

温度是分子平均动能的标志吗？

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

一个常见的认知误区是将温度视为分子平均动能的标志。这一观点构成了热力学中诸多认识偏差的根源, 尤其在气体动力学理论的适用范围上造成了系统性误判。该理论在预测多原子分子气体比热时长期存在偏低现象, 而这一长期悬而未决的问题, 实质上源于对温度本质的误解, 数百年来一直是科学界争论的焦点。动能、势能与辐射能作为三种基本的动态能形式, 在热力学系统中持续相互转化, 并在不同机制中发挥各自作用。我们的研究发现, 气体动力学理论无法解释的比热“能量缺口”与分子中化学键的数量呈正相关, 表明比热中相当一部分能量用于提升这些键的势能。在温度测量中, 尤其是红外测温所反映的, 并非系统的动能水平, 而是其辐射状态。普朗克定律、斯特藩-玻尔兹曼定律和维恩位移定律共同建立的是温度与辐射发射之间的定量关系, 而辐射本质上源于系统内部的势能结构。辐射吸收可以激发电子跃迁至高能轨道, 将能量以势能形式储存; 类似地, 化学键如同弹簧, 在拉伸时储存势能。随着温度升高, 分子键被拉伸并占据更大空间, 这一结构性响应为热膨胀提供了比单纯动能振动更具说服力的解释。因此, 温度更准确地应被理解为辐射能的表征, 实质上与系统的势能紧密相关。微观粒子的动能通过“跃迁冲击”和“冲击跃迁”两类机制与势能与辐射能相互转化, 从而间接影响温度。然而, 在恒温相变过程中, 这种关系完全脱节: 尽管分子键的断裂或形成伴随着动能变化, 温度却保持不变, 反映的依然是势能主导下的辐射水平。这一温度的“锚定效应”表明, 势能在分子键断裂前已达其最大伸展极限, 从而限制了系统辐射强度以及温度的进一步上升。

前言

温度作为物理学七个基本量之一, 是自然科学中刻画系统状态的重要物理属性, 尤以热力学领域最为关键。然而, 温度在微观层面上究竟代表什么, 长期以来并未得到充分澄清。主流教材普遍将[温度解释为系统中粒子平均动能的度量](#)^[1]。维基百科也提供了类似的定义, 如图0所示。但这一观点在实际测量中面临挑战。例如, 红外测温仪通过探测物体辐射来确定温度, 无需与物体直接接触。在这种情况下, 测量过程既不涉及对粒子的观测, 也无法获取其动能信息。这种测量方法与理论解释之间的脱节, 暴露出一个根本性问题: 温度究竟是在度量什么?

进一步来看, 许多相变过程常在恒定温度下发生, 尽管此时系统内部正经历剧烈的结构和能量重组, 包括分子键的断裂、粒子的释放与重排等, 涉及显著的能量转化, 尤其与粒子运动密切相关。如果温度确实是粒子平均动能的直接体现, 那么在动态变化过程中, 温度应当随之波动。但事实上, 温度保持不变, 反映出传统解释存在根本性矛盾, 也提示我们有必要重新审视其物理本质。更合理的温度定义不仅有助于澄清热力学中的诸多误区, 如热膨胀机制与布朗运动的解释, 还将为构建统一的能量观奠定基础。



图0: 维基百科“温度”定义截图 (2025年10月22日)。

对温度理解的偏差，同样是气体动力学理论预测的比热与实验数据长期不符的根本原因之一。该问题已困扰科学界数百年。本研究通过分析多种气体的比热特征，发现理论与实测之间的差异，与分子的化学键数量密切相关，表明温度更直接反映的是势能与辐射能，而非动能本身。动能与温度之间的关系更可能是间接的、通过与其它能量交换来实现的。这一修正视角为一系列热力学难题提供了新的理论基础，也推动我们从更本质的层面理解温度这一基本物理量。

气体动力学理论的局限性

如果动能真的是决定系统温度的唯一要素，那么温度与动能的变化便可直接用于根据气体动力学理论预测气体的比热。该理论将温度与理想气体分子的平均速率联系起来，并在特定的温度与压强范围内表现出较高的适用性^[2]：

$$(1) \quad v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

其中， m 表示气体分子的质量， T 为绝对温度， k_B 为玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23} 焦耳/卡尔文)^[3]，而 v 为气体分子的预测平均速率。因此，理想气体中分子由于热运动所具有的平均动能，可由气体动理论推导如下：

$$(2) \quad K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

因此，系统的动能 K 与其绝对温度 T 成正比。这一定量关系很可能成为人们普遍将温度误解为粒子平均动能的主要原因。比热定义为使单位质量的物质温度升高一开尔文所需的能量^[4-5]。基于此概念，通过将公式(2)两边同时除以分子质量 m 和温度 T ，气体动理论便可用于预测理想气体的比热：

(3) $C_k = \frac{K}{mT} = \frac{3k_B}{2m}$

物质的摩尔比热指的是单位物质的量(即一摩尔) 所具有的比热。通过将比热与摩尔质量相乘, 可以得到预测的摩尔比热, 表达式如下:

(4) $C_t = mN_A C_k = \frac{3}{2}k_B N_A = \frac{3}{2}R$

其中, N_A表示阿伏伽德罗常数(6.022×10²³每摩尔), R为摩尔气体常数(8.314焦耳/开尔文·摩尔)。因此, 根据气体动力学理论, 理想气体的摩尔比热量应为常数(约12.471焦耳/开尔文·摩尔), 且对所有理想气体均一致。该理论值可与实验数据直接对比。为保证实验数据符合气体动理论的假设, 所采集的比热数据限定在压力低于1.5大气压、温度在280至380开尔文的适宜范围内。表1中, 第C_v栏列出了38种理想气体的等容积比热实验值, 第C_m栏为对应的摩尔比热。实验数据与基于公式(3)和(4)推导的理论预测值, 分别记为C_k(比热) 和C_t(摩尔比热), 进行了对比分析。

无论是比热还是摩尔比热, 气体动力学理论的预测值始终偏低, 且这种偏差随分子结构的复杂程度而加剧。尽管理想气体方程在过去两个世纪中已被广泛验证, 且气体动力学理论对分子速率等参数的预测在诸如声速传播等实验现象中表现良好, 但一个核心矛盾仍然存在:如果气体动理论在理论上是成立的, 为什么其对比热的预测, 特别是在多原子分子中, 与实验数据存在显著偏离? 这一问题至今未能得到令人信服的解释, 已成为热力学领域长期悬而未决的难题。

Gas Name	Molecule	Mass	C _k	C _v	C _t	C _m	Atoms	Bonds
Helium	He	4.003	3.1152	<u>3.1156</u>	12.471	12.4717	1	0
Neon	Ne	20.18	0.6179	0.6180	12.471	12.4712	1	0
Argon	Ar	39.95	0.3121	<u>0.3122</u>	12.471	12.4724	1	0
Krypton	Kr	83.8	0.1488	0.151	12.471	12.6538	1	0
Xenon	Xe	131.3	0.0950	<i>0.095</i>	12.471	12.4735	1	0
Hydrogen	H ₂	2.016	6.1855	<u>10.183</u>	12.471	20.5289	2	1
Hydrogen Chloride	HCl	36.45	0.3421	0.57	12.471	20.7765	2	1
Hydroxyl	OH	17	0.7335	1.27	12.471	21.5900	2	1
Chloride	Cl ₂	70.9	0.1759	0.36	12.471	25.5240	2	1
Bromine	Br ₂	159.8	0.0780	0.2	12.471	31.9600	2	1
Oxygen	O ₂	32	0.3897	0.658	12.471	21.0560	2	2
Steam	H ₂ O	18.02	0.6920	<u>1.4108</u>	12.471	25.4226	3	2
Air	8N ₂ +2O ₂	28.96	0.4306	0.718	12.471	20.7933	2	2.8
Nitrogen	N ₂	28.01	0.4452	0.743	12.471	20.8114	2	3
Carbon Monoxide	CO	28.01	0.4452	0.744	12.471	20.8394	2	3
Ammonia	NH ₃	17.03	0.7322	1.66	12.471	28.2698	4	3

Hydrogen Peroxide	H ₂ O ₂	34.01	0.3667	1.1	12.471	37.4110	4	3
Methane	CH ₄	16.04	0.7774	1.7354	12.471	27.8358	5	4
Carbon Dioxide	CO ₂	44.01	0.2833	0.657	12.471	28.9146	3	4
Sulfur Dioxide	SO ₂	64.06	0.1947	0.51	12.471	32.6706	3	4
Carbon Disulphide	CS ₂	76.13	0.1638	0.55	12.471	41.8715	3	4
Chloroform	CHCl ₃	126.37	0.0987	0.55	12.471	69.5035	5	4
Acetylene	C ₂ H ₂	26.04	0.4789	1.37	12.471	35.6748	4	5
Methanol	CH ₃ OH	32.03	0.3893	1.53	12.471	49.0059	6	5
Ethylene	C ₂ H ₄	28.05	0.4446	1.2518	12.471	35.1130	6	6
Ethane	C ₂ H ₆	30.07	0.4147	1.4897	12.471	44.7953	8	7
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.2707	1.67	12.471	76.9369	9	8
Propene	C ₃ H ₆	42.08	0.2963	1.31	12.471	55.1248	9	9
Propane	C ₃ H ₈	44.1	0.2828	1.4909	12.471	65.7487	11	10
Acetone	(CH ₃) ₂ CO	58.08	0.2147	1.32	12.471	76.6656	10	10
Isobutene	C ₄ H ₈	56.11	0.2222	1.374	12.471	77.0951	12	12
Butane	C ₄ H ₁₀	58.12	0.2146	1.5734	12.471	91.4460	14	13
Diethyl Ether	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.24	0.1680	1.95	12.471	144.7680	15	14
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	0.1596	0.99	12.471	77.3289	12	15
Isopentane	C ₅ H ₁₂	72.15	0.1728	1.548	12.471	111.6882	17	16
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	0.1447	1.564	12.471	134.7855	20	19
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	100.2	0.1245	1.573	12.471	157.6146	23	22
Octane	C ₈ H ₁₈	114.2	0.1092	1.6385	12.471	187.1167	26	25

表1: 等容积比热的实验测量值与气体动理论预测值的差异。其中, C_k栏为依据公式(3)计算的理论比热; C_v栏为在初始压力1个大气压、温度300卡尔文条件下等容积测得的比热, 质量单位为1.66×10⁻²⁷公斤, 比热单位为千焦耳/公斤·开尔文; C_m栏为与C_v栏对应的实测摩尔比热, 单位为焦耳/开尔文·摩尔, 并与理论摩尔比热C_t栏进行比较; “Atoms”与“Bonds”栏分别表示对应气体分子的原子数和化学键数。

为解释气体动力学理论中比热预测值与实验结果之间的偏差, 学者们对该模型进行了扩展, 引入了三种形式的能量: 粒子平动的平动能、粒子振动的振动能, 以及粒子转动的转动能。最初, 公式(3)推算的能量仅被认为代表粒子的平动部分, 而振动与转动能则被视为附加项。为此, 麦克斯韦提出能量在三种运动模式之间均分的设想, 即著名的“能量均分定律”^[6], 将理论动能乘以三, 以更接近实际情况。然而, 即使引入这一修正, 理论仍无解释实验中的摩尔比热, 尤其在分子结构更复杂的气体中表现出明显偏差。如表1中C_m所示, 摩尔比热随分子复杂度上升而系统性增加, 这一点在图1中亦有体现。

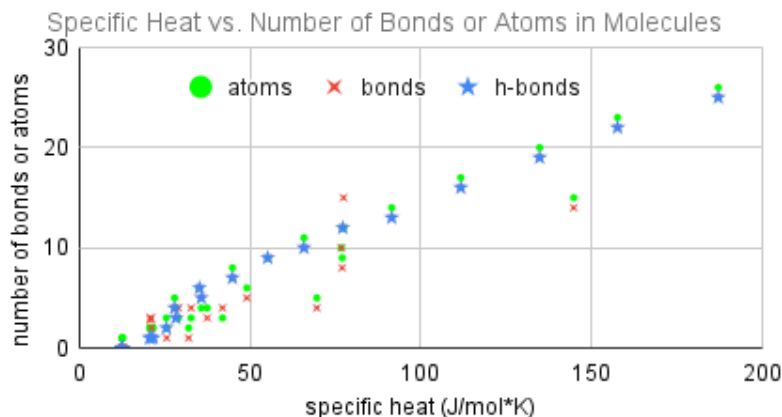


图1: 实测等容积摩尔比热与分子复杂度的关系。横轴为表1中C_m栏所列摩尔比热值, 纵轴表示分子复杂度, 以原子数或化学键数衡量(对应“Atoms”和“Bonds”栏)。绿色圆点代表气体分子中的原子数, 蓝色星号表示脂肪族烃中的氢键数量(h-bonds), 红色叉号则表示其他类型的化学键数。

为进一步改进模型, 玻尔兹曼提出“自由度”概念, 修正了均分定律。他认为, 气体分子中的能量应在所有可能的自由度之间平均分布^[7-8]。每增加一个原子, 分子的自由度便可能从3个增加到最多7个, 具体取决于其结构复杂性。据此, 理论比热值将随自由度数量线性增长, 从而提高了对实验结果的拟合度。此后, 学界又提出了多种改进模型, 以进一步缩小理论与实测之间的差距^[9-10]。

面对均分定律的局限, 学者们尝试着提出一系列解释。玻尔兹曼认为, 偏差可能源于气体尚未达到热平衡态^[11]; 普朗克与爱因斯坦则提出“零点谐振子”模型, 以解释低温下能量分布的异常^[12-13]; 而开尔文最终指出, 能量均分假设本身可能并不成立^[14-15], 这一观点后来也得到了爱因斯坦的认同^[16-17]。

缺失的比热储存在化学键中

为避免陷入这一概念上的深渊, 不妨提出另一个问题: 比热是否完全由动能决定? 若果真如此, 则具有更高分子自由度的气体, 其比热应显著高于液体。然而, 表2对多种物质在液态与气态下的比热对比显示, 结果恰恰相反: 所有样本在液态时的比热均高于其气态形式。例如, 液态水的比热接近水蒸气的三倍。这一结果显然无法用纯粹的动能模型解释, 提示我们必须重新审视比热的本质成因。

Name	Molecule	Mass	Liquid (kJ/kg*K)	Gas (kJ/kg*K)	Liquid/Gas Ratio
Ether	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.24	2.21	2.01	1.10
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	2.3	1.88	1.22
Propane	C ₃ H ₈	44.1	2.4	1.67	1.44
Acetone	(CH ₃) ₂ CO	58.08	2.15	1.47	1.46
Carbon Disulfide	CS ₂	76.13	0.992	0.67	1.48
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	1.8	1.09	1.65

Chloroform	CHCl ₃	126.37	1.05	0.63	1.67
Bromine	Br ₂	159.8	0.47	0.25	1.88
Propene	C ₃ H ₆	42.08	2.85	1.5	1.90
Ammonia	NH ₃	17.03	4.6	2.19	2.10
Water	H ₂ O	18.02	4.19	1.411	2.97

表2: [液态](#)与[气态](#)物质的等压比热(C_p)对比。比热数据来源于《工程工具箱》([The Engineering ToolBox](#))。

这一观察挑战了比热完全由动能决定的传统观点，提示动能假设可能存在根本性不足。除了气体与液体分子运动自由度的差异外，液体分子间存在的分子间键是一个关键因素。势能自然而然地来源于粒子之间的相互作用，如电子与原子核间的静电力。众所周知，化学键能够储存能量，通常以焓的形式体现。同理，分子间键也可作为能量储存的“弹簧”。当外力使键内原子或分子间距增加时，能量以势能形式被储存在这些键中。由此可见，液体中分子键储存的势能可能是液体比热显著高于气体的重要原因。在液体中，由于高粘度限制了分子的运动自由度，其动能相较气体明显较低。因此，与粒子振动相比，分子键的储能能力或更为显著。

在应用中，比热是计算化学键焓的重要参数。键焓与生成焓密切相关，二者均用于量化化学键的能量储存，通常以标准状态下(1个大气压、298.15卡尔文)的能量值表示。但实际中常需要取非标准温度下的焓值。为此，化学家通过等压比热(C_p)并结合以下公式，估算不同温度下的焓变化：

$$(5) \qquad \Delta H = \int_{t_1}^{t_2} C_p dt$$

其中，ΔH表示物质在两个温度间的焓差:t₂为目标温度，即需计算焓值的温度，t₁为标准温度，通常取298.15卡尔文，作为焓值的常用参考点。该表达式表明，化学键能作为一个经实验验证、准确可靠的物理量，已被广泛认可。

基于此，我们重新审视实测比热与气体动力学理论预测值之间的差异，得出两个关键结论:(1)对于由单原子分子组成的气体，气体动力学理论的预测与实测数据高度吻合，准确率高达99%，如表1前五行所示;(2)而对于多原子分子气体，理论预测的比热普遍低于实测值，且随着分子复杂度增加，偏差逐渐加大。例如，辛烷的理论比热仅为实测值的7%，误差高达 93%。

综上所述，气体动力学理论在无内部化学键的单原子气体中表现良好，说明，气体动力学理论在这种情况下预测是准确的。更重要的是，比热的理论与实测差异与分子键数呈明显正相关。这一趋势在摩尔比热(表中C_m栏)与分子键数的比较中尤为突出。为明确展示此关系，图2绘制了摩尔比热与分子键数的相关曲线。为减少不同键类型带来的能量储存差异，分析范围锁定在脂肪族烃类分子。

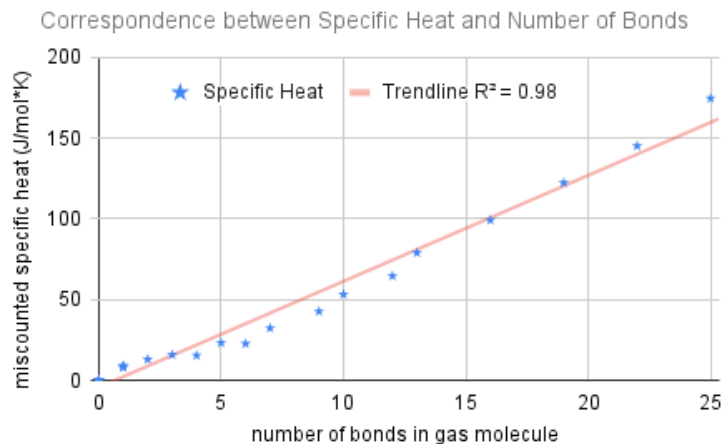


图2:摩尔比热与分子键数的对应关系。图中数据点代表仅含脂肪族烃类键的气体分子,具体参见图1标注蓝色星号表示的分子。纵坐标所示摩尔比热为表1中 C_m 栏的实测值减去气体动力学理论预测值 C_t ,即 $C_m - C_t$,用于反映理论预测的偏差。拟合趋势线的斜率约为6.56焦耳/开尔文·摩尔·键,拟合优度 R^2 高达0.98,表明摩尔比热的偏差与分子键数之间存在高度线性相关性。

上述分析中可归纳出以下几点关键结论:系统所吸收的比热主要分布于两种能量形式:动能与势能。其中,由气体动力学理论预测的部分对应于动能分量,且无论分子的质量或结构复杂度如何,该预测在各类气体中均表现出高度一致性,说明对气体动理论进行基于能量均分原则的复杂修正或许并无必要。而无法由动理论解释的剩余比热,则主要用于增加分子内部化学键所储存的势能,并且其大小与分子中键的数量呈正相关。这一发现表明,温度并不能简单等同于粒子的平均动能,因为比热中有相当一部分实际上反映的是势能的变化。此外,也存在极少量能量可能转化为辐射能,或用于电子跃迁至更高轨道,但在当前实验精度范围内,这部分影响可忽略不计。

温度与势能的关系

是述现象对温度等同于平均动能的传统观点提出了严肃质疑,进而引发一个关键问题:温度是否更直接反映了系统的势能状态?在实际测量中,许多温度计,尤其是红外测温仪,并不直接测量动能或势能,而是通过探测物体所发出的辐射能来确定温度。理想黑体辐射体的辐射特征由普朗克定律描述,该定律揭示了辐射强度随波长和温度变化的光谱分布关系^[18-20]。当该光谱分布在全波长范围内积分后,可得出黑体单位时间内的总辐射功率 P ,该功率与绝对温度 T 的四次方成正比,这一关系即为斯特藩-玻尔兹曼定律的数学表达^[21-22]:

$$(6) \quad P = pT^4$$

其中, p 为斯特藩-玻尔兹曼常数。通过对该公式进行变换,可将温度表示为辐射功率的函数形式:

$$(7) \quad T = \sqrt[4]{\frac{P}{p}}$$

该关系表明，温度可通过系统发射的辐射进行推断，为温度测量仪器设计提供了理论依据。例如，红外测温仪通过检测目标物体发出的辐射强度来确定温度，无需与物体直接接触。

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。也就是说，随着温度升高，辐射峰值会向更短波长移动：

$$(8) \quad \lambda = \frac{b}{T}$$

其中， λ 表示辐射曲线的峰值波长， b 为维恩位移常数。该关系也可以通过求解普朗克辐射曲线的峰值波长导出，即对波长求导并求极值点。将所得方程变形后，即可将温度表示为峰值辐射波长的函数：

$$(9) \quad T = \frac{b}{\lambda}$$

该关系表明，温度可通过测量系统辐射的峰值波长来确定。维恩位移定律揭示了温度与峰值辐射波长之间的反比关系，这一规律应用在日常生活中随处可见。例如，有经验的面包师傅能够通过观察烤炉火焰的颜色判断温度；太阳辐射峰值波长约为500纳米，可以推算表面温度约为5778卡尔文，恰处于可见光范围。这些实例直观地反映了温度与辐射能之间的本质联系。

辐射能与系统内部的势能密切相关。当物体加速时，其力场变化会导致能量以辐射形式释放^[23]。例如，电子在轨道间跃迁时会发射包括可见光在内的辐射能量；反之，吸收辐射后，电子被激发至更高轨道，吸收的能量以势能形式储存。分子内外的化学键也通过势能状态变化吸收和发射辐射。例如，化学反应中化学键的形成或破坏会释放或吸收热能；相变过程中分子键的变化则导致潜热的释放或吸收。

总之，辐射能源自分子键或轨道电子中储存的势能转换，体现了动能、势能和辐射能之间的内在联系。该观点有助于解释气态系统中分子键结构与比热的相关性。因此，温度通过系统势能成分的辐射过程与势能紧密相连，其本质更应视为系统辐射强度和内在势能的反映，而非单纯的动能。

动能的来源

至此，我们已探讨了温度、辐射与势能之间的关系，但由此引出一个根本性问题：动能在系统中究竟扮演怎样的角色？它又是如何产生的，尤其是粒子运动和振动？尽管动能的重要性毋庸置疑，相关研究却相对稀少。然而，一项关于[克鲁克斯辐射计旋转机制](#)的研究为我们提供了新的视角^[24]。该研究提出，动能可能源自一种称为“**跃迁冲击**”(transimpact)的过程，这是一种伴随电子轨道跃迁而产生的副作用。

相邻原子或分子间通常存在库仑引力，但当彼此过于接近时，价电子间的排斥力会急剧增强。这两种相反的力在范德华距离处达到平衡。然而，在电子跃迁过程中，这一平衡常被打破。当电子吸收能量时，在数纳秒内跃迁至更高轨道^[25-26]。电子云膨胀导致原子体积增大，与邻近原子间距骤减，打乱了原有的力平衡，产生强烈排斥力将原子推开。图3对此过程进行了示意，该现象即为跃迁冲击。

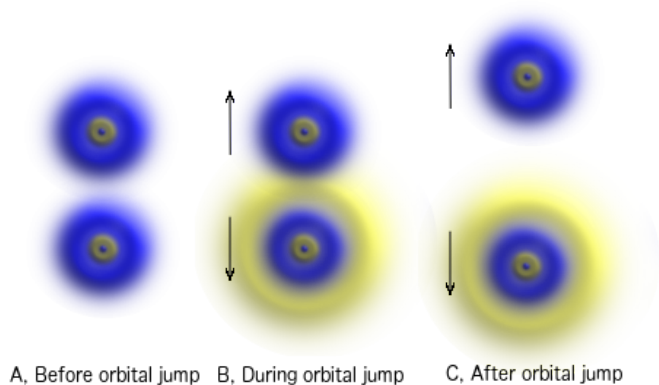


图3: 电子轨道跃迁引发的跃迁冲击

跃迁冲击是瞬时的、爆发性冲击事件，类似爆米花的突然炸裂，能强力推开相邻粒子，赋予它们显著动量，从而启动或增强粒子的运动。在克鲁克斯辐射计中，叶片黑白两侧跃迁冲击的不平衡驱动了旋转。该理论预测的最大初始加速度与实验数据高度吻合，佐证了该理论，破解了辐射计运转之谜^[27-31]。电子跃迁作为微观层面常见的过程，相应的跃迁冲击应广泛存在于各种物理现象中，尤其是热力学领域，如热传导、相变^[32]和布朗运动^[33-35]等。微观粒子的动能实质源自辐射能，反映了势能的变化。

虽然跃迁冲击促进了系统内动能的积累，但这种积累不会无限持续。必须存在一种机制，将动能转化为其他形式能量，这就是“**冲击跃迁**”(impactrans)^[24]。在该过程中，粒子的运动或振动通过静电相互作用引发碰撞，促使电子跃迁到更高轨道甚至逸出，改变其势能。同时，电子的加速运动也会发射辐射。冲击跃迁实现了动能向势能和辐射能的转化，维持了系统的动态能平衡。

动能向势能与辐射能的转化在日常生活中随处可见。例如，双手搓揉时的热感来源于摩擦生热，正是冲击跃迁使表面运动的动能转化为粒子间相互作用能。气筒底部因气体分子频繁碰撞，冲击跃迁增强，产生更多热量。塑料棒与毛皮摩擦产生静电效应，电子被击出，电荷积累，也属于冲击跃迁现象。

综上，跃迁冲击和冲击跃迁共同实现动能、势能和辐射能的相互转化。热量通过传导、辐射和对流传递。辐射传递能量，对流输送物质和能量，而传导机制长期未被彻底理解。跃迁冲击与冲击跃迁为解释传导过程提供了坚实理论基础，有助填补导热能量传递认识中的空白。

温度与动态能

热能，常被称为热量，传统上被定义为物质中粒子的总动能，包括其平动、转动和振动等形式。温度则被视为热能的度量，进而代表系统中粒子平均动能的水平。然而，上述研究表明，这一传统定义可能存在明显偏差，忽略了势能和辐射能在热过程中的关键作用，因而在理解温度与热能的本质联系上具有根本性的局限。

我们的研究发现，动能、势能与辐射能并非彼此孤立，而是在系统内部持续相互转化。辐射能与势能之间通过原子电子跃迁实现交换；跃迁冲击将辐射能转化为动能，而冲击跃迁则将动能重新转化为势能和辐射能。三者共同构成了系统“动态能”(dynamic energy)的主体，体现为系统内部的可转化能量成分。尽管三种能量形式都会对温度产生影响，但温度最直接地反映了辐射能水平，而辐射能本质上源自系统的势能结构。动能虽与温度相关，但这种关系是间接的，主要通过其与势能与辐射能之间的相互转换来影响温度的。基于这一认识，本文提出了“动态能”概念，定义为动能、势能与辐射能这三种相互转化的能量形式之总和，用以更准确地描述温度与内部能之间的关系。

$$(10) \quad T = R + U + K$$

在此，T表示系统的动态能，由辐射能(R)、势能(U)和动能(K)共同构成。这三种能量形式在系统内持续相互转化，构成系统演化的基本动力。将它们统称为“动态能”，旨在突出其高度的关联性与动态交替的本质特征。这一概念框架不仅为理解热力学提供了更全面的基础视角，也揭示了其深层机制。

温度是系统辐射水平的量度。由于辐射能源于系统的势能结构，温度实际上更直接反映的是系统的势能状态。而动能通过跃迁冲击与冲击跃迁等机制与势能和辐射能发生能量交换，从而与温度建立起间接联系。因此，温度应被理解为系统整体动态能水平的外在表征，而非仅限于动能的标志。

被误解的相变本质

传统教材普遍认为，相变过程中所吸收的潜热主要用于破坏分子间的作用力，因此不会导致粒子动能增加，温度也因此保持不变。然而，这一解释建立在一个长期错误的假设之上：即温度等同于粒子的平均动能。我们研究表明，这一观念存在根本性偏差。

以冰熔化为例，水分子从固定的氢键网络中解放出来，运动自由度大幅增加，动能同步上升。若温度确实反映平均动能，那么在能量持续输入的过程中，温度理应上升。但实验表明，在整个熔化过程中，温度保持恒定。这一“悖论”可通过本文提出的机制加以解释。

随着能量输入，电子跃迁至更高轨道，原子间距离随之拉伸，分子间键长增长，势能升高。这一过程削弱了键的结合强度，并激化了“跃迁冲击”，从而导致动能与辐射水平同步上升。温度的上升，正是系统势能结构增强辐射能力的反映。

然而，当键的拉伸接近其物理极限时，势能难以进一步增加，系统进入辐射饱和状态。此时，原子间键变得极不稳定，在跃迁冲击作用下开始断裂，标志着相变的开始。由于辐射水平不再提升，温度也随之“锚定”，形成相变平台。这一现象并非动能不变导致，而是受势能所限^[30]。

潜热的作用不仅限于破坏分子键，也用于提升已自由的分子动能。因此，相变过程中粒子的动能实际上是增加的，而区别在于：这一动能变化不提升系统的辐射水平，因而不会体现在温度上。同样，键的断裂本身也不直接影响辐射，只有键的拉伸状态，即势能的变化，才改变辐射强度。当势能达到上限，辐射水平和温度便共同进入稳定平台。

基于这一认知，我们可以重新审视温度与系统动能之间的关系。相变过程中，尽管系统持续吸收能量并导致动能增加，温度却保持恒定，表明温度与动能在此阶段发生了脱节。这一现象清楚地表明，温度并不直接反映粒子运动的动能。然而，在非相变的平衡状态下，动能仍通过与势能和辐射能的持续交换，间接地与温度保持关联。

澄清热胀冷缩的迷思

传统教材往往将热膨胀现象简单归因于分子振动增强，认为温度升高会加剧粒子的振动，从而需要更多空间。然而，若振动是热胀的唯一机制，则物质的体积应随温度单调上升，因为振动幅度通常随热量增加而增强。事实上，这一解释在许多实例中都无法成立。以水为例，其在摄氏0度以上不但未立即膨胀，反而下降，在摄氏4度时密度达到最大，之后才随温度上升而膨胀。这一“热收缩—再膨胀”过程明显违背了振动理论的预测，揭示出其理论基础存在根本性偏差。

热胀冷缩的根本原因在于分子键结构的变化。当物质吸收热能时，电子被激发至更高轨道，原子间距离随之拉大，系统势能上升，体积因此增加。本质上，为储存更多能量，分子键发生拉伸，导致物质膨胀。热胀现象实际上反映了分子键结构的动态响应。具体而言，在晶体中，热胀常表现出方向性差异(各向异性)，取决于晶格结构的对称性；而体积热胀系数则与分子结构复杂度密切相关，结构越复杂，键越灵活，越容易吸收能量并发生结构调整。

需要注意的是，体积变化不仅取决于键长，还受到键的排列结构影响。这一点对于解释“冷胀”尤为关键。例如水的热胀特性便体现出氢键的主导作用：在接近摄氏4度时，水分子间氢键增强并趋于定向排列，支撑分子间的网络结构，使分子位置被部分固定，构成低密度的中空结构。这种近似晶体的微观组织导致水在进一步降温时出现“冷胀”现象，尽管动能下降，体积却因结构重排而略有增加。

在温度上升过程中，氢键被逐渐拉长和削弱，在“跃迁冲击”作用下被破坏，分子间氢键骨架被瓦解，水分子以更紧凑的方式重新分布，此时密度上升，体积缩小，在接近摄氏4度时达到密度峰值；而超过4度之后，传统意义上的热胀机制，即键长增长所致的体积增加，重新成为主导。

更广义地讲，微粒间的吸引不仅包括原子或分子之间的化学键，还包括电子与原子核之间的库仑作用。因此，即便是由单原子组成的物质，也普遍表现出热胀冷缩特性，且因结构对称，其热胀冷缩通常是各向同性的。而在复杂晶体结构中，由于键的排列具有方向性，其热胀热缩常呈现出明显的各向异性。这些现象无法通过简单的振动模型加以解释，反映出热胀现象背后更复杂的势能结构演化机制。

结论

要厘清热力学中长期存在的误区，必须深入理解势能、动能与辐射能这三种动态能形式的作用。它们共同构成系统总能量中的动态部分，并通过“电子跃迁”、“跃迁冲击”和“冲击跃迁”等机制不断相互转化。这些转换机制是许多热力学现象的内在驱动力，如热传导、热胀冷缩、相变、布朗运动以及克鲁克斯辐射计的旋转等。温度通过反映系统的辐射能水平来体现其动态能状态，而辐射能本质上源自势能。动能虽然不直接决定温度，却通过与势能和辐射能之间的持续交换，与温度保持间接关联。热胀冷缩现象主要源于分子键结构对能量变化的响应，通过键的拉伸来吸收和储存额外的能量。而相变过程中，温度之

所以保持恒定，是因为分子键的延展已达到物理极限，势能与辐射水平不再上升，从而使温度“锚定”在相变点。这也解释了为何在相变过程中，粒子的动能仍可以变化，但温度却保持不变。

版本更新

- [09/15/2023: 本文在斯坦福初始发布](#)
- [10/22/2023: 删除定压比热的测量部分内容](#)
- [11/01/2025: 在Zenodo上发表](#)
- [12/18/2025: 增加相关文章摘要连接](#)

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 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [金属中是否存在自由电子海? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [电子通道: 导体超导统一论 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [低温和高温超导统一理论 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [LK-99的局限和意义 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)

- [地球磁场超导起源说 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [关于质量的本质问题 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [从万有引力定律到广义相对论的演化 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [爱因斯坦质能方程的最简单推导 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [如何理解相对论 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [数学并非科学 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [潮汐能并非可再生能源 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [AI 知识污染 \(PDF\) \(中文\)](#)
- [DeepSeek pk ChatGPT \(PDF\) \(中文\)](#)

参考文献

1. Quinn, T.J. (1983). "Temperature", *Academic Press*, London, ISBN [0-12-569680-9](#).
2. Tuckerman, M.E. (2010). "Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation". (1st ed.). P. 87. ISBN [978-0-19-852526-4](#).
3. De Podesta, M.; et al. (2013). "A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant". *Metrologia*, **50** (4): S213-S216, BIPM & IOP Publishing Ltd.
4. 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 \(pp. 315–22\)](#).
5. 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 \(pp. 353–79\)](#).
6. Maxwell, J.C. (1875). "The Question of the Atom". *J. Chem. Soc.* (London), Facsimile published in Mary Jo Nye, **1875** (28): 493-508.
7. Reif, F. (1965). "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics". *McGraw-Hill*, New York.
8. Carey, V. (1999). "Statistical Thermodynamics and Microscale Thermophysics". Cambridge University Press.
9. Goldstein, H. (1980). "Classical Mechanics". (2nd edition). Addison-Wesley.
10. Mayhew, K.W. (2017). "A New Perspective for Kinetic Theory and Heat Capacity". *Prog. in Phys.*, **13** (3): 165-173.
11. Boltzmann, L. (1895). "On Certain Questions of the Theory of Gases". *Nature*, **51** (1322): 413-415.
12. Planck M. (1901). "On the Law of the Energy Distribution in the Normal Spectrum". *Ann. Phys.*, **4** (553): 1-11.
13. Einstein, A. and Stern, O. (1913). "Some Arguments for the Assumption of Molecular Agitation at Absolute Zero". *Ann. Phys.*, **40** (551) 551-560.
14. Thomson, W. (1904). "Historical and Philosophical Perspectives". *Baltimore Lectures*. Baltimore: Johns Hopkins University Press. Sec. 27.
15. Rayleigh, J.W.S. (1900). "The Law of Partition of Kinetic Energy". *Phil. Mag.*, **49**: 98–118.
16. Pais, A. (1982). "Subtle is the Lord". Oxford University Press. Oxford UK.

17. Armin, H. (1971). "The Genesis of Quantum Theory (1899–1913)". Translated by Claude W. Nash, ed., Cambridge, MA.
18. Planck, M. (1914). "The Theory of Heat Radiation". *Masius, M. (transl.)* (2nd ed.). P. Blakiston's Son & Co. [OL 7154661M](#).
19. Planck, M. (1915). "Eight Lectures on Theoretical Physics". *Wills, A. P. (transl.)*. Dover Publications.
20. 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.
21. 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](#).
22. Knizhnik, K. (2016). "[Derivation of the Stefan–Boltzmann Law](#)". *Johns Hopkins University – Department of Physics & Astronomy*.
23. Flanagan, É.É.; Hughes, S. A. (2005). "[The Basics of Gravitational Wave Theory](#)". *New Journal of Physics*. **7** (1): 204. arXiv:[gr-qc/0501041](#). Bibcode:[2005NJPh....7..204F](#). doi:[10.1088/1367-2630/7/1/204](#). ISSN [1367-2630](#).
24. Liu, J.Z. (2019). "[The Process Driving Crookes Radiometers](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17503377](#)
25. 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](#).
26. 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](#).
27. Gibbs, P. (1996). "[How Does a Light-Mill Work?](#)". *Usenet Physics FAQ*. Retrieved 8 August 2014.
28. 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](#).
29. 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.
30. Wolfe, D.; et al. (2016). "[A Horizontal Vane Radiometer: Experiment, Theory, and Simulation](#)". *Journal-ref: Phys. Fluids* **28**, 037103. Department of Physics, Naval Postgraduate School, Monterey, CA 93940, USA. **28** – via arXiv.
31. Yarris, L. (2010). "[Nano-sized Light Mill Drives Micro-sized Disk](#)". *Physorg*. Retrieved 6.
32. Liu, J.Z. (2023). "[Why Phase Transition Temperature Remains Constant](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17504663](#).
33. Liu, J.Z. (2019). "[The Cause of Brownian Motion](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17503671](#)
34. Feynman, R. (1964). "[The Brownian Movement](#)". *The Feynman Lectures of Physics*, Volume I. pp. 41.
35. Einstein, A. (1926). "[Investigations on the Theory of the Brownian Movement](#)". Dover Publications.
36. Liu, J.Z. (2023). "[Is Thermal Expansion Due to Particle Vibrating?](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17504268](#).