥力，有效推动粒子分开，从而为观察到的布朗运动提供了更合理的解释。实际上，水分子的随机运动本身也源于跃迁冲击。因此，无论是水分子还是花粉粒的随机运动，其根本原因都可追溯到跃迁冲击作用。

气体动力学理论的百年难题

除了能够解释克鲁克斯辐射计的运行并提供布朗运动的驱动机制外，跃迁冲击还为粒子获取动能提供了一种途径。这一关联似乎是温度与颗粒动能之间广泛引用的联系基础，通常被概括为“温度代表分子的平均动能”。尽管这一观点源自气体动力学理论，并且常见于教材及维基百科等参考资料中，但它并不准确。

如果这一说法成立，那么通过温度和动能的变化，就可以使用动力学理论预测理想气体的比热容，其公式为：

$$(1) \quad C_m = \frac{3}{2}R$$

其中， C_m 表示动力学理论预测的摩尔比热容， R 为摩尔气体常数。这些理论预测可以通过实验测量直接验证。对于单原子气体——如氦、氖、氩、氪、氙和氡——动理论的预测与实验数据高度吻合，无论原子质量大小，准确度约为 99%。相比之下，该理论无法准确预测多原子气体的比热，其预测值始终低于实测值，且分子结构越复杂，差异越大。例如，对于辛烷，其预测的比热仅占实测值的约 7%，对应的偏差约为 93%。

为了解释这些理论误差，动理论模型在粒子平动能的基础上进一步引入了振动能和转动能。麦克斯韦提出能量应在这三种模式之间平均分配，玻尔兹曼随后通过引入自由度的概念对这一观点进行了完善，认为气体的能量应在所有可达自由度间平均分配。然而，即便在这种扩展下，该模型仍无法完全解释观测到的偏差，这一问题在热力学中困扰学界已逾百年。为解决即便在引入能量均分原理后动理论仍失效问题，人们提出了多种解释。玻尔兹曼认为气体可能并未处于完全热平衡，而普朗克和爱因斯坦则引入了零点谐振子的概念。开尔文最终指出，能量均分假设本身可能存在缺陷——这一立场后来也得到爱因斯坦的认可。

被忽视的势能作用

动理论的困境并非源于其适用性局限于理想气体——因为对于单原子气体，它能够提供准确的预测。问题的根源在于其假设温度仅反映系统的动能，从而忽略了作为比热储存源的势能贡献。当向系统输入热量时，不仅会增加粒子的动能，还会增加粒子之间的势能。例如，当电子吸收能量时，它可能跃迁至更高的轨道，从而将吸收的能量以势能的形式储存起来。同样，原子与分子之间的化学键类似弹簧，在被拉伸时储蓄势能。当对键合的原子或分子做功以增加其间距时，能量便以势能的形

式保留在化学键中。值得注意的是,由于原子或分子的质量大约比电子重三个数量级,化学键通常能够储存比轨道电子更大比例的势能。当将气体分子的摩尔比热值与其化学键数量进行比较时,这一现象尤为明显,如图 3 所示。

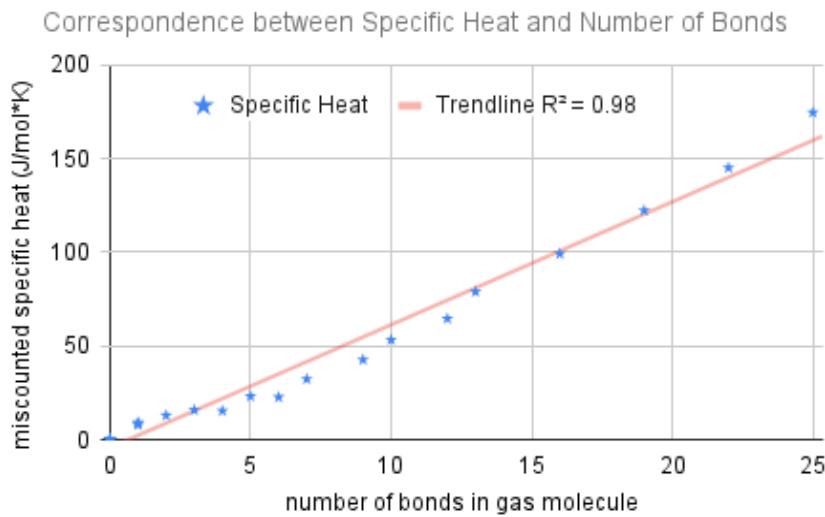


图 3:气体分子摩尔比热与分子键数量的相关性。每个数据点代表一种不同的气体。纵轴上的校正后摩尔比热(miscounted)表示实测值减去动力学理论预测的 $1.5R$ 。拟合趋势线显示出显著的线性相关性,其决定系数 R^2 高达 0.98。

这些数据表明,比热并不仅仅用于增加分子的动能;相当大的一部分能量反而用于增加储存在化学键中的势能。此外,储存在势能中的能量比例大致与气体分子中化学键的数量成正比。这一观察结果表明, [忽略势能的贡献正是导致动理论预测的比热与实验测量值存在差异的原因](#)。这一发现进一步暗示,温度不能仅被理解为分子动能的度量。

温度测量的究竟是什么能量?

上述观察表明,系统的比热与势能关系更为密切,尤其是对于具有复杂分子结构的气体,这似乎暗示温度可能与系统的势能水平密切相关。然而,这种解释同样不准确。使用红外测温仪测量物体温度时,仪器检测的是物体发出的热辐射强度,而无需与物体接触。在这个过程中,系统的势能或动能都没有被直接测量。

理想黑体的辐射行为由普朗克定律描述,该定律规定了辐射的光谱分布与波长及温度的关系。普朗克定律表明,理想黑体发射的总辐射功率 P 与其绝对温度的四次方成正比,这一关系由[斯特藩-玻尔兹曼定律](#)表达。通过重新整理该关系,可以将目标系统的温度表示为其发射功率的函数:

$$(2) \quad T = \sqrt[4]{\frac{P}{\sigma}}$$

其中, σ 代表斯特藩-玻尔兹曼常数。该关系表明,温度可以通过系统发出的辐射来确定,这也构成了红外温度计设计的理论基础。普朗克辐射定律的另一个直接推论是维恩位移定律,该定律指出,辐射峰值波长与温度成反比:

$$(3) \quad T = \frac{b}{\lambda}$$

其中, λ 表示辐射曲线的峰值波长, b 为维恩位移常数。利用这一原理, 通过测量系统发射辐射的峰值波长, 可以确定其温度。例如, 有经验的面包师可以通过观察火焰的颜色来判断烤箱的温度。同样, 太阳表面的温度可以通过其峰值辐射接近 500 nm 来确定, 对应约为 5,778 K。这些例子说明了温度主要与辐射源所发出的辐射能量密切相关。

然而, 一些仪器通过测量材料的电阻率来确定温度。由于电阻率与材料的势能状态密切相关, 温度在一定程度上可以反映这些势能成分。这种联系源于热辐射与系统的势能水平相关。例如, 处于较高轨道、具有较高势能的电子, 更容易跃迁到较低轨道并以辐射的形式释放能量。同样, 伸长的化学键倾向于收缩, 将储存的势能以辐射形式释放。通过这些机制, 系统的势能状态会影响其辐射, 从而与测得的温度产生关联。

下文即将讨论的是动能水平也与势能和辐射能的水平相关, 因此温度间接反映了动能。然而, 这种联系相对较弱, 有时可能会脱节, 例如在恒温下发生的相变过程中。

冲击跃迁

虽然跃迁冲击驱动系统内动能的积累, 但这种积累不可能无限持续。必须存在一种互补机制, 将动能转化为其他形式——这一过程称为 (*impactrans*) **冲击跃迁**。粒子(包括分子、原子或亚原子粒子)的运动或振动可能通过静电相互作用与相邻粒子发生碰撞。这些碰撞可能激发电子跃迁到更高轨道, 甚至使其完全逸出, 从而改变其势能。此外, 电子在此类相互作用中加速运动还可能产生辐射。通过冲击跃迁, 动能得以转变为势能和辐射能, 有助于维持系统内不同能量形式之间的动态平衡。

通过冲击跃迁将动能转化为辐射能和势能的过程, 在许多日常现象中都可以观察到。一个常见的例子是打气筒管底部产生的热量。当空气在管底被压缩时, 增强的分子碰撞提高了冲击跃迁发生的频率。在这些相互作用过程中, 电子可能被加速并产生辐射, 这种辐射表现为在管底观察到的热量。由此, 打气筒运动的动能被转化为辐射能。在这一过程中, 部分电子还可能在不同轨道之间发生跃迁, 从而改变其势能。

冲击跃迁也可以发生在不同系统之间, 从而为 **摩擦生热的起源** 提供一种解释。一个熟悉的例子是双手相互摩擦时所感受到的温暖。尽管手掌表面看起来光滑, 但在微观尺度上却是粗糙的。表面之间相对运动的动能被转移到表面微凸体处的粒子级碰撞中。这些碰撞可以加速电子, 并改变其轨道或分子键结构, 而由此引起的势能变化则以热辐射的形式释放出来。

在静电现象中, 用毛皮摩擦塑料棒会使电子从原子中被剥离, 从而导致电荷的积累——这是冲击跃迁作用的一个实例。另一个例子是用锤子击打物体表面时形成的凹痕。其产生的形变源于键结构的变化:部分化学键被压缩, 另一些被拉伸, 从而吸收锤子的动能并将其储存为势能。在撞击过程中, 电子也会被加速, 并以热的形式产生辐射, 这种辐射通常被感知为撞击生热, 并且在碰撞过程中十分常见。从更基本的层面来看, 这一过程可以理解为一种集体性的冲击跃迁, 涉及大量粒子之间的相互作用。

能量转化三角形

系统中三种基本能量形式——动能、势能和辐射能共存。动能由粒子的运动承载，而辐射能则在粒子之间持续传播。势能储存在轨道电子中，以及化学键和分子间键中。如图 4 所示，每种能量形式都可以通过能量转化三角形相邻边所示的机制互相转化。

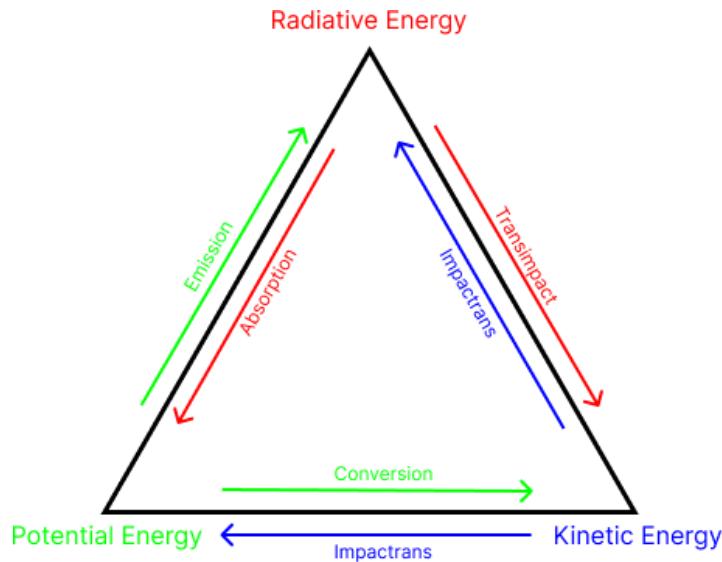


图 4: 能量转化三角形。每种能量形式可沿三角形相邻边通过箭头所示的机制相互转化。

例如，通过(Absorption)吸收，辐射能转化为储存在化学键和轨道电子中的势能；通过(Emission)发射，势能以辐射的形式释放。粒子可以通过跃迁冲击(Transimpact)获得动能，而动能则可以通过冲击跃迁(Impactrans)转化为势能和辐射能。势能还可以通过转换(Conversion)转化为动能。

通过(Absorption)吸收、(Emission)发射、(Conversion)转换、(Transimpact)跃迁冲击和(Impactrans)冲击跃迁，能量可以在三种动态形式——辐射能、势能和动能之间相互转化。这些机制共同作用，使能量在系统内部或相互作用的系统之间得以交换和重新分配，推动系统向平衡状态演化，从而构成热力学第零定律的基础。

温度代表的是什么能量？

引入能量转化三角形后，这个问题变得更容易理解。三种能量形式——辐射能、势能和动能——不断相互转化。它们统称为(Dynamic Energy)动态能，定义为：

$$(4) \quad D = R + U + K$$

其中， D 表示系统的动态能量，由辐射能 R 、势能 U 和动能 K 组成。这些能量形式之间的持续转化驱动了系统随时间演化。将它们作为动态能整体考虑，强调了它们的内在相互依存性和不断变化的特性。这一框架为理解热力学行为提供底层机制。

因此, [温度应当反映系统的动态能](#)。在平衡状态下, 可以通过测量系统的任一组成部分(如辐射能或势能)来推断温度, 不同类型的温度计正是基于这一原理设计的。相比之下, 尚无可行的仪器可以直接通过动能来测量温度, 这在很大程度上受技术限制。然而, 这并不是温度不单纯代表动能的根本原因。事实上, 在恒温相变过程中, 温度可能与动能脱节——这一点将在本文后续关于相变的讨论中详细探讨。

绝对零度的本质是什么?

绝对零度的概念最初是从[查尔斯定律](#)推导出来的。在经典热力学中, 绝对零度通过第三定律以熵的形式定义。引入动态能量后, 绝对零度的本质可以更直接地理解为系统[动态能为零的状态](#)。这意味着系统的三种动态能成分——辐射能、势能和动能——都处于最低水平。

根据爱因斯坦的质能等价原理, 系统的总能量本质上与其质量相关。该原理表明, 物质本身是一种高度集中的能量形式, 这意味着系统的总能量不仅包括其动态能量, 还包括物质所包含的能量。因此, 系统的总能量可以分解为动态能 D 和物质能 M 的总和:

$$(5) \quad E = D + M.$$

温度代表系统总能量中的动态部分(D)。在地球上的常温条件下, 物质自身所包含的能量——例如核子之间的势能——不会在温度测量中体现, 除非这些能量被释放并转化为动态能。绝对零度对应动态能量的完全缺失, 这意味着势能、动能和辐射能都降至最低。例如, 要使晶体达到绝对零度, 必须消除所有辐射、分子振动必须停止、所有电子必须占据其可能的最低轨道, 所有化学键必须处于最短长度。

尽管物质能通常不反映在温度测量中, 但一旦释放出来, 它仍会影响温度。例如, 核聚变可以释放核子之间储存的大量势能, 并伴随相应的质量损失。然而, 在木星上, 这种核势能在通常条件下被锁定在物质中, 不会自发释放。相比之下, 太阳中自然发生的聚变持续释放核势能, 并将其转化为动态能, 产生极高的热量。这就解释了为什么太阳尽管含有与木星相似的氢元素丰度, 却能达到极高的温度, 而木星则相对较冷。

这些例子强调了区分物质能与动态能的重要性。物质能指储存在物质内部的固有能量, 而动态能则包括在系统现有条件下可以相互转化的能量形式——动能、势能和辐射能。例如, 化学键中储存的势能在地球环境下通常是可利用的, 而核键中的势能通常不可获取。然而, 在太阳内部, 部分核势能通过核聚变变得可获取, 并转化为动态能, 直接表现为太阳的高温。

为什么会发生热收缩?

传统教科书通常将热膨胀归因于分子振动增强, 认为随着温度升高, 粒子振动更剧烈, 因此需要更多空间。如果仅靠振动导致膨胀, 那么物质的体积应随温度单调增加, 因为振动强度通常随能量增加而增强。然而, 这种解释无法说明热收缩现象。

一个常见的例子是水，其在摄氏 4 度时密度最大，在高于或低于该温度时都会膨胀。这种行为直接与基于振动的模型预测相矛盾，揭示了其基本假设的局限性。此外，许多晶体的热膨胀表现出各向异性，即沿不同晶体方向的膨胀率不同。

热膨胀本质上与分子结构密切相关，尤其与化学键的变化有关。当能量加入系统时，分子内和分子间的化学键会发生拉伸以吸收额外能量，从而增加粒子间的平均间距，使材料发生膨胀。热膨胀通过键结构变化主要表现为两种形式：在晶体固体中，由于晶格的各向异性，膨胀可能表现出方向依赖性；更一般地，体积热膨胀系数往往与分子复杂性相关，因为更复杂的结构提供了更大的键灵活性和更高的能量吸收能力。

重要的是，物质的体积不仅受单个化学键长度的影响，还受其整体键网络几何结构的制约。这一认识有助于解释一些异常现象，例如在键结构趋向紧密排列的系统中出现的热收缩，典型例子是接近摄氏 4 度的水。氢键在水分子之间产生强烈的分子间吸引力。随着温度降低，这些氢键缩短并增强，使分子彼此靠得更近，从而减小体积——这是热行为的正常表现。

然而，在约摄氏 4 度附近，氢键变得足够强，从而形成一种类似支架的网络结构，将水分子约束在相对固定的位置，产生类似雪花结构的开放、空腔状排列。随着温度进一步降低，这种网络结构愈发明显，即使系统继续冷却，体积反而进一步增大。尽管由键长变化引起的常规热膨胀机制仍然存在，但在较低温度下，其效应被氢键驱动的结构重排所掩盖。

什么驱动相变？

另一种常见的误解认为，相变主要由高温下分子振动强度的不断增强所驱动。事实上，分子振动源于跃迁冲击，而跃迁冲击本身比振动更为基础且更具动量，它们构成了动能产生与传递的根本机制。在多数情况下，分子键在振动尚未大到足以引发结构变化之前，便已被跃迁冲击所破坏。因此，相变主要是由跃迁冲击所触发，而非单纯由振动幅度的增大所导致。更准确地说，相变应被理解为三种关键因素共同作用的结果：周围压力、维系分子凝聚的键合力，以及破坏这些键的跃迁冲击。

在较低温度下，跃迁冲击力 T 弱于分子间键合作用力 B 与环境压强 P 的合力，使系统能够保持其结构完整性。随着温度升高，跃迁冲击的平均强度不断增强，而分子间距离为容纳更高的势能而增大，导致键强度通常随之减弱。最终，当温度达到某一临界值时，跃迁冲击力最终超过键合作用力与环境压强之和 ($B+P$)，从而触发相变。这一条件可表述为三种力之间的平衡关系：

$$(6) \quad T = B + P$$

该方程表示物质在相图中的相变边界。类似的平衡也适用于气体-等离子体的相变，其中主要的结合力是电子与其原子核之间的静电引力，而跃迁冲击则被原子电子的能级跃迁所取代。在这种情况下，相变对应于原子的电离过程，即电子获得足够的能量从原子核中被释放出来。

需要注意的是，公式 (6) 表示的是保持力(压力和键力)与跃迁冲击破坏力之间的平衡是一个平均状态。这种平衡通常在温度升高、键力减弱时达到。然而，个别强度异常高的跃迁冲击可以在较低温度下克服相对较强的键，将分子从表面弹出，从而产生升华或蒸发等现象。类似的原理也适用于光电效应，其中高能光子可以在低温下将电子从材料中激发出来，而不引发等离子体相变。因此，这些相变可以归类为键力限制型或冲击驱动型，如表 1 所示。

	固体 → 液体	液体 → 气体	气体 → 等离子体
键力限制型相变(高温)	熔化	沸腾	电离
冲击驱动型相变(低温)	升华	蒸发	光电效应

表 1: 键力限制型转变与冲击驱动型相变的比较

为什么相变过程中温度保持不变

传统教材通常解释相变过程中潜热的作用为:提供的能量完全用于破坏分子键,因此分子的平均动能没有增加,温度保持不变。这种解释隐含假设温度直接反映分子的平均动能——然而,我们的研究表明,这一假设可能存在根本性偏差。

在相变过程中,例如水汽化为蒸气时,分子从由氢键维系的液体分子网络中脱离出来,获得更大的运动自由度。随着水分子的挣脱,其动能必然增加。如果温度真实地反映了系统的平均动能,那么在相变过程中温度理应随之升高。那么,为什么在相变过程中,温度却与分子动能脱节?

结合上文的分析,这一表面矛盾变得更加清晰。相变前,系统吸收能量,温度上升,反映出动态能三个组成部分的增加。具体而言,电子被激发到更高轨道,使原子间距增加,从而拉伸并削弱分子键。同时,系统的动能因跃迁冲击增强而增加。

然而,键的拉伸存在极限。最终,它们无法承受不断增强的跃迁冲击而开始断裂,标志着相变的开始。键的最大延伸限制了系统的势能,即键的辐射能水平,从而有效地锁定了通过辐射和势能测量的温度。与此同时,虽然分子的动能继续增加,但在相变过程中没有任何仪器能够直接测量这一变化。

变温相变

然而,并非所有相变都发生在恒定温度下。要使相变保持恒温,必须满足两个条件:首先,相变必须足够缓慢,以便“温度锚定效应”的主导;其次,用于改变分子键的能量必须争夺改变系统温度所需的能量。例如,当冰融化成水时,输入的能量既用于打破分子间键,又用于升高温度。这种竞争性能耗会阻止相变过程中温度变化。当相变过程缓慢时,通常可以保持恒温。然而,如果过程发生得很快,例如在过冷或过热水中,系统温度将无法保持恒定。另一个违反第一个条件的例子是过饱和醋酸钠的结晶,其相变速度过快,温度锚定效应无法稳定温度。

违反第二个条件的例子发生在氦的超流体相变过程。将氦从普通液态转变为超流态时,需要通过削减能量降低温度。在此过程中,分开氦分子的相互作用也消耗能量,进一步降低了系统温度。由于这两种过程并不争夺能量,氦的相变无法保持恒定温度,而是随着相变的进行,温度逐渐下降,从约 2.6 K 降至 2.17 K。

液态氦由单原子分子组成。液体的黏度来源于氦分子之间的相互作用,而这种相互作用主要由伦敦色散力所主导。在较高温度下,电子占据较高能级轨道,更容易受到扰动,从而具有更高的极化率,使分子间的色散力增强,如图 5A 所示。相反,

在较低温度下，氦原子的电子趋于占据较低能级轨道，并被原子核更紧密地束缚，其极化率降低，色散力随之减弱。随着温度进一步降低，这些作用力逐渐减小，直至分子间相互作用可以忽略不计。如图 5B 所示，吸引力的消失有效地消除了分子之间的相互作用。在缺乏这些相互作用的情况下，单个氦分子可以彼此独立地运动，从而形成一种黏度趋近于零的流体——这是超流性的典型特征。从这个意义上讲，氦超流体并非一种传统有相互作用的流体，而更像是由自由运动、近似非相互作用的原子所构成的集合体。

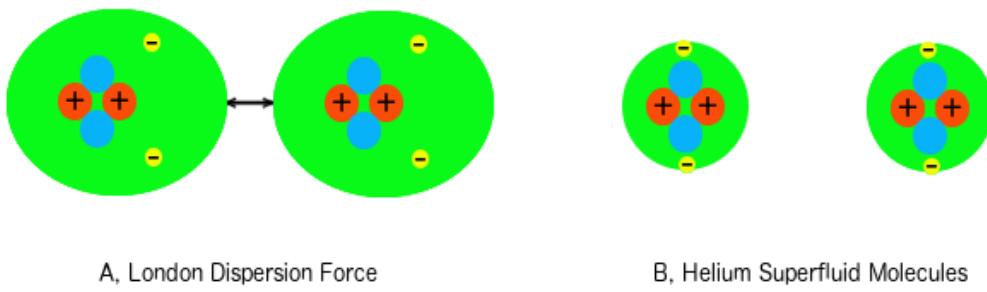


图 5: 氦超流体可视为在缺乏分子间相互作用的粒子集合。A) 在高温下，由于伦敦色散力，氦分子之间会形成相互作用。B) 在低温下，电子回到较低能级轨道，伦敦色散力减弱，这些相互作用随之消失。

当液态氦失去能量时，其温度下降，同时由于伦敦色散力减弱，分子间相互作用也随之减弱。由于破坏这些微弱的分子键同样需要消耗能量，这一过程进一步促使温度下降。因此，系统在相变过程中无法保持恒定温度，而是会在有限的温度范围内逐渐变化。这个范围可以通过氦比热曲线曲率的不规则变化大致确定，如图 6 所示。

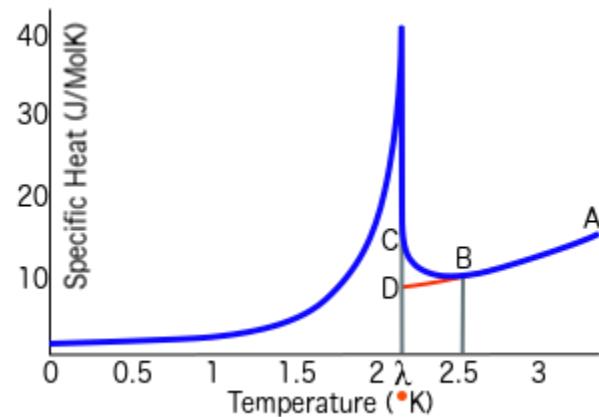


图 6: 确定氦-4超流体相变的温度范围。蓝色曲线表示氦-4的比热随温度的变化。在 B 点与 C 点之间曲率的不规则变化表明，相变在大约 2.17 K 的 λ 点之前就已开始。

在均匀液体中，随着能量的释放，比热通常会从 A 点平稳下降。基于这一规律，可以预期曲线会沿着红线外推从 A 点经过 B 点继续下降至 D 点。然而，在 B 点出现了明显的偏离：从 B 到 C 的显著向上弯曲反映了比热的急剧增加，这表明超流体分子的数量显著上升——这些是从液态氦分子相互作用摆脱的自由分子——从而标志着液体内部发生了重要的相变。

在 λ 点左侧显著升高的比热表明，超流相的分子比正常液相的分子具有更高的比热。比热的升高可能源于分子键的消失，因为自由运动的分子能够携带更多的动能，从而具有更高比热容。因此，在 λ 点右侧观察到的比热上升暗示了超流体分子的出现，意味着相变在达到 λ 点之前就已开始。因此，超流体相变的起始温度应至少从 B 点算起，甚至可能更早。氦-4超流体相变的温度范围可大致估算为从 B 点延伸到 λ 点。然而，由于相变初期的曲率变化较小，该范围的精确上限难以确定。

系统要达到什么平衡状态？

人们普遍观察到，系统会演化趋向平衡状态。那么，系统究竟趋向何种平衡？系统内部的能量在不同形式之间不断转化。随着时间的推移，这些转化趋向于在各能量形式之间达到稳定分布，可表示为：

$$(7) \quad U : K : R \asymp u : k : r$$

$$(8) \quad u + k + r = 1$$

这些关系表明，三种动态能量形式——势能(U)、动能(K)和辐射能(R)——会趋向于一个稳定的比例 $u : k : r$ ，其中 $u + k + r = 1$ 。对于任何系统而言，无论其初始能量分布如何，各种能量形式都会沿着“能量转化三角形”的边持续相互转化，其转化速率与该能量形式所占的比例成正比。占比高的能量形式会以更快的速率转化为其他形式，从而降低自身的相对比例。随着时间推移，各种转化速率趋于平衡，三种能量形式的相对比例最终收敛到一个稳定分配，即平衡比例。

不同能量形式之间的平衡分布比例因系统而异，也随系统状态的变化而变化。重点是，这种平衡是动态维持的而非静态的。当平衡受到扰动时，会触发自发过程：如果总动能不变，系统会恢复原有平衡；如果总动能发生变化，则会建立新的平衡。这种行为称为“[回归原理](#)”。

宇宙中的万物都可以理解为能量的表现形式，每一个过程本质上都是能量转化的体现。因此，回归原理是所有自然现象的基础。周期性的变化可以被解释为围绕平衡状态振荡的回归过程，例如可逆化学反应。相比之下，具有方向性的演化则可能代表一个更长期回归过程中的片段，该过程推动系统向平衡状态恢复。例如，热力学第二定律涵盖了这些过程的一个子集，描述了熵沿着促进能量分布平衡的方向演化的情形。该主题将在后续章节中进行详细探讨。

理解熵的简化模型

热力学第二定律常被误解；它通过熵描述系统的典型演化过程。为了便于进一步讨论，我们提出一个直观的模型来理解[熵这个概念](#)。在经典热力学中，系统的熵变化(dS)被定义为在可逆过程中，从环境传递到系统的微小热量(dQ)除以传递时系统的即时温度(T)：

$$(9) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

为了理解熵的本质，考虑一个质量为 m 、在某一小温度范围内具有比热容 c 的气体系统。由于温度变化范围很小，可以将 c 视为常数。在这种简化条件下，上述定义的熵可以用热量输入所引起的温度变化来表示：

$$(10) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{mcdT}{T}$$

设 k 代表常数 mc 。将该方程在温度范围从 1K 到 T 上积分，可得：

$$(11) \quad S = k \ln(T)$$

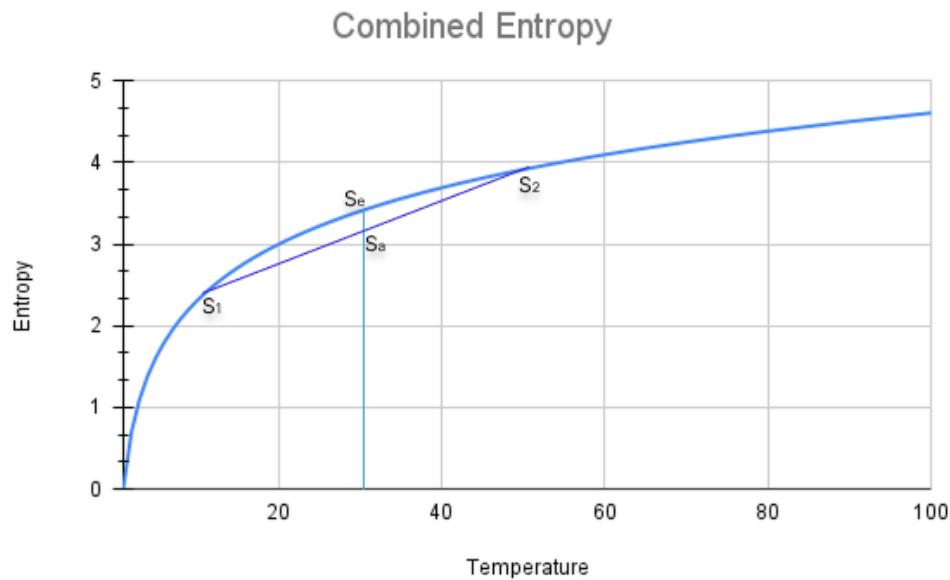


图 7: 简化模型中熵与温度的关系。

在此模型中，可以清楚地看到，当热量加入系统时，其温度升高，熵也随之增加，如图 7 所示。重点是，熵随温度呈对数增长。

热力学第二定律的本质

上述简化模型在不失一般性的前提下，为理解熵的概念提供了重要工具。举例来说，考虑两个质量相等但温度和初始熵分别为 S_1 和 S_2 的系统。平均熵 S_a 代表组合系统的初始熵。当两个系统相互作用并进行热量交换后，在达到平衡时总熵变为 S_e 。如图所示，合并系统达到平衡时的熵(S_e)总是大于它们的初始熵(S_a)，表明系统正如热力学第二定律所描述的那样单向演化。

本质上，合并系统中熵的变化是由两个初始系统之间动态能量的不均匀分布驱动的。当系统相互作用时，触发了回归过程。在平衡状态下，组合系统中不同形式的动态能将建立新的比例关系。

这种熵的单向增加并不限于前述的具体例子，而是反映了熵定义中所体现的一般性原理。设有两个系统，其温度分别为 T_1 和 T_2 ，且 $T_2 > T_1$ 。当这两个系统发生相互作用时，一微小热量 dQ 会从高温系统流向低温系统。根据定义(9)，由这两个系统组成的整体，其总熵变化为：

$$(12) \quad dS = \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2} = \frac{dQ}{T_1 T_2} (T_2 - T_1) > 0$$

由于 $T_2 > T_1$ ，合并系统的总熵总是增加，这表明系统自发地朝向更高的熵演化。系统的熵在平衡状态下达到最大值，此时不同形式的动态能在系统中建立了新的稳定分布。换言之，最大熵状态对应于系统的平衡状态，各种能量形式之间呈现稳定分布。在此背景下，热力学第二定律仅描述了由回归原理支配的过程中的一个子集。

由于 $T_2 > T_1$ ，合并系统的总熵总是增加的，这表明系统自然地朝向更高的熵演化。系统的熵在达到平衡时达到最大值，此时不同形式的动态能量之间建立了新的稳定分布。换句话说，最大熵状态对应于系统的平衡状态，各种形式的能量在系统中保持稳定分布。因此，热力学第二定律仅描述了由回归原理支配的过程的一个子集。

熵可以减少

需要指出的是，式(12)的推导依赖于一个经验性假设，即热量总是沿着温度梯度由高温向低温流动。然而，[这一假设并非普遍成立，在以吸引力为主导的系统中，尤其是在大尺度系统中，往往无效](#)。虽然小体积的气体可以保持良好的混合状态并近似均匀，但行星大气通常会分层，呈现出明显不同的温度结构。尽管温度梯度能够驱动局部对流，地球大气的大尺度结构主要仍由重力所支配。因此，真实大气系统的熵并不会达到最大值，这凸显了在此类情形下直接套用热力学第二定律的局限性。

类似地，宇宙的演化过程也展示了能量的局部聚集，而非其均匀弥散，这与热力学第二定律所暗示的“热寂”图景相悖。在重力的作用下，恒星、星系以及其他天体被认为起源于初始能量密度极低的巨大宇宙气体云。随着这些气体云在引力作用下发生塌缩，物质不断向质心集中，形成高度集中的能量结构，并进一步演化出行星、恒星、中子星和黑洞等高度有序的系统。从这个角度看，这些过程可以被视为第二定律所描述的弥散趋势的逆过程。

在由吸引力主导的系统中，熵的降低并不少见，尤其是在以重力为主导的大尺度系统中。在足够强的吸引相互作用下，例如库仑力，这种“反梯度”的能量流动在小尺度系统中同样可能发生。此外，宇宙中系统的演化并不总是遵循第二定律所暗示的单一、不可逆的演化方向，它们也可能表现出周期性或可逆的行为，而这些情形并未被热力学第二定律充分涵盖。

经典熵与统计熵的差异

除了熵的经典定义(9)之外，路德维希·玻尔兹曼还提出了一种基于微观态概率的统计表述。微观态表示体系中所有组成部分的一种具体结构。根据这一统计定义，熵可表示为：

$$(13) \quad S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln(p_i)$$

其中, k_B 表示玻尔兹曼常数, p_i 表示每个微观态的概率, 求和是在体系所有可能的微观态(N)上进行的。为便于理解, 若假设所有微观态具有相同的概率, 则该统计定义可简化为:

$$(14) \quad S = k_B \ln(N)$$

尽管如此简化, 该表述仍然不失其普遍性, 从而能够与熵的经典定义进行清晰的比较。由于它是一般统计定义的一个特例, 若一般表述与经典定义是相一致的, 这种一致性也应当在该简化情形中得到体现。反之, 若即便在这一特殊情况下仍出现不一致性, 则将对一般等价性结论的有效性提出质疑。

尽管玻尔兹曼常被认为通过对微观行为的分析建立了熵的统计定义与经典定义之间的等价性, 但这两种定义在本质上仍然是不同的。经典定义刻画的是体系能量的宏观分布, 而统计定义描述的是体系微观结构的概率分布。在统计定义下, 体系趋向于其组成部分最可能的结构, 即统计平衡;而在经典定义下, 体系则趋向于能量的稳定分布, 即能量平衡。尽管在以排斥相互作用为主的体系中(组成部分自然趋于分散), 这两种平衡状态可能相互一致, 但这两种定义体现了根本不同的视角, 并且在主要受吸引相互作用支配的体系中往往会出现分歧。

此外, 如果这两种定义确实等价, 其预测结果在所有条件下都应保持一致。然而, 当系统温度趋近于 0 K 时, 这种一致性明显偏离。在这一极限下, 系统仅占据唯一可及的微观态——基态, 根据统计定义 (13) 和 (14), 熵均为零。相比之下, 经典定义预测的行为则截然不同:当温度趋近于 0 K 时, 其倒数发散, 从而导致定义 (9) 下的熵也发散。具体而言, 在方程 (11) 描述的简化模型中, 熵会随着温度趋近 0 K 而趋向负无穷。这一差异突显了熵的经典表述与统计表述之间的根本区别。

总结

宇宙中的所有事物都以某种形式的能量存在, 包括物质本身;任何系统的演化本质上都由其能量的转化所支配。这一演化由系统固有的向平衡演化趋势所驱动, 并通过不同形式的动能之间的持续交换得以实现。平衡对应于能量在这些形式之间稳定分布的状态——这一概念由回归原理所刻画, 体现了所有过程的根本驱动力。从这一视角观察热力学现象, 可以更深入地分析系统行为, 澄清常见误解, 并促进对系统动力学的准确理解。

版本更新

- [12/28/2025: 在Zenodo上首发](#)
- [01/02/2026: 概念修订与澄清](#)
- [01/08/2026: 冲击跃迁部分修订](#)

相关文章摘要链接

- <https://cs.stanford.edu/people/zjl/abstractc.html>, [PDF](#)
- <https://sites.google.com/view/zjlc/>, [PDF](#)
- <https://xenon.stanford.edu/~zjl/abstractc.html>, [PDF](#)
- <https://doi.org/10.5281/zenodo.17972005>, [PDF](#)

相关文献

- [热力学中的错误概念 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [克鲁克斯辐射计旋转的驱动机制 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [布朗运动的原动力 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [温度是分子平均动能的标志吗? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [绝对零度的本质 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [能量转换三角 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [热膨胀是由于粒子振动引起的吗? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [超流体不是流体 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [为什么相变温度保持恒定 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [摩擦为何会产生热量? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [简明熵概念 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [熵可以减少 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [回归原理 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)

参考文献

- Armin, H. (1971). "The Genesis of Quantum Theory (1899–1913)". Translated by Claude W. Nash, ed., Cambridge, MA.
- Bardeen, J.; et al. (1957). "[Theory of Superconductivity](#)". *Physical Review*. **108**. p. 1175. doi:[10.1103/physrev.108.1175](https://doi.org/10.1103/physrev.108.1175).
- Bednorz, J.G. & Müller, K.A. (1986). "Possible high T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System". *Z. Phys. B*. **64** (1): 189–193. doi:[10.1007/BF01303701](https://doi.org/10.1007/BF01303701).
- Boltzmann, L. (1895). "On Certain Questions of the Theory of Gases". *Nature*, **51** (1322): 413-415.
- Brush, S.G.; Everitt, C.W.F. (1969). "[Maxwell, Osborne Reynolds, and the Radiometer](#)". *Historical Studies in the Physical Sciences*, vol. 1, 1969, pp. 105–125.
- Carey, V. (1999). "Statistical Thermodynamics and Microscale Thermophysics". Cambridge University Press.

- Clausius, R. (1857). “Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen”. *Annalen der Physik und Chemie* (in German). **176** (3): 353–79. Bibcode:1857AnP...176..353C. doi:10.1002/andp.18571760302. [Facsimile at the Bibliothèque nationale de France \(pp. 353–79\)](#).
- Crookes, W. (1874). “On Attraction and Repulsion Resulting from Radiation”. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. **164**: 501–527. doi:10.1098/rstl.1874.0015.
- De Podesta, M.; et al. (2013). “A Low-uncertainty Measurement of the Boltzmann Constant”. *Metrologia*, **50** (4): S213-S216, BIPM & IOP Publishing Ltd.
- Draper, J.W. (1847). “On the Production of Light by Heat”. *London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, series 3, **30**: 345–360.
- Drozdov, A.; et al. (2015). “Conventional Superconductivity at 203 Kelvin at High Pressures in the Sulfur Hydride System”. *Nature*. **525** (2–3): 73–76. arXiv:1506.08190.
- Drude, P. (1900). “Zur Elektronentheorie der Metalle”. *Annalen der Physik*. **306** (3): 566–613. doi:10.1002/andp.19003060312.
- Dugdale, J.S. (1996). “Entropy and Its Physical Meaning”. *Taylor & Francis*. p. 13. ISBN 978-0-7484-0569-5.
- Einstein, A. (1905), “Zur Elektrodynamik bewegter Körper”, *Annalen der Physik* (in German), **322** (10): 891–921, Bibcode:1905AnP...322..891E, doi:10.1002/andp.19053221004 ([English translation](#)).
- Einstein, A. and Stern, O. (1913). “Some Arguments for the Assumption of Molecular Agitation at Absolute Zero”. *Ann. Phys.*, **40** (551) 551–560.
- Einstein, A. (1993). “The Collected Papers of Albert Einstein. 3”. *English translation by Beck, A. Princeton University Press*.
- Eremets, M.I.; et al. (2022). “High-Temperature Superconductivity in Hydrides: Experimental Evidence and Details”. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **35** (4): 965–977. arXiv:2201.05137. doi:10.1007/s10948-022-06148-1.
- Gay-Lussac, J.L. (1802), “Recherches sur la Dilatation des gaz et des vapeurs”. *Annales de Chimie*, **XLIII**: 137. ([English translation \(extract\)](#)).
- Gibbs, P. (1996). “How Does a Light-Mill Work?” *Usenet Physics FAQ*. Retrieved 8 August 2014.
- Goldstein, H. (1980). “Classical Mechanics”. (2nd edition). Addison-Wesley.
- Gourgy, J.B. (1979), “Charles the Obsecure”. *Isis* **70** (254): 576–579.
- Han, L.H.; et al. (2010). “Light-Powered Micromotor Driven by Geometry-Assisted, Asymmetric Photon-heating and Subsequent Gas Convection”. *Applied Physics Letters*. **96** (21): 213509(1–3). doi:10.1063/1.3431741.
- Itano, W.M.; et al. (2015). “Early Observations of Macroscopic Quantum Jumps in Single Atoms”. *International Journal of Mass Spectrometry*. **377**: 403. doi:10.1016/j.ijms.2014.07.005.
- Jaynes, R. (2019). “Radiometer in the Microwave”. YouTube channel [@jaynesnetwork](#), <https://www.youtube.com/watch?v=OGX0-C1FXYA>.
- Kapitza, P. (1938). “Viscosity of liquid helium below the λ -point”. *Nature*. **141** (3558), 74. Bibcode:1938Natur.141...74K. doi:10.1038/141074a0. S2CID 3997900.
- Knizhnik, K. (2016). “Derivation of the Stefan–Boltzmann Law”. *Johns Hopkins University – Department of Physics & Astronomy*.

- Kraftmakher, Y. (2014). *Experiments and demonstrations in physics* (2nd ed.). Singapore: World Scientific. p. 179. ISBN [9789814434904](#).
- Krönig, A. (1856). "Grundzüge einer Theorie der Gase". *Annalen der Physik und Chemie* (in German). **99** (10): 315–22. Bibcode:[1856AnP...175..315K](#). doi:[10.1002/andp.18561751008](#). [Facsimile at the Bibliothèque nationale de France \(pp. 315–22\)](#).
- Leite, F. L.; et al. (2012). "Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy". *International Journal of Molecular Sciences*. **13** (12), 12773–856. doi:[10.3390/ijms131012773](#). PMC [3497299](#). PMID [23202925](#).
- Machado, A.; et al. (2012). "Defect Structure Versus Superconductivity in MeB₂ Compounds (Me = Refractory Metals) and One-Dimensional Superconductors", doi:[10.5772/48625](#).
- Maxwell, J.C. (1875). "The Question of the Atom". *J. Chem. Soc.* (London), Facsimile published in Mary Jo Nye, **1875** (28): 493–508.
- Maxwell, J.C. (1879). "On Stresses in Rarefied Gases Arising from Inequalities of Temperature". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. **170**: 231–256. doi:[10.1098/rstl.1879.0067](#).
- Mayhew, K.W. (2017). "A New Perspective for Kinetic Theory and Heat Capacity". *Prog. in Phys.*, **13** (3): 165–173.
- Narimanov, E.E.; Smolyaninov, I.I. (2012). "Beyond Stefan–Boltzmann Law: Thermal Hyper-Conductivity". *Conference on Lasers and Electro-Optics 2012*. OSA Technical Digest. Optical Society of America. pp. QM2E.1. doi:[10.1364/QELS.2012.QM2E.1](#).
- Osborne, R. (1879). "On Certain Dimensional Properties of Matter in the Gaseous State". *Royal Society Phil. Trans.*, Part 2.
- Pais, A. (1982). "Subtle is the Lord". Oxford University Press. Oxford UK.
- Planck M. (1901). "On the Law of the Energy Distribution in the Normal Spectrum". *Ann. Phys.*, **4** (553): 1–11.
- Planck, M. (1914). "The Theory of Heat Radiation". *Masius, M. (transl.)* (2nd ed.). P. Blakiston's Son & Co. OL [7154661M](#).
- Planck, M. (1915). "Eight Lectures on Theoretical Physics". *Wills, A. P. (transl.)*. Dover Publications.
- Rayleigh, J.W.S. (1900). "The Law of Partition of Kinetic Energy". *Phil. Mag.*, **49**: 98–118.
- Reif, F. (1965). "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics". *McGraw-Hill*, New York.
- Schilling, A.; et al. (1993). "Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O System". *Nature*. **363** (6424): 56–58. doi:[10.1038/363056a0](#).
- Souza, E.; et al. (2006). "Improvement of Metallic Joint Electrical Conductivity Using a Novel Conductive Paste Produced from Recycled Residues". *Rev. Esc. Minas* Vol. 59, No. 2.
- Takahashi, H.; et al. (2008). "Superconductivity at 43 K in an Iron-based Layered Compound LaO_{1-x}F_xFeAs". *Nature*. **453** (7193): 376–378. doi:[10.1038/nature06972](#). PMID [18432191](#).
- Thomson, W. (1904). "Historical and Philosophical Perspectives". *Baltimore Lectures*. Baltimore: Johns Hopkins University Press. Sec. 27.
- Tsekov, R. (1995). "Brownian Motion of Molecules: the Classical Theory". *Ann. Univ. Sofia*. **88**: 57. arXiv:[1005.1490](#). Bibcode:[1995AUSFC..88...57T](#). The behavior of a Brownian particle is quite irregular and can be described only in the framework of a statistical approach.

- Tuckerman, M.E. (2010). "Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation". (1st ed.). P. 87. ISBS [978-0-19-852526-4](#).
- Vaidya, R.; et al. (2003). "[Effect of Pressure on Electrical Resistance of WSe₂ Single Crystal](#)". *Pramana -- Journal of Physics*, Vol. 61, No. 1, pp. 183-186.
- Vertical Learning Labs. (2011). "[Molecular Speed Distribution](#)". Introduction to Chemistry, Unit 1.5.
- Vijay, R.; et al. (2011). "Observation of Quantum Jumps in a Superconducting Artificial Atom". *Physical Review Letters*. **106** (11): 110502. arXiv:[1009.2969](#). doi:[10.1103/PhysRevLett.106.110502](#). PMID [21469850](#).
- Worrall, J. (1982), "The Pressure of Light: The Strange Case of the Vacillating 'Crucial Experiment'". *Studies in History and Philosophy of Science*, **13** (2): 133–171, doi:[10.1016/0039-3681\(82\)90023-1](#).
- Wu, M.K.; et al. (1987). "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure". *Physical Review Letters*. **58** (9): 908–910. doi:[10.1103/PhysRevLett.58.908](#). PMID [10035069](#).
- Yarris, L. (2010). "[Nano-Sized Light Mill Drives Micro-sized Disks](#)". *Physorg*. Retrieved 6.