

# 为什么相变温度保持恒定

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

人们常常误以为, 相变过程中吸收的潜热仅用于打破分子间的相互作用力(如氢键或范德华力), 因此不会改变分子的动能, 温度也因此保持不变。事实上, 分子从固定位置解脱的过程本身就涉及动能的变化。那么, 为什么温度仍然保持恒定呢? 这个看似矛盾的现象, 其根源在于对温度本质的误解。传统教科书通常将温度定义为分子平均动能的标志。但我们的研究表明, 实际上, 温度往往测量的是系统的**辐射能量**。由于辐射能主要来源于系统的势能部分, 特别是分子键, 因此温度应被视为一种反映**势能状态**的宏观量, 而不仅仅是动能的体现。这一观点可从红外测温仪中得到验证: 这类仪器通过物体发出的红外辐射来测量温度, 而非直接检测分子的运动。理想气体的比热异常也为这一结论提供了佐证; 根据气体动力学理论计算的比热往往低于实际测量值, 而这种差值与分子结构中存在的键类型和数量密切相关。这说明, 未被计入的那部分能量损失实际上用于势能的增加, 而非动能的变化。因此, 在相变过程中温度保持不变, 并不是因为动能没有增加, 而是因为系统的**势能已达到上限**, 这个上限由分子间作用力的强度所决定。这些分子键就像弹簧, 随着温度升高而逐渐被拉长, 储存更多能量。当它们被拉伸到极限、开始断裂时, 相变随之发生。这种断裂是由所谓的“**跃迁冲击**”引发的, 即电子发生轨道跃迁后所造成的高速碰撞。这些跃迁冲击的能量阈值, 决定了系统能够承载的最大势能, 同时也限制了其辐射水平, 从而在相变过程中使温度保持在一个稳定的值。

## 前言

人们普遍观察到, 相变往往发生在恒定的温度下。例如, 在标准大气压下, 冰在摄氏零度融化, 水在摄氏100度沸腾。传统教科书解释认为, 相变过程中吸收或释放的潜热主要用于打破分子间的相互作用力, 而不是提升粒子的动能, 因此温度保持不变。这种解释隐含了一个前提: 温度等同于粒子的平均动能。

然而, 冰融化为水的过程中, 分子从氢键构成的固定位置中释放出来, 实际上动能是增加的。如果温度确实反映分子的平均动能, 那么在此过程中温度应有所上升。那么, 为什么温度并未改变?

这一问题暴露了一个对温度的根本性误解。正如研究《温度是分子平均动能的标志吗?》<sup>[1]</sup>所指出的, 温度并非动能的直接体现。此外, 某些特殊相变过程, 如氦的超流转变<sup>[2]</sup>, 以及三水醋酸钠的结晶过程, 温度并不是恒定的。这进一步挑战了传统观点。

我们的研究表明，温度反映的并非单纯的分子平均动能，而是一种更广义的**动态能**，特别系统中与辐射和势能状态密切相关的动态组成部分。从这个角度出发，我们可以更清晰地理解相变过程中的温度行为，并纠正关于温度与动能之间关系的常见误解。

### 跃迁冲击

要深入理解相变的本质，首先需要了解关于“跃迁冲击”(transimpact)这一概念，它是电子轨道跃迁所引发的粒子间相互作用<sup>[3-4]</sup>。研究指出，邻近原子或分子之间通常存在库仑吸引；但当它们之间的距离过近时，价电子之间的排斥力会迅速增强。吸引力与排斥力在某一特定距离上达到平衡，这一临界间距被称为范德华距离(Van der Waals distance)。然而，当电子发生轨道跃迁时，这种力的平衡往往会被打破。在吸收能量后，电子会跃迁至更高能级的轨道，通常在数纳秒甚至更短时间内完成<sup>[5-6]</sup>。随着电子云在轨道上扩展，原子的体积膨胀，与邻近原子之间的距离因此突然减小。这种距离的骤然变化打破了原有的吸引与排斥平衡，导致排斥力迅速增强，使原子或分子被强力推开，如图1所示。跃迁冲击具有爆发式的特征，类似于爆米花突然膨胀爆发的瞬间。它所释放的冲击力会将周围粒子强行推开，引发或增强粒子的剧烈运动，对物质的微观结构乃至整个相变过程产生重要影响。

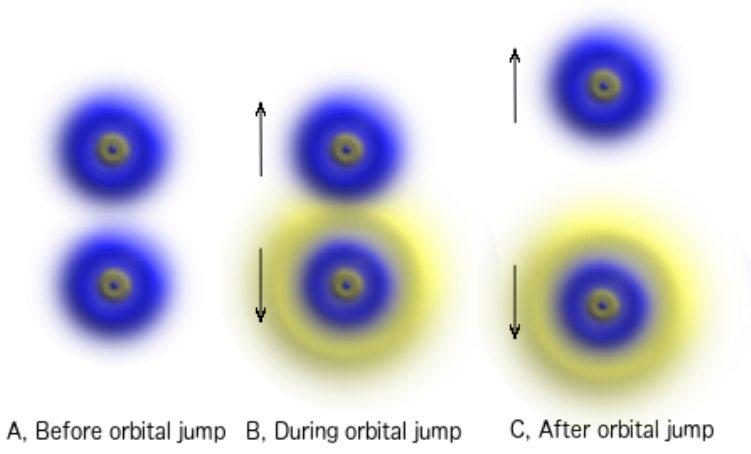


图 1: 由电子轨道跃迁引发的跃迁冲击 (Transimpact)

由于电子轨道跃迁在微观层面持续、且经常发生，由此产生的“跃迁冲击”，即其引发的动量传递是一种常见的粒子间相互作用，广泛影响很多物理过程，尤其在热力学中具有重要意义。例如，长期存在争议的克鲁克斯辐射计(Crookes radiometer)的运动机制<sup>[7-8]</sup>，可通过跃迁冲击理论得到清晰解释<sup>[4]</sup>。在光照条件下，辐射计叶片的黑色面因吸收光能更多，产生更频繁的跃迁冲击，强力推开周围空气分子。相比之下，白色面跃迁冲击较少，造成黑白两侧受到的冲击不平衡，从而驱动叶片旋转。与其它理论不同，该理论预言：由于跃迁冲击在受到光照时立即发生，叶片在初始阶段将获得最大推动力和加速度，随着转速提升，空气阻力增加，加速度减小，转速趋于稳定。相关实验结果与该理论高度一致。

布朗运动通常被认为是由流体分子的随机热运动引起的<sup>[9-10]</sup>。然而我们估算显示，若要将一粒花粉加速至每秒 $300\times10^{-9}$ 米，单个水分子必须以超过光速10%的速度撞击它，而这实际上是完全不可能的<sup>[3]</sup>。相比之下，**跃迁冲击**的作用远大于水分子的普通热运动，所产生的动量足以驱动微粒产生布朗运动。因此，跃迁冲击可能才是这一现象背后的主要动力机制之一。

跃迁冲击在相变过程中也发挥着关键作用，本文将对此作进一步探讨。此外，跃迁冲击还是系统内三种动态能形式(辐射能、势能与动能)相互转化的核心机制。这三种形式共同构成系统的“动态能”。分子的随机热运动正是由跃迁冲击所激发和维持，它不仅促成粒子间动能的交换，也推动轨道电子能量或化学键势能向动能的转化，从而驱动整个系统的能量动态演化。

### 冲击跃迁

另一方面，系统中的动能不可能通过跃迁冲击无限积累，必须借助某种机制将其转化为其他形式的能量，例如势能或辐射能。这一机制称为**冲击跃迁**(impactrans)。当原子或分子等粒子发生运动或振动时，它们会通过库仑力与周围粒子发生相互作用，从而“撞击”邻近电子，使其跃迁至不同的轨道。在这一过程中，电子被加速，通常会释放出辐射能；此外，电子轨道的变化也会引起势能的变化，这部分势能同样以辐射能的形式释放。简而言之，冲击跃迁是将动能转化为势能和辐射能的关键机制，有助于维持系统内部的能量平衡。

动能转化为势能和辐射能的过程在日常生活中随处可见。比如锤子敲击物体表面形成的凹痕，是原子键、分子结构被压缩或拉伸的结果，锤子的动能被转化为它们势能。同时，部分势能的变化以辐射热形式释放，即撞击热，这种现象在碰撞中非常常见。虽然看似宏观现象，实则受微观库仑力作用。通常锤子分子并不直接接触物体表面分子，而是通过库仑力相互作用，整个过程可视为大量粒子集体参与的冲击跃迁。

另一个典型例子是摩擦生电。物体表面在微观尺度上如同粗糙的锉刀，两物体相对运动时，表面分子通过库仑力碰撞，导致部分电子移位甚至脱离轨道，积累静电。摩擦产生的热量同样源于冲击跃迁。手掌摩擦时，表面电子被激发，势能升高，动能转化为势能，当电子返回低能级时，储存的能量以辐射热释放。

更剧烈的碰撞会使电子从分子中被击出，产生火花现象。类似地，在云室<sup>[11]</sup>中，高速粒子与气体分子碰撞，电子被击出，失去配对的电荷促使分子相互吸引形成分子键，产生表面张力，引发凝结，导致沿粒子轨迹形成水滴，供物理学家观察和研究粒子行为。

跃迁冲击与冲击跃迁是系统内动能、势能和辐射能三种动态能间转换的核心机制。它们不仅促进系统内部能量转化，也推动系统与外界的能量交换，维持热力学平衡。热力学零定律正是这一动过程导致系统之间能量动态平衡的体现。

### 动态能的组成部分

在跃迁冲击与冲击跃迁的作用下，势能、动能与辐射能三者系统中不断相互转化，构成系统的**动态能**。因此，动态能T可表示为势能U、动能K和辐射能R的总和：

$$(1) \quad T = U + K + R$$

势能储存在轨道电子以及带电粒子之间的分子、化学键中；粒子的平移、振动或旋转运动都携带动能；辐射能则能在真空中传播，并通过与粒子的相互作用实现能量交换。这三种能量形式源于不同类型的相互作用，其本质主要为静电力。影响系统动态能的三类主要静电作用包括：

1. 电子与其所在原子之间的相互作用；
2. 分子与分子间的相互作用，即分子键；
3. 分子内部原子之间的相互作用，即化学键。

当电子吸收能量（如辐射）后，会被激发至更高轨道。此时，能量以两种形式储存在电子中：一是因远离原子核而增加的**势能** $U_e$ ，二是电子轨道运动所具有的**动能** $K_e$ 。因此，电子的轨道能量可表示为：

$$(2) \quad T_e = U_e + K_e$$

当电子跃迁至更高轨道时，其宿主原子的体积会膨胀，从而增强与周围原子之间的静电排斥力。这种排斥作用使邻近原子相互远离，拉长原子间的化学键长，并将部分吸收能量以**势能**的形式储存在化学键中，记为 $U_m$ 。此外，轨道跃迁还会激发并增强周围原子的振动，增加其**动能**，记为 $K_m$ 。这两部分能量共同构成分子的**内部能量**，即通常所说的**化学能**，在热力学中常用**焓**(enthalpy)来描述。因此，分子的内部能量可表示为势能与动能之和：

$$(3) \quad T_m = U_m + K_m$$

最后，势能和动能也储存在分子间的相互作用中。随着温度升高，固体或液体中分子之间的距离增加，类似于化学键的热膨胀效应。这一变化导致分子间的势能上升，记为 $U_i$ ，同时粒子振动增强，带来动能的增加，记为 $K_i$ 。因此，分子间能量可表示为：

$$(4) \quad T_i = U_i + K_i$$

在相变过程中，**分子间作用势能** $U_i$ 起着核心作用。而在气体系统中，分子处于游离状态，几乎不受分子间作用力影响，因此 $U_i$ 可被忽略，此时更显著的是分子的动能 $K_i$ ，这也是气体动力学理论的主要研究对象。比热的输入会增加 $K_i$ 以及其他能量组分的总量。然而，气体动力学理论中未计入的比热主要体现在**分子键势能** $U_m$ 的增加上，下一节将对此作出进一步讨论；其他组分的贡献相对较小。决定系统热力学特性，尤其是温度的关键能量，是包括辐射能在内的各能量组分的总和。因此，式(1)中的总势能应为三类静电相互作用所对应势能的总和：

$$(5) \quad U = U_e + U_m + U_i$$

系统的总动能是以上三种动能的综合，包括粒子的平动动能和振动：

$$(6) \quad K = K_e + K_m + K_i$$

向一个输入系统能量时，通过跃迁冲击和冲击过跃，各组成部分的能量都会增加，但其增长速率各不相同。辐射能和势能的变化占主导地位，而动能的变化通常相对滞后。随着时间推移，这些各组成部分的能量将达到动态平衡，形成各能量形式间的稳定比例。

温度与动能的不一致

比热定义为使单位质量的物质升高一摄氏度所需吸收的能量。如果温度完全由系统的动能决定，那么温度和动能的变化即可直接用来计算比热。根据气体动力学理论，温度与理想气体中分子的平均速率有关，且该关系已被证明在理想温度和压力范围内相当可靠<sup>[12-14]</sup>：

(7) 
$$v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

其中，m表示气体分子的质量，T为绝对温度，k<sub>B</sub>是玻尔兹曼常数<sup>[15]</sup>，而v则为气体分子的理论平均速率。由此，理想气体中单个气体分子的平均动能可根据气体动力学理论推导如下：

(8) 
$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

这意味着气体分子的动能与系统的绝对温度成正比。该关系式反映了一个普遍认知：温度是系统中粒子平均动能的体现。因此，每摩尔气体分子的总动能可表示为：

(9) 
$$K_m = KN_A = \frac{3}{2}k_B N_A T = \frac{3}{2}RT$$

其中，N<sub>A</sub>表示阿伏伽德罗常数，R为气体常数。**摩尔比热**定义为使一摩尔物质的温度升高一摄氏度所需要的能量：

(10) 
$$C_m = \frac{K_m}{T} = \frac{3}{2}R$$

因此，气体动力学理论预测理想气体的摩尔比热容应为常数，且对所有理想气体均相同。该预测在单原子气体中与实验结果高度一致，准确度超过99%。然而，对于多原子气体，气体动力学理论的预测显著偏低，且偏差随分子结构复杂度的增加而加剧。例如，气体动力学理论预测的正辛烷比热仅为实测值的约7%，误差高达93%。

为探究比热预测中缺失能量的原因，研究人员测量了多种理想气体在不同分子复杂度下的比热。结果显示，比热偏差与分子内化学键的数量呈显著正相关，如图2所示。这表明，气体动力学理论比热预测中缺失的能量主要被分子中的化学键吸收，并以势能形式存在。化学键好比弹簧，当键长因外界做功而拉伸时，能量被储存为键的势能。

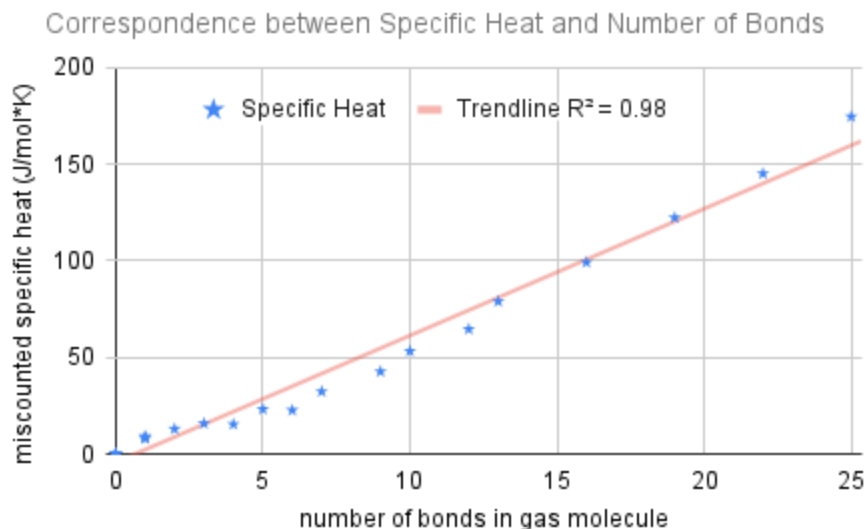


图 2: 气体动力学理论比热预测中缺失的摩尔比热与分子中化学键数量之间的关系。图中所示的“未计入摩尔比热”指实验测得值与气体动力学理论公式(10)预测值之间的差异。拟合趋势线的斜率约为6.56, 拟合优度 $R^2$ 为0.98, 显示出高度线性相关性。

根据上述对动态能组成的分析, 在气体中由于分子间相互作用基本消失。因此, 分子间势能 $U_i$ 可视为可忽略。而比热与分子内化学键数量之间的高度相关性表明, 气体动力学理论预测缺失的能量主要用于提升分子内化学键的势能 $U_m$ 。这一发现表明, 温度并非单纯由动能决定, 而是受到势能等其他能量形式的显著影响。

### 温度测量的是辐射能

许多温度计, 尤其是红外温度计, 实际上是通过检测辐射水平来推算温度的。理想黑体辐射的辐射特征由普朗克定律描述, 该定律将辐射的光谱分布与温度联系起来<sup>[16-18]</sup>。对普朗克定律在全频率范围内积分后, 可以得到理想黑体发射的总功率 $P$ , 其与绝对温度 $T$ 的四次方成正比, 这一关系就是斯特藩-玻尔兹曼定律<sup>[19-20]</sup>:

$$(11) \quad P = pT^4$$

其中,  $p$ 为斯特藩-玻尔兹曼常数。通过变换该公式, 可将温度表达为物体辐射功率的函数:

$$(12) \quad T = \sqrt[4]{\frac{P}{p}}$$

这一关系表明, 温度可以通过系统的辐射来推断, 成为温度测量仪器设计的理论基础。例如, 红外温度计通过检测物体辐射强度来测量温度, 无需与物体接触。

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，发射辐射的峰值波长与温度成反比。也就是说，随着温度升高，辐射峰值波长向更短的波段移动：

$$(13) \quad \lambda = \frac{b}{T}$$

其中， $\lambda$ 表示辐射分布曲线的峰值波长， $b$ 为维恩位移常数。该关系由普朗克辐射曲线的峰值波长推导而来，具体步骤是对辐射强度对波长求导，并求解极值点。将所得方程变形后，温度可表示为峰值辐射波长的函数：

$$(14) \quad T = \frac{b}{\lambda}$$

利用该关系，可以通过测量系统辐射峰值波长来确定温度。维恩位移定律可以在日常生活中得到应用。例如，有经验的面包师傅可以通过火焰颜色来估算烤箱温度。根据维恩定律，太阳表面辐射波长峰值约为500纳米，可以推算其温度约为5778卡  
尔文，处于可见光范围内。这说明温度与辐射能有着本质的联系。

需要指出的是，辐射能来源于系统内部的势能部分，因此温度与势能密切相关。这一联系有助于理解上一节中气体动力学理论比热预测中缺失的能量与气体分子内化学键数量高度相关的现象。通过跃迁冲击和冲击跃迁，动能、势能和辐射能三种动态能形式不断相互转化。因此，动能并非孤立的。然而，在相变过程中，温度才会暂时与动能的变化脱钩。

### 相变的起因

另一个常见的错误认知认为，相变是由高温下分子振动强度的增强所引起的。然而，我们的研究表明，相变的根本原因并非分子振动，而是“跃迁冲击”。需要明确的是，分子振动是跃迁冲击的结果，而不是其起因。跃迁冲击具有更高的能量，因为振动能正是通过这些冲击过程传递的。实际上，在振动强度尚未足以破坏分子键之前，分子键往往已经被跃迁冲击破坏。

相变的发生源于系统中三种相互作用所决定：外部压力、维持分子结构的分子键，以及破坏这些键的跃迁冲击。随着物质能量水平的提升，这三种力的相对强度会发生变化。一般情况下，温度升高意味着辐射水平增高，动态能增强，跃迁冲击的平均强度也随之增加。同时，分子键的强度由于键长增加而逐渐减弱。在较低温度下，跃迁冲击的作用仍然弱于压力与键力的合力，系统结构得以保持稳定，此时满足以下关系：

$$(15) \quad T(t, d) < S(d) + P$$

其中， $T$ 表示平均跃迁冲击力， $S$ 为键合力， $P$ 表示外部压力， $t$ 为温度， $d$ 为键长，其数值随温度变化而改变。表达式(15)描述了在固态状态下三种作用力之间的关系，此时分子在低温下被束缚在固定的相对位置。当温度升高时，分子键被拉伸并储存更多能量，但同时也变得更加脆弱。与此同时，跃迁冲击的强度也随着温度的升高而增强。最终，当温度升高至某一临界点时，跃迁冲击的作用力足以抵消甚至超越维持结构稳定的总束缚力( $S+P$ )，从而触发相变：

$$(16) \quad T(t, d) = S(d) + P$$

该方程描述的是固态物质的温度上限。随着系统持续吸收能量，固态结构中的分子键不再足以抵御日益增强的跃迁冲击。当跃迁冲击的强度超过了键合力的承受范围，分子被从固定位置中释放，导致相变发生。在这一过程中，系统吸收潜热，用于破坏分子间的键，并提升自由分子的动能。此相变可能表现为刚性固态键向较为柔性的液态键的直接过渡。在液态状态中，分子虽不再相对固定，但仍受到以下束缚力的限制：

$$(17) \quad T(t, d) < L(d) + P$$

其中，L表示液态中的分子键力。这种内聚力使分子在相互结合的同时仍可相对运动，从而赋予液体一定的流动性与黏性。随着系统持续吸收能量，分子间距随之增大，导致分子键势增加。然而，当分子间距扩展到一定临界值时，液态分子键力逐渐减弱，最终跃迁冲击力将增强至足以与总束缚力相抗衡：

$$(18) \quad T(t, d) = L(d) + P$$

跃迁冲击力与束缚力之间的平衡标志着液态向气态的相变。当系统继续吸收能量时，液体中的分子键进一步减弱，最终无法承受日益增强的跃迁冲击强度，导致分子完全脱离束缚而发生汽化。在气态中，尽管分子间的键合已被破坏，但电子与其宿主原子核之间的静电吸引仍然足够强大，使电子仍被牢固束缚在原子内部：

$$(19) \quad A(t, r) < C(r) + P$$

其中，A表示电子轨道跃迁力，取决于电子吸收的能量；C代表电子与宿主原子核之间的库仑吸引力；r是电子的轨道半径，且随温度t变化。在低温时，A较小，电子可能在不同轨道间跃迁，但仍被束缚在宿主原子内。这些低能量的跃迁随着轨道半径的变化改变电子的势能，类似于化学键势能随键长变化的情况。随着系统吸收更多能量，电子被激发至更高轨道，势能增加；同时，随着轨道半径扩大，库仑吸引力减弱。最终，电子轨道跃迁力与库仑吸引力及外部压力的合力达到平衡：

$$(20) \quad A(t, r) = C(r) + P$$

这一平衡定义了气态向等离子态转变的临界条件。随着能量的持续输入，电子与其宿主原子核之间的键合被打破，电子从原子或分子中脱离，形成等离子体。与之前的相变不同，这一过程不是由跃迁冲击驱动，而是直接由电子轨道跃迁引发。

方程(16)描述的是固态向流体相变时的各种力的平衡。由于键长d是温度t的函数，方程实际体现了压力P与温度t之间的关系，在P-t平面上绘出相变边界曲线(或边界)。将方程(16)可以重新整理变换为P关于t的函数，即可求得某一熔点对应的压力。这些(P,t)点连成图3中绿色和红色的相变边界线。同理，方程(18)定义了液-气相变边界(蓝色曲线)，方程(20)定义了气-等离子相变边界(紫色曲线)。

在流体中，方程(18)中的压力项P对液-气相变起着关键作用。流体分子在压力作用下被紧密约束，增加了分子间相互作用的概率，促进了弹性液态键的形成，使其具有更高的粘滞系数。因此，液-气相变边界通常较为平缓，如图3中蓝色曲线所示，表明其对压力变化更为敏感。



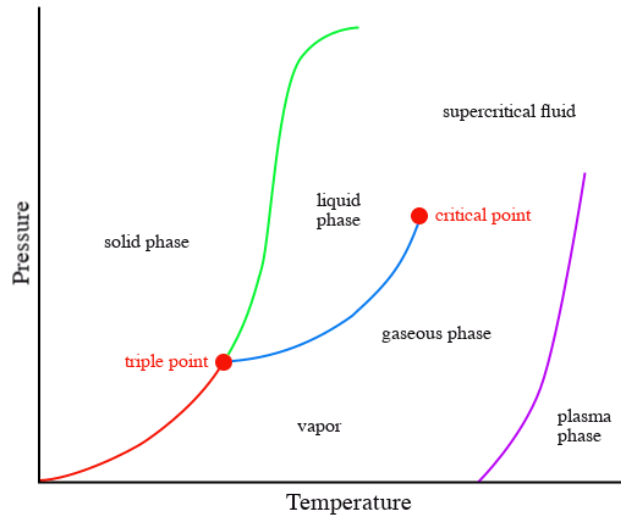


图3:典型相变示意图。红色曲线代表升华温度,蓝色曲线代表沸点,绿色曲线代表熔点,紫色曲线代表电离点,显示了大多数物质随压力变化的趋势。

一般而言,所有相变方程中的压力项 $P$ 都作为附加的束缚力,协同分子键将分子维系在一起。例如,水在高海拔地区如西藏的沸点低于摄氏100度,主要是由于当地大气压力较低。随着压力的变化,相应的相变点也会随之移动,形成不同的相变曲线。曲线越平缓,说明该相变对压力越敏感,液-气相变的蓝色曲线即体现了这一特性。

需要指出的是,方程(16)、(18)和(20)反映了束缚力(如压力和分子键)与跃迁冲击破坏力之间的动态平衡。通常,这种平衡是在温度升高导致键合力减弱时形成的。但在较低温度下,某些强烈的跃迁冲击仍可破坏较强的键合力,将分子从表面击出,产生升华或蒸发现象。类似机制也表现光电效应中<sup>[21]</sup>,高能光子在低温下即可将电子从材料中激发出来,而不会引发等离子体相变。因此,这些相变可以分为受键合力限制的相变和由跃迁冲击驱动的相变,具体分类见表1。

|              | 固体到液体 | 液体到气体 | 气体到等离子体 |
|--------------|-------|-------|---------|
| 受分子键限制相变(高温) | 融化    | 沸腾    | 电离      |
| 跃迁冲击驱动相变(低温) | 升华    | 蒸发    | 光电效应    |

表1:受分子键限制相变与跃迁冲击驱动相变的比较

换言之,受分子键限制相变是指在较高且通常明确的温度下发生的常规相变,此时分子键已被拉伸至极限,无法继续维持结构稳定。而跃迁冲击驱动相变则由强度异常高的跃迁冲击引发,这些冲击能够突破相对坚固的键合力,因此通常在低于正常相变温度的条件下发生。

本质上,相变过程主要受到跃迁冲击的推动,尤其是在系统能量升高、分子键逐渐减弱的情况下。随着能量的持续输入,分子键的势能升高,键距增大,键合力减弱;与此同时,跃迁冲击的强度也随之增强。在固态向液态的转变过程中,这些冲击破坏分子键的相对固定结构;而在液态向气态转变中,跃迁冲击则直接破坏分子键。类似机制同样适用于电离过程。

## 恒温相变

以下是系统在吸收能量并逐步接近相变过程中的常见趋势:随着能量输入,电子跃迁至更高的轨道,导致原子间距扩大,分子间的键长拉伸,势能上升。这一过程削弱了分子键强度,同时跃迁冲击的强度随之增强。温度上升,反映了与键结构相关的辐射水平,而系统的动能也因跃迁冲击加剧而相应提升。

在相变过程中,温度之所以保持恒定,主要是由于分子键的拉伸存在极限。对固体和液体而言,随着能量的持续输入,分子间势能( $U_i$ )不断增加,键距逐渐拉长,分子键持续减弱。当键的强度无法再抵御增强的跃迁冲击时,分子键断裂,触发相变。换句话说,势能 $U_i$ 的增长受到跃迁冲击强度的限制(由方程16和18所决定)。一旦达到该临界点,键即断裂,势能无法进一步上升。这种势能的上限限制了系统的辐射能力,而温度正是这种辐射水平的度量,因此在相变过程中温度维持不变。

在此过程中,潜热不仅用于破坏分子键,也用于提高已自由分子的动能。因此,与传统观点相反,粒子的动能在相变中实际上是上升的。然而,这部分动能的增加并不会影响系统的整体辐射水平,因此不会表现为温度变化。同样,分子键的断裂本身也不会直接引起辐射改变;辐射的变化只与键结构,即势能组成部分,的变化有关。由于相变时势能 $U_i$ 已达极限,辐射水平也随之封顶,温度作为辐射的反映,因此被“锁定”在一个稳定的值上,表现为相变过程中的恒温现象。

## 变温相变

并非所有相变都发生在恒定温度。当用于升高温度的能量与破坏分子键所需的能量相互竞争时,在缓慢相变温度过程中可能保持恒定;否则,相变温度会发生变化。例如,冰融化成水时,既需要能量来升高温度,也需要能量来破坏分子键,这两种能量的竞争使得相变温度保持不变。相比之下,氦的超流体相变过程中,需要移除能量以降低温度,相反氦分子键破坏时消耗能量,正好帮助降温,两者不矛盾,因此相变温度就不会固定。因此,在超流体相变过程中温度逐渐降低<sup>[2]</sup>。

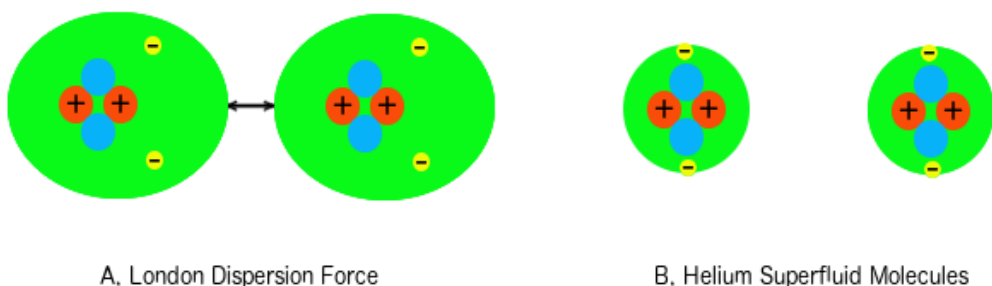


图4:超流体是无分子引力的分子集合体。A)高温时,氦分子间由于伦敦色散力而形成房子键。B)低温时,电子回归较低轨道,伦敦色散力减弱,分子键消失。

氦分子间的键由伦敦色散力形成,如图4A所示。在高温时,激发态电子处于高轨道,更易受到扰动,导致伦敦色散力增强;而在低温时,电子回归较低轨道,被原子核紧密吸引,电子扰动减少,伦敦色散力减弱<sup>[22]</sup>。当温度降至一定程度,色散力变得极

为微弱，分子间相互作用趋于消失，分子间吸引力消失，分子键断裂，如图4B所示。在缺乏这种分子引力的情况下，氦分子能够自由运动，形成无粘度的流体，即超流体的独特性质<sup>[23]</sup>。本质上，超流体并非传统意义上的流体，而是一种自由分子的集合体。

当氦液体释放能量时，温度下降，液体的分子键因伦敦色散力减弱被破坏而逐渐断裂。破坏分子键需要吸收能量，导致液体温度进一步降低。因此，系统在相变过程中无法保持恒定温度。如图5所示，氦超流体转变的温度范围可通过分析氦的比热曲线大致确定范围。

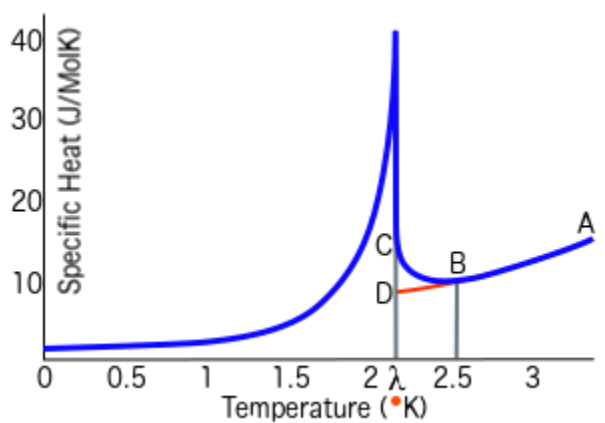


图5: 氦-4超流体相变温度范围示意图。蓝色曲线显示氦-4比热随温度的变化。B点至C点之间曲率的变化表明，相变在约2.17卡尔文的 $\lambda$ 点之前已经开始。

氦超流体相变在约2.17卡尔文的 $\lambda$ 点结束，实验中表现为沸腾现象的突然停止。气泡的形成依赖于包裹氦蒸气的表面张力，这表明存在分子键的结合力。因此，气泡的消失意味着这些分子键的消失。

对于均匀液体，随着能量从氦液体中释放，比热从A点开始平缓下降。比热曲线应该从A点到B点及D点之间沿着红色曲线的下降趋势(见图5)。但在B点处，这一趋势发生了明显变化。B点到C点间显著向上的曲率表明比热大幅增加，暗示液体发生了重要的相变。

$\lambda$ 点左侧比热的大幅升高说明超流相中的分子比液相分子拥有更高的比热。 $\lambda$ 点右侧比热的上升则反映了超流分子的存在，说明相变在 $\lambda$ 点之前就已开始，即从B点处趋势发生转变。因此，氦-4超流体转变的起始温度应至少为B点，甚至可能更高。其温度范围大致介于B点和 $\lambda$ 点之间，但由于初始转变处曲率变化较为缓和，相变的上限尚不十分明确。

### 超临界态相变

恒温相变通常发生在缓慢过程中，此时势能锚定效应能够充分传播至整个系统，从而使温度保持固定。然而，在快速相变过程中，尽管键的变化阻碍相变，温度可能仍会发生变化。这种现象通常出现在超临界态相变过程中。

这一相变机制被应用于一种便携式加热产品，醋酸钠热宝。如图6所示，该产品由装有饱和醋酸钠水溶液的塑料袋和一片不锈钢片组成。折压不锈钢片时，触发醋酸钠开始结晶。结晶释放出的分子键势能迅速产生热量，使热宝升温，从而实现加热效果。该热宝可重复使用，置于热水中时，醋酸钠晶体会熔化，恢复到初始的溶液状态。



图 6: 醋酸钠热宝

醋酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )是醋酸的钠盐。三水醋酸钠晶体的熔点约为摄氏 $58\text{--}58.4$ 度<sup>[24]</sup>。将其浸泡在热水中时，晶体会在包装袋中正常熔化。如果冷却过程缓慢，溶液可以在不结晶的情况下降温至室温以下，成过饱和状态。折压袋中的金属片会触发结晶过程：该折压产生了一个“冲击跃迁”，将部分电子激发到不同的轨道，从而诱发分子键的形成并启动连锁的结晶反应。

这一过程现象体现了几个关键点。首先，该相变(即键的形成)是由冲击跃迁触发的，而正常的分子热振动并不足以引发结晶。其次，在结晶过程中，分子通过形成化学键被锁定在固定位置，其动能随之减少，但热宝的温度却升高。这进一步支持了温度并非直接由动能决定的观点，而是与辐射能和势能更为密切相关。最后，如果该过程缓慢进行，释放的热量可以逐渐散发出去，相变仍有可能在恒定温度下完成。

在日常生活中，类似“超临界态相变”现象并不罕见。例如，将一瓶水放入冰箱，其温度可能会降至冰点以下却不结冰。然而，当晃动水瓶时，会触发结晶，从而形成冰晶。这种行为机制与点击醋酸钠热宝中的金属片所引发的结晶如出一辙。

相反地，若在微波炉中加热一杯水，其温度可能会超过沸点却不沸腾。当拿起水杯时，水可能因扰动而突然剧烈沸腾，这一现象称为“过热”，与前述的“过冷”现象正好相对。

### 结论

关于相变过程中温度恒定的错误认知，源于对温度本质的误解。温度并不能直接代表粒子的平均动能，而更是反映系统的辐射能量水平，这一水平与势能关系更为密切。在许多相变过程中所观察到的恒定温度，其实源于一种势能“锚定效应”，即分子键所能承受的最大势能限制了系统的辐射输出，从而锚定了相变过程的温度。相变的发生受三个关键因素共同影响：跃迁冲击、压力以及分子键的强度。跃迁冲击倾向于破坏分子键，而分子键和压力则试图将分子维系在一起。当分子键的势能达到其所能承受的跃迁冲击极限时，系统的温度便被“锚定”在这一平衡点上，表现为相变过程中的温度恒定。然而，并非所有相变

都表现为固定温度。例如，在快速相变或特殊条件下，系统的温度可能随着能量变化而波动。这进一步说明，相变过程中的恒温现象并不能简单地归因于动能不变，而应理解为势能与辐射能主导下的能量平衡结果。

版本更新

- [10/21/2023: 本文在斯坦福初始发布](#)
- [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. Liu, J.Z. (2023). "[Can Temperature Represent Average Kinetic Energy?](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17503871](#).
2. Liu, J.Z. (2021). "[Superfluids Are Not Fluids](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17504327](#).
3. Liu, J.Z. (2019). "[The Cause of Brownian Motion](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17503671](#).
4. Liu, J.Z. (2019). "[The Process Driving Crookes Radiometers](#)". Stanford University. Archived ([PDF](#)). doi:[10.5281/zenodo.17503377](#).
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](#).
6. 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](#).
7. Gibbs, P. (1996). "[How Does a Light-Mill Work?](#)". Usenet Physics FAQ. Retrieved 8 August 2014.
8. 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](#).
9. Feynman, R. (1964). "[The Brownian Movement](#)". The Feynman Lectures on Physics, Volume I. pp. 41.
10. Einstein, A. (1926). "[Investigations on the Theory of the Brownian Movement](#)". Dover Publications.
11. Das Gupta, N. N.; Ghosh, S.K. (1946). "[A Report on the Wilson Cloud Chamber and its Applications in Physics](#)". Reviews of Modern Physics. **18** (2): 225–365. Bibcode:[1946RvMP...18..225G](#). doi:[10.1103/RevModPhys.18.225](#).
12. Tuckerman, M.E. (2010). "Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation". (1st ed.). P. 87. ISBN [978-0-19-852526-4](#).
13. 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 \(pp. 315–22\)](#).
14. 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 \(pp. 353–79\)](#).
15. De Podesta, M.; et al. (2013). "A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant". *Metrologia*, **50** (4): S213–S216, BIPM & IOP Publishing Ltd.

16. Planck, M. (1914). "The Theory of Heat Radiation". *Masius, M. (transl.)* (2nd ed.). P. Blakiston's Son & Co. [OL7154661M](#).
17. Planck, M. (1915). "Eight Lectures on Theoretical Physics". *Wills, A. P. (transl.)*. Dover Publications.
18. 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.
19. 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](#).
20. Knizhnik, K. (2016). "[Derivation of the Stefan–Boltzmann Law](#)". *Johns Hopkins University – Department of Physics & Astronomy*.
21. Einstein, A. (1993). "[The Collected Papers of Albert Einstein. 3](#)". English translation by Beck, A. Princeton University Press.
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](#).
23. Kapitza, P. (1938). "Viscosity of liquid helium below the  $\lambda$ -point". *Nature*. **141** (3558), 74. Bibcode:[1938Natur.141...74K](#). doi:[10.1038/141074a0](#). S2CID [3997900](#).
24. Jonathan, C.; et al. (2001). "*Organic Chemistry*". (1st ed.). Oxford University Press. ISBN [978-0-19-850346-0](#).