

基于整体蒸发定律探讨热量从低温处自发传递到高温处的现象是否违背热力学第二定律

江正杰¹, 冯跃春², 朱韵之³

1. 山东工商学院 人文与传播学院, 山东烟台

2. 扬州市青少年科技教育协会, 江苏扬州

3. 江苏省扬州中学, 江苏扬州

摘要: 热力学第二定律的克劳修斯表述为: 热量不能自发地从低温物体转移到高温物体。依据自发过程的自发性判据, 蒸发无疑是一个自发过程。依据热力学第二定律, 蒸发过程不可能发生热量自发地从低温处转移到高温处的现象。但是, 依据液相整体蒸发定律, 温差散热与蒸发散热是互为区别的, 蒸发散热可以将热量自发地从低温处转移到高温处。整体蒸发不仅可以将热量从低温的水转移到高温的空气环境, 而且也可以在均温的水中将热量从底部瞬间转移到液面, 甚至也可以在非均温的上热下冷的水中将热量从低温的底部瞬间转移到较高温的液面。整体蒸发过程产生的蒸汽泡自发聚集的现象是存在“麦克斯韦妖”的最明显案例。如果我们不将是否违背热力学第二定律的探索严格局限于封闭的热力学系统, 这些实验结果似乎表明: 凡是在液相整体蒸发定律起作用的地方, 都有可能产生违背热力学第二定律的现象。于是这些实验现象促使我们不得不接受整体蒸发定律, 也不得不接受热力学第二定律的经典表述存在局限性的事实, 这是否意味着需要抛弃热力学第二定律的经典表述, 甚至存在违背热力学第二定律的可能性, 这是一个值得关注的问题。

关键词: 整体蒸发定律; 自发过程; 热力学第二定律; 上热下冷效应; 非均温下的同步降温实验

Discussion on Whether the Phenomenon of Spontaneous Heat Transfer from Low Temperature to High Temperature Objects Caused by Overall Evaporation Violates the Second Law of Thermodynamics

Zhengjie Jiang¹, Yuechun Feng², Yunzhi Zhu³

1. School of Humanities and Communication, Shandong Technology and Business University, Yantai, Shandong

2. Jiangsu Association of Science and Technology Education for Teenagers, Yangzhou, Jiangsu

3. Yangzhou High School of Jiangsu Province, Yangzhou, Jiangsu

* 作者简介:

江正杰 (1968—) 男, 汉族, 福建闽清人, 哲学硕士, 副教授。研究方向: 自然哲学, 基础物理, 引力学, 中国文化经典研究、经典教育学。

冯跃春 (1960—), 扬州市新华中学, 理科学士, 中国江苏扬州。研究方向: 青少年科技教育。扬州市青少年科技教育协会。

朱韵之 (2008—), 江苏省扬州中学高一学生, 中国江苏扬州。江苏省中学生英才计划学员。

Abstract: The Clausius statement of the second law of thermodynamics asserts that heat cannot spontaneously pass from a colder to a hotter body. According to the spontaneity criterion for spontaneous processes, evaporation is unquestionably spontaneous; hence, on the basis of the second law, an evaporation process ought never to exhibit the spontaneous transfer of heat from a low-temperature region to a high-temperature one. Yet the integral evaporation law for liquid phases distinguishes evaporation-induced heat transfer from ordinary heat transfer driven by temperature gradients and shows that evaporation can indeed move heat spontaneously from lower to higher temperatures. Integral evaporation can transport heat not only from low-temperature water to a warmer ambient air, but also—within a body of water at uniform temperature—carry heat instantaneously from the bottom to the liquid surface. It can even transfer heat from the colder bottom to the warmer upper surface when the water is stably stratified (hot above, cold below). The spontaneous aggregation of vapor bubbles observed during integral evaporation constitutes the clearest real-world analogue yet known of Maxwell’s demon. If the inquiry into whether these phenomena violate the second law is not restricted to strictly closed thermodynamic systems, the experimental evidence appears to suggest that wherever the integral evaporation law operates, violations of the second law can occur. These findings therefore compel us to accept both the integral evaporation law and the fact that the classical formulation of the second law has limitations. Whether this compels us to abandon the classical statement and to admit the genuine possibility of violating the second law is an issue that merits serious attention.

Keywords: Integral evaporation law; Spontaneous process; The second law of thermodynamics; Upper heating and lower cooling effect; Synchronous cooling experiment under heterogeneous temperature

1 研究背景——液相水整体蒸发定律的发现及其实验

1.1 液相整体蒸发定律的验证实验发现热量自发地从低温物体转移到高温物体现象

热力学第二定律是热力学基本定律之一，克劳修斯最先将其表述为：热量不能自发地从低温物体转移到高温物体。克劳修斯表述意味着，热量可以自发地从较热的物体传递到较冷的物体，但不可能自发地、不付代价地从低温物体传至高温物体，除非有外界人为的影响或帮助。传热学的教科书也这样表述热力学第二定律：“热力学第二定律指出：凡是有温差存在的地方，就有热能自发地从高温物体向低温物体传递[1]”。

所谓自发的意思是，在没有外部干预，或没有某种动力的消耗或其他变化的情况下，热量总是只能从高温物体传递到低温物体，不可能使热量从低

温转移到高温，而不引起其它变化。这里所谓其它的变化意思，如我们的冰箱让物体降温需要消耗电能。

可是笔者通过液相整体蒸发定律的大量验证实验发现，其中的多个实验都非常明确地存在热量自发地从低温物体转移到高温物体的现象。这个现象是否违背了热力学第二定律呢？或者说这是否意味着热力学第二定律不适用于液相整体蒸发定律呢？这个就是本文要讨论的问题。

严格说热力学第二定律只适用于孤立系统的自发过程。孤立系统的自发过程是一个熵增过程，即孤立系统混乱度增大。孤立系统是指与外界既无物质交换，也无能量交换的系统。孤立系统的特性包括：能量守恒（孤立系统的总能量保持不变）、质量守恒（孤立系统的总质量保持不变）、无外界影响（孤立系统不受外部引力和其他远程力的影响）。这

样的孤立系统在热力学中被视为理想化的模型，因为在实际中很难找到完全孤立的系统。笔者在下列实验中可以从开放系统的实验从逻辑上推导孤立或封闭系统的相应过程，也做了近似孤立的蒸发系统的实验，这两种系统的实验原理是相同的，都展示了可能违背热力学第二定律的情况。

1.2 液相整体蒸发定律对于蒸发实验的新理解

笔者通过蒸发速率或蒸发量与水量的相关性实验得到了液相水整体蒸发定律[2]：液相的水中也存在气相的水蒸气，且笔者假定：这个水蒸气的含量下限应该与同等体积的空气饱和蒸气压下的含湿量相等。由此可以对空气在水中的溶解度随温度变化而变化的规律作出解释，误差达到5.5%，并且在此基础上对水的反常膨胀现象（在水温为4℃附近出现密度的最大值）作出定量的解释[3]。因此可以确证水的蒸发不仅是液面的（气态）水分子逸出水面的过程，而主要是液相水整体发生蒸发产生的水蒸气上升到液面并逸出的过程。

笔者在《论气液相溶态与气液相混态的区分及其实验验证》[4]一文中提出气体溶质溶于水得到的水溶液可以分为两种基本形态：气液相溶态、气液相混态。气液相溶态是气体溶质和液体溶剂水发生极性反应或其他化学反应后得到的液态与液态相溶态，相溶前后气体溶质经过一个液化放热的过程。气液相混态是气体溶质和液体溶剂(水) 没有发生极性反应或水合反应以及离解和缔合现象后得到的气态与液态的相混态，是气体溶质均匀扩散到液体溶剂中的结果，即水溶液中的气体溶质从气体分子运动能量的角度来看仍然保持特殊的“气态”，相溶前后气体溶质由于温度没有达到液化点，故没有经过一个液化放热的过程，如空气各种成分溶于水的情况基本都属于这种情况。

同样也可以假定存在水蒸气溶于液相水的情况，水蒸气在任何温度下溶于水的溶解度并非是100%，否则空气中就不会有水蒸气了。水的沸点在常温常压下是100℃，但是，水蒸气也可以在任何温度下以一定的密度存在，如空气的温度无论如何低都含有水蒸气。在水蒸气溶于水后当然主要会转

化为液相的水，此外，仍有部分的水蒸气在水中可以保持自身的气相状态，与液相水自身中的高动能气相水分子混在一起。这部分水蒸气除了自身仍然以气相存在，还与空气中的水蒸气是相通的。

在这种情况下水的蒸发就不仅可以设想为在液面发生，而是也可以设想为在液相整体发生。因此，水的蒸发就不是这气态的水分子逸出水的液面的过程，也是液相整体发生蒸发产生的水蒸气上升到液面并逸出的过程。由此推论，蒸发不仅与液面面积大小及其他液面条件（如空气的温度和风速等）有关，还与液面以下的水量（和水深）存在强的相关。这个推论或预言已经被所有的验证实验证实了，即在其他条件（液面面积、水温、空气温度等）完全一样的条件下，在常温下水的蒸发量与水量（或水柱高度）存在很强的相关，由此总结出一个新的蒸发规律——液相整体蒸发定律。根据液相整体蒸发定律，在常温常压下，大约在水量差别1倍、2倍、3倍的情况下，对于相同的量筒而言，蒸发量差别约为10%、20%、30%不等[5]。

液相整体蒸发定律可以说是我们在物理化学上忽略的一个简单的，但是也是事关重大的现象。这个时候我们才忽然发现，原来关于液面蒸发的理论或假定其实没有任何的实验支撑，在物理学史上也没有一个正式的提出者，可以说这是物理学的一个漏网之鱼。

后来中学老师冯跃春和中学生朱韵之在笔者实验的基础上，通过新的实验证明了笔者忽视的一个现象：液体蒸发速度还受到液面至管口的距离影响较大。他们用注射器制作了液面离管口距离可调节的“量筒”，还用塑料量筒制作了量程不同，但能保证初始液面到管口的距离一样的量筒，克服了液面到管口的距离对蒸发速度的影响，重复笔者实验的结果，还是观测到了蒸发量与水量的相关性。除用水之外，冯跃春和朱韵之还用乙醇、汽油进行类似实验，也得出了类似的结果。最近在江正杰的总体指导下，冯跃春和朱韵之又设计了三类实验和更多的小实验来进一步验证液相整体蒸发定律：

（一）对于液体深度与蒸发速度相关性的重复与扩展实验研究。其中又包含三个实验：（1）

同液面不同高度的容器蒸发速度与水量的关系实验。实验结果显示,在同蒸发液面的水体高度比例为3.6: 2.5: 1.7: 1的情况下,蒸发量之比为1.31: 1.17: 1.05: 1。(2)异形容器水量与蒸发量关系实验。这个实验证明了在相同蒸发液面和水量的情况下,如果有更多水量更接近于液面,蒸发量也会越大。(3)2米长管与4.75厘米短管水量与蒸发量关系的对比实验。它们的截面相同,外径为108mm,内径为105mm。这个实验的结果是蒸发量差别超过了51%。在经过保温处理之后,这个实验的蒸发量差别超过了97%[6]。以上实验主要由冯跃春和朱韵之实际操作完成。

(二)蒸发引起的上下液面同步降温效应实验。其中又包含五个实验:(1)室温环境下的开口蒸发引起的上下同步降温效应的实验。(2)冰柜冷却环境下的蒸发引起上下同步降温的实验。

(3)酒精在冰柜冷却环境中的蒸发引起同步降温实验。(4)圆塑料杯和玻璃杯内上热下冷的水在冰柜内开口蒸发引起上下同步降温的实验。这个实验数据清楚而无可置疑地显示,在侧面和底部加隔热膜保温的情况下,热量可以从圆塑料杯和玻璃杯底部通过内部蒸发自发上传到较高温的顶部。这个实验与水蒸气泡现象一起给出了热力学第二定律的反例[7]。以上实验主要为江正杰设计和实际操作完成。

(三)从均温开始的蒸发引起微弱上热下冷效应的实验。其中又包含三个实验:(1)保温茶水桶常温水的蒸发引起上热下冷效应实验。这个实验分上开口与上封口两种情况,分别测到0.3℃-0.4℃上热下冷效应(2)2米管(其侧面和底面用绝热漆和隔热膜经过保温和隔热处理)常温水的蒸发引起上热下冷效应实验。这个实验也分上开口与上封口两种情况,分别测到0.5℃-4.8℃上热下冷效应。(3)酒精在冰柜内的蒸发引起上热下冷效应的实验。随着时间进程分别测到0.1℃-0.3℃的上热下冷效应。以上这些实验的结论都符合基于液相整体蒸发定律的预期,因此确证了整体蒸发定律是成立的。以上实验是在江正杰理念设计设计下,(1)(2)实验为朱韵之和冯跃春实际操作完

成,(3)为江正杰实际操作完成。

笔者是通过得到新的液相水分子的单元结构模型对整体蒸发定律进行解释。这个单元结构模型是这样的:液体本身是一个短程有序、长程无序的单元结构,从单元核心到边缘的固相分子-液相分子-气相分子的结构分布。从液相单元结构的核心应该是四面体的强氢键水分子结构,沿着水的弱氢键结构——水分子链和水线等,是从强氢键结构过渡到弱氢键结构,再过渡到范德华力束缚的无氢键结构的过程,接着就是从自由液相水分子过渡到气相水分子的外围结构。这个链条过程也可以简称为是“强氢键-弱氢键-无氢键范德华力-自由态”的链接过渡结构,或者是“固相-液相-气相”的链接过渡结构。

以此可以这样解释液相整体蒸发定律:水的整体蒸发就是自由液相水分子过渡到气相水分子的转化过程。液相水中存在越多处于范德华力束缚态的相对自由的液相水分子,其过渡到自由气相水分子的过程的速度就会越大,进而整体蒸发速度也越大。蒸发的过程也是能量从固相和液相水分子转化到气相水分子的过程。

本文主要讨论的是以上从均温开始的蒸发引起微弱上热下冷效应的实验所引出的是否违背热力学第二定律的问题。

2 热力学第二定律是否适用于蒸发散热过程

2.1 温差散热与蒸发散热之区分

从液相水整体蒸发定律来考虑蒸发问题,最重要的是我们要看到,对于每一个相对独立的静止于空气中的蒸发系统而言,都存在两个性质不同的热力学过程:一个是温差散热,一个是蒸发散热,这两个过程具有相对的独立性,要分别加以考虑分析。

假设在空气温度高于液面温度的情况下的蒸发过程,存在空气的热量(动能)通过空气分子和水分子之间的互相碰撞传导到水中,以及空气分子的热量(动能)通过容器壁传导到水中的过程。在空气温度低于液体温度的情况下,热量的传导方向是相反的。这两种热量传导方式的共同特征是通过冷热物体的交互接触进行的,其热量传导的方向依冷

热物体的温差方向的转变而转变, 并且从宏观统计上说总是从高温传向低温, 这样的热量传导方式可以称为是温差散热。温差散热一定的遵守热力学第二定律的, 这一点没有疑问。

温差散热与蒸发产生的热传导有着本质性的差别, 后者可以称为蒸发散热。在空气的蒸气分压低于饱和蒸气压的情况下, 其整体蒸发的方向只是从水的底部传到液面, 再传到空气, 并且其传导方向不以空气与水之间的温差方向的变化为转移。如果将温差散热与蒸发散热这两个过程混在一起, 就难以判断这两个性质不同且方向可能相反的热传导过程哪一个占主导。

2.2 空气与水等温的热平衡会被蒸发散热打破的现象

这里就涉及到了热平衡与相平衡之间可能产生矛盾的问题。如果认为蒸发系统只趋向于热平衡, 那应该说就会趋近于或停留于空气与水的等温状态。可是, 由于存在作为相变过程的蒸发散热, 可以肯定的是, 在空气的湿度低于饱和蒸气压的情况下, 这种等温的热平衡状态必然会被蒸发散热所打破。这个现象是否意味着热力学第二定律可能只适用于温差散热, 而不一定适用于处理蒸发散热问题呢?

因为热力学第二定律所要求的自发的散热方向一般或一定是从高温到低温, 而蒸发散热却不遵守这个法则, 蒸发散热仅仅局限于从液相深处到液面到液面外的气相空气, 一般不以高低温差为转移。特别值得注意的是, 这里说的从液相到气相的蒸发过程, 不仅是液态到液态外的气相的散热过程, 也是在液态内部的液相到液态内存在的气相的散热(热转化)过程, 而这样的过程不局限于从高温到低温, 也可以是从低温到高温的自发过程。这是可以用实验严格加以验证的, 即我们后面讲到的实验: 在容器的边缘和底面都经过隔热处理的条件下, 均温和非均温下的同步降温实验, 这两个实验清楚地显示出底部更低温度的液相区域可以向液面附近更高温度的液相区域传递热量, 通过自发进行的液相内部蒸发过程来向上传递热量。

按照我们通常的观点, 为了维护热力学第二定律, 就一定要主张只存在温差散热, 或以温差散热占主导。但是, 实验事实却是这两个过程是相对独立的。这两个过程基本上是不相干的, 而且没有证据表明哪一个过程一定更强。如果是蒸发散热效率更强, 那蒸发的结果水就不是升温, 而是降温, 进而可能导致空气与液面从等温开始产生和扩大温差, 直至温差散热与蒸发散热达到平衡。在容器壁保温的条件下就可能发生从低温的底部向高温的液面传热的现象。这是完全可能发生的, 这一点完全可以通过实验加以验证[8]。

2.3 蒸发散热引起的同步降温效应和上热下冷效应的实验

笔者已经通过大量保温容器的蒸发实验, 明明白白地证明了, 常温或高温的水在冷冻冰柜的冷却条件下, 从液相水处于上下均温的状态开始冷却, 整体蒸发会引起下部水的热量自发的上传, 因此单纯考虑整体蒸发的结果, 有可能会引起上热下冷的效应。

我们假定将液相的水体分为上、中、下相等的三部分。在存在内部整体蒸发的情况下, 就必然存在液相整体内部向液面的蒸发散热过程, 这样上部的水体在向上蒸发散热的同时, 也得到中部水体的蒸发散热的补充。同样, 中部的水体在向上部蒸发散热的同时, 也得到下部水体的蒸发散热的补充。因此相较于下部水体而言, 中部水体的温度可能更高; 相较于中部水体而言, 上部水体的温度可能更高。依据这样的逻辑推论, 整体蒸发有可能引起上热下冷的效应。可能仅仅是因为这个效应比较微弱, 有时可以忽略不计, 我们才观测到了同步降温效应。

考虑到与较冷空气接触的液面发生的温差散热的结果, 有可能引起上冷下热的效应。这个效应与蒸发引起的上热下冷效应互相叠加的结果, 就有可能还是上下同步降温效应。如果考虑到在一般情况下的蒸发散热效应可能比液面温差散热的效应更强, 因此结果有可能出现微弱的上热下冷效应。即整体蒸发引起的上热下冷效应可能被液面的温差散

热引起的上冷下热效应所抵消或部分抵消。

我们通过简单的实验发现这样一个现象：在室温的环境条件下，用保温杯盛满一杯高于环境温度较高的水，然后静置降温，测量液面附近的温度变化，可以在深入液面2mm到10mm的范围内观测到上冷下热的温度梯度，温差约为1℃到2℃左右。由于越靠近液面的温度显示的读数越不稳定，跳跃很大，所以难以测得准确的数据。大约在超过10mm的深度之后，温度在随着时间的进程均匀下降的过程中保持稳定相等，在多种情况下也可能出现小幅度的上热下冷的温差。

实验结果表明，有大量实验都观测到了蒸发引起的同步降温效应。这个效应的普遍性可以说确定无疑地证明了整体蒸发定律的存在。但是，也有部分实验也观测到了稍微偏离同步降温的现象，即蒸发引起微弱的上热下冷的实验。

实验结果显示，在冷冻冰柜的冷却条件下，以及在水温与环境之间的温差较大的情况下，我们通常观测到的是同步降温效应。但是，在水（或酒精）的温度与冷却环境温度之间温差更小的情况下，我们也观测到了微弱的上热下冷效应。而在水（或酒精）的温度与室内环境温度之间几乎等温的情况下的蒸发，我们则经常观测到了比较明显的上热下冷效应。在这后一种情况的实验中，我们屡次明显观测到了，较冷的下部水的热量可以因整体蒸发而自发上传到上部较热的区域，并基本保持与上部水的同步降温[9]。

2.4 在非相平衡下的蒸发打破热平衡的实验 预期在相平衡条件下的蒸发打破热力学平衡的实验

为了进一步探讨以上这些问题，笔者还设计了在非相平衡下的蒸发打破热平衡的实验：在水温与室温等同的条件下的保温瓶的蒸发实验[10]。

依据液相水整体蒸发定律和实验，存在空气与液面之间温差散热和蒸发散热的本质区别。由此可以设计在非相平衡下的蒸发打破热平衡的实验：在常温空气条件下，从热平衡开始的自发蒸发过程，气相与液相的温差会持续扩大到某个最大温差值。

这是由于蒸发在液相整体发生，蒸发带走的气化热引起了液相整体的降温。实验证实了这个预期。这个实验在9m²室内进行，开始的时候将室内温度设为稳定，并与水的初温相等，蒸发容器为保温壶。实验结果显示：水温与室温从等温开始因蒸发导致其温差（室温高于水温）稳定于一个特定（约为2℃—3℃）的水平。这就是说，液相在自发的整体蒸发状态下，可以从与室内环境等温的状态条件下自发演变为室内温度高于水温的稳定状态。

这个结果还不是热力学平衡态，因为此时蒸发还在持续进行，即气化强于液化，气化与液化的相变没有实现平衡。由此可以进一步预期，将这个实验设置于封闭而隔热的容器中进行，可以得到趋向于相平衡条件的蒸发实验：从热平衡开始的自发蒸发过程会一直持续到蒸发与液化的相平衡。由于液化是在气相整体发生，故液化热不仅在液面产生，还在或主要在气相整体产生。故知液化和气化两个过程都倾向于扩大气相与液相之间的温差，这个温差止于温差散热与蒸发及液化散热的平衡，所以可以预期最后的相平衡不是与热平衡同时建立，而是与热平衡构成两者不可兼得的悖论局面。这个结果与热力学平衡概念和热力学第二定律大为违背，或即意味着热力学第二定律只适用于温差散热，不适用于蒸发散热过程。

2.5 热平衡与相平衡之间的悖论

现在的问题是，因蒸发导致气液界面的温差（室温高于水温）稳定于一个特定（约为2℃—3℃）的水平的状态是热平衡态吗？换句话说，热平衡一定是等温态的吗？对此的回答是肯定的。一般对于热平衡的定义是：指两个或多个热力学系统在相互接触后，在没有外界影响的情况下，经过足够长的时间，它们的状态不再发生变化，此时这些系统被认为处于热平衡状态。热平衡态是热动平衡，系统中的分子仍在作无规则热运动，只是平均效果不随时间改变。处于热平衡的两个系统的温度值相同，反之，两个系统的温度值相等，它们彼此必定处于热平衡。与第三个系统处于热平衡的两个系统，彼此也一定处于热平衡。一切互为热平衡的热力学系

统具有相同的温度。这是因为在没有外界影响的条件下，系统间的热接触会导致热量从高温部分流向低温部分，直到温度均匀分布，不再有热量流动为止[11]。

但是，我们在上述蒸发实验中看到的是：空气与水等温的热平衡会被蒸发散热打破，而在一个稳定的温差下实现了相反方向的双向传热的平衡。如果认为这这也是一个热平衡的状态，那就是说，在整体蒸发下实现的热平衡不是等温的热平衡，而是稳定于一定温差的传热平衡。这也就打破了经典热力学所讲的热平衡概念。

如果认为这种稳定于一定温差下的传热平衡也是热平衡，但是还不能说同时是相变的平衡态，故还不能说是热力学平衡态。热力学平衡态是指当体系的性质不随时间而改变，此时体系就处于热力学平衡态。热力学平衡态的内涵是：热平衡（体系和环境的温度相等且不变，绝热壁两侧可以不等）、力平衡（体系和环境的各种作用力相等且不变，但刚性壁两侧可以不等）、相平衡（相反方向的相变达到平衡，每一相的组成和物质数量不随时间而变）、化学平衡（化学反应达到平衡，各反应物质的数量和组成不变）的统一状态。

笔者的上述蒸发打破热平衡的实验还没有实现相平衡。由此实验进而可以设想一个清晰的在相平衡条件下的蒸发打破热力学平衡的实验。将这个实验设置于封闭而隔热的容器中进行，可以得到趋向于相平衡（气化与液化的平衡）条件下的蒸发实验：从热平衡开始的自发蒸发过程会一直持续到蒸发与液化的相平衡。由于这样的液化是在气相整体中发生，故液化热不仅在液面产生，或主要在气相整体上产生。故知液化和气化两个过程都倾向于扩大气相与液相之间的温差，这个温差止于温差散热

与蒸发和液化散热的平衡，所以可以预期最后的相平衡不是与热平衡同时建立，而是与热平衡构成两者不可兼得的悖论局面：热平衡下，相变不平衡；相变平衡了，热平衡没有了。

这个结果与热力学平衡概念和热力学第二定律大为违背，或即意味着热力学第二定律只适用于温差散热，或不适用于蒸发散热。

笔者曾经认为，这个实验可能是违背热力学第二定律的最决定性的实验，有待于在更好的实验条件下完成。不过其简略的版本——密闭保温瓶内的蒸发实验也得到了预期的结果：蒸发可得到液相水上热下冷的温度梯度。

3 可能违背热力学第二定律的蒸发实验

3.1 保温桶水的蒸发引起上热下冷效应实验

朱韵之和冯跃春最初是用学校食堂的保温茶水桶做这个实验，如上图1右。保温桶内径35cm，外径36cm，高35cm，不锈钢材质。最初在室内环境条件下的蒸发，观测到了微弱的上热下冷的效应。后来考虑到保温茶水桶的不锈钢热传导系数比较大，利于传热，可能会削弱上热下冷的效应。后来就在茶水桶内侧面和底面刷一层隔热油漆。

实验时放入自来水搅动均匀后静置2小时，用电子温度计测量水温，得到一组室温和茶水桶上、中、下部数据，以后每隔3小时测温一次。数据结果如下：

表1数据显示：保温的茶桶密闭（相对密闭，测温孔和水面上的空隙导致少量蒸发）时茶桶内水的表面温度与室温相当，只有微量蒸发，但是依然有水底温度低于液面的现象。说明在茶桶密闭情况下还是存在内部蒸发，气相水分子向上运动导致下部温度降低和上部温度较高。

表1.保温茶水桶水的蒸发引起上热下冷效应实验数据表

上开口	日期8.19 16:00	18:00	20:00	22:00	上封口8.24 11:00	12:00	13:00
室温（℃）	33.3	31.2	30.4	30.1	30.0	32.5	32.0
上（℃）	33.0	30.4	29.2	29.0	31.3	34.4	34.6
中（℃）	32.3	30.3	28.7	28.6	30.7	32.5	31.9
下（℃）	31.6	29.9	28.7	28.5	29.3	29.8	29.8
上下温差（℃）	1.4	0.5	0.5	0.5	2.0	4.6	4.8

在盖子打开的情况下,保温茶桶内水体水面温度与室温相差 1.4°C - 2.1°C 。盖子闭合与打开时上下温差都为 0.3°C - 0.4°C 。有的人可能会认为,液面较高温度是受到室温影响的结果,这是存在的,但是不能认为这个影响会超过假定的液面蒸发引起的蒸发散热,保温茶桶内水体整体低于室温证明了这一点。因此液面较高温应该是室温对于液面散热和保温茶桶内水体整体蒸发散热引起的同步降温效应叠加的结果。

3.2 2米管水的蒸发引起上热下冷效应实验

考虑到如果增加水体的高度,水的蒸发引起上热下冷效应可能更加明显,故笔者要求朱韵之和冯跃春用之前做蒸发量与水量相关性实验中使用的2米管作为容器做蒸发实验,看看是否会引起上热下冷效应。

该实验用108mm PVC管制作2米高的容器,外径为108mm,内径为105mm。为了进一步做蒸发引起的上热下冷的实验,后来又对长管与短管做保温处理,处理结果如图1左。又在2米管上、中、下部分别开有温度观测孔。蒸发实验时用隔热棉盖住,测温时揭开保温棉,用红外测温仪测量2米管上、中、下部的温度。2米管侧面和底面经过保温加工,外侧增加一个保温膜层,内侧面和底面刷一层隔热油漆。



图1.2米管水和保温茶水桶的蒸发引起上热下冷效应实验

实验分为两种情况读数:上开口与上封口。封口方法是用塑料袋扎口。封口后在水面与塑料袋之间依然有空间。实验数据如下:

以上表2数据显示,在两种情况下2米管水上部温度都明显高于下部温度。上热下冷效应比保温茶桶的实验明显得多。上开口时上热下冷的温差范围

为 0.5°C - 1.4°C 。封口后,水的液面温度高于室温,且上下温度差扩大,达到 2.0°C - 4.8°C 。这显然是内部整体蒸发上升的蒸气堆积在液面附近的结果。

这个实验结果也表明,在已经出现上热下冷效应的情况下,蒸发仍然会引起上热下冷效应继续扩大,这个过程中必然存在热量可以自发地从低温的底部向较高温的上部传导的现象。

以上实验是由朱韵之和冯跃春在扬州完成的,笔者(江正杰)根据以上实验设备重新做了一个同样的设备,并且采用更加严格的保温措施,在福州闽清重新做了这个实验。目前为止,只是用其中的半截(1米管)重做了这个实验,用希玛牌(AS887)四通道高精度K型热电偶数显温度计测量上下四个位点的温度(最上位点测内部空腔的温度,第二个位点距离液面约30mm。第三个位点距离液面约400mm,第四个位点距离液面约800mm,距离底部约30mm),探头精度为 $\pm 2.5\%$,且是在全封闭保温的情况下定位测温。力求保持室内恒温,且在水温略高于室温的情况下实验,明显观测到从上到下从高温到低温的温度梯度。在室温与水温在 20°C 附近上下最大温差达到 0.7°C - 0.8°C 。由于保温效果不是十分理想,因此在环境温度升高最大约 5°C 的情况下,最大温差达到 2.3°C - 2.4°C 。无论是环境升温还是降温都没有出现相反方向的温差,只有上热下冷的温差,而且这样的温差持续了整个实验过程,长达15天。更具体的实验数据和更为严格的保温情况下的实验,将另文公布。

这个实验结果用液面蒸发理论没有办法解释,因为液面蒸发只能产生上冷下热的效应,不可能产生相反的效应,故这个实验结果只能用整体蒸发定律加以解释。最为重要的是,这个实验结果表明,在已经出现上热下冷效应的情况下,蒸发仍然会引起上下基本同步降温,在这个过程中热量可以自发地从低温的底部向较高温的上部传导。不过这一点对于这个实验来讲还不够明显。

3.3 酒精在冰柜内的蒸发引起上热下冷效应的实验

以上是用水进行的实验。笔者在用酒精在冰

柜内进行的冷却蒸发实验中也发现了蒸发引起的微弱的上热下冷效应。这个实验使用的酒精为纯度为98%的工业酒精，初温为23.8℃，测温仪是人民电器牌双通道测温仪，冰柜是奥克斯牌展示柜。容器为北欧蓝牌圆形保温罐，直径120mm,高150mm,容积1400mL，为双层玻璃真空内胆保温（如图2右）。实验时探头距离上液面约20mm,下探头距离底部液面约15mm，上下探头距离100mm。将探头固定在一根木条上，在木条上固定一个圆形塑料环，以保证木条上的探讨尽可能测量到接近于横截面中部酒精的温度。

表3实验数据显示：酒精从上下均温开始的蒸发引起了明显的上热下冷效应，因为没有一个数据显示存在相反的效应，这说明温差不是随机的。

这个实验数据还显示上热下冷效应似乎有一个逐渐增大的过程，最后上热下冷的温差较稳定在0.3℃。

笔者用酒精进行的其它类似实验（如用伊水保温杯进行实验，如图2左）绝大多数得到的结果明显是同步降温效应，这些实验多是属于姆潘巴效应实验，用的主要是经过加热的酒精。而本次实验用的酒精是温度低得多的常温（23.8℃）酒精，故液面温差散热效应要弱得多，这样酒精的蒸发散热就凸显出来了。又因为酒精的蒸发速度约是水的5到8倍，甚至更多，所以酒精蒸发引起了比相同条件下的水蒸发更加明显的上热下冷效应。

这个实验又一次证明了整体蒸发定律不仅适用于水的蒸发，也适用于一般的液相蒸发。故整体蒸

表2.保温茶水桶水的蒸发引起上热下冷效应实验数据表

8.19密闭茶水桶	16:00	19:00	22:00	8.20盖子打开	16:00	18:00	20:00
室温（℃）	31.0	30.3	30.3	室温（℃）	31.0	30.5	30.3
上（℃）	30.5	30.3	30.3	上（℃）	28.9	29.0	28.9
中（℃）	30.5	30.2	30.3	中（℃）	28.8	29.0	28.7
下（℃）	30.2	30.0	29.9	下（℃）	28.5	28.7	28.6
上下温差（℃）	0.3	0.3	0.4	上下温差（℃）	0.4	0.3	0.3

表3.冷却过程中蒸初温23.8℃的纯度98%酒精在奥克斯冰柜内的发引起同步降温过程测温数据

酒精（保温罐D120mm,H150mm,1400mL双层玻璃真空内胆）							
测温时间 (2024.9.27)	上液面温度 (℃)	底部温度 (℃)	上下液面温差 (℃)	测温时间 (2024.9.27)	上液面温度 (℃)	底部温度 (℃)	上下液面温 差（℃）
20.45	23.8	23.8	0.0	22.15	5.3	5.2	0.1
21.00	19.8	19.7	0.1	22.45	1.4	1.2	0.2
21.15	16.2	16.0	0.2	23.00	0.0	-0.2	0.2
21.30	12.8	12.6	0.2	23.15	-1.9	-2.1	0.3
21.45	10.1	9.9	0.2	23.30	-3.5	-3.7	0.2
22.00	7.5	7.3	0.2	23.45	-5.1	-5.4	0.3
22.15	5.3	5.2	0.1	0.00	-6.3	-6.6	0.3
22.30	3.2	3.0	0.2				



图2.酒精在冰柜内的蒸发引起上热下冷效应的实验装备

发定律叫液相整体蒸发定律是完全适当的。可见，在整体蒸发定律引起酒精主要表现为同步降温效应的同时，也存在热量可以自发地从低温的底部向较高温的上部传导的现象。

由于以上这个实验是以真空隔热的保温罐为容器，在冰柜冷却环境条件下做的，所以，容器底部与环境之间的热传递可以忽略不计。在这种情况下，即使我们只考虑到同步降温效应，对于热力学第二定律来讲也是不可想象的事情。如同对一个气球抽气引起气球瞬间整体收缩一样，在同步降温效应发生的过程中，我们实时监控的温度观察表明：这无疑是一个自发的上下同步降温过程，底部的热量似乎可以瞬间上传到液面逸出。这个现象意味着在等温的情况下也存在热量的定向移动，这个与任何热力学和传热学定律相矛盾，当然也与热力学第二定律不一致。

有的人可能会认为这个事情可以用对流的理论加以解释，这恰恰是不可能的事情。依据对流理论，只有热量从高温传给低温，不可能倒过来，从低温传给高温。在对流中，高温水因密度低通常是上浮，而低温水因密度高通常是下沉。但是，对流理论无论如何不能解释同步降温实验。相反，对流现象只有从整体蒸发理论才能得到合理的解释。即热水上浮是因为热水中的气相水分子较多，导致其密度低，故有上浮的趋势。这样的趋势本质上也是内部气相水分子的蒸发产生的动力导致的，由此可以提出蒸发浮力的概念，并有实验验证。关于这一点笔者有专文阐述[12]。

3.4 玻璃杯内上热下冷的水在冰柜内开口蒸发引起上下同步降温的实验

以上实验主要是从上下均温开始蒸发导致同步降温效应和上热下冷效应的实验，那么在上下非均温的条件下，特别是上热下冷的条件下是否也有同步降温效应呢？

以下为两个侧面经过隔热膜隔热处理的耐高温的玻璃杯的水，在制造出上下不均温的情况下，在冷柜中的蒸发引起上下同步降温效应的实验。目的也在于通过温度变化的测量，验证在存在上下温差

条件下的蒸发引起的降温是否也遵守上下同步降温的原则。

为了能够制造出上下不均温的情况，使用现成的保温容器是不合适的。为此笔者设想可以利用玻璃杯（另一个同类实验用塑料杯[13]）盛水进行蒸发实验。玻璃杯除了上开口之外，周围用隔热膜包裹，处于隔热的状态（如下图3）。

这个实验的开始步骤最为关键，首先需要将上下不均温的条件制造出来，于是就需要将盛满不同温度的热水的两个玻璃杯先放在冷柜的冷垫面上冷却，这样可以使玻璃杯水上下部之间产生足够大的温差或温度梯度。在这样的温差或温度梯度产生之后，再轻轻用隔热膜将塑料杯的底面封住。可以设想在这个温度节点处，由于玻璃杯低面的温差散热通道被堵住，玻璃杯内水温的稳定性或平衡性就可能被破坏，需要建立新的平衡。在新平衡建立后，应该会重新开启同步降温的过程。

本文下面介绍的实验选择两个一样的耐高温玻璃杯，盛1升水，玻璃杯的直径D80mm，高H180mm，容积为550mL。起始温度分别为81℃和60.4℃。我们用的温度计仍然是两部人民电器生产的带线型探头的双通道测温仪，分辨率为0.1℃。将双通道温度计探头相隔约140mm绑在一跟竹条上，放入玻璃杯的热水之中，一探头接近于底部中间位置，距离底面10mm。另一探头接近于液面中间位置，并且深入液面20mm。每隔5分钟记录一次实验数据。持续时间约4个多小时。

从表3实验数据可以发现，在冷冻冰柜冷却条件下开口蒸发实验的开始阶段，高温水上下温差急剧扩大，5分钟内温差扩大最大超过10℃。高温水的底部温度在很短时间就低于低温水的底部温度。但是在加上隔热膜垫面之后，高温水的底部温度降温速度骤减，之后经过几次读数降温速度开始稳定，底部的降温速度逐渐加大，逐渐赶上了液面的降温速度，即上下部在5分钟内的降温是基本一样的。有不一样的数据可能是因为温差造成的不稳定，或电子温度计本身的偶然误差造成的，不是系统误差所致。

以上数据在接近于结冰的最后阶段出现了若干



图3.玻璃杯内上热下冷的水在冰柜内开口蒸发引起上下同步降温的实验

异常的情况。首先是高温水与低温水的底部温度在 4°C 上下附近都出现了降温缓慢或停止降温，或上下波动的情况，暂时不知是何原因造成的。其次，上下温差在 4°C 以下出现翻转，即从上热下冷翻转为上冷下热，最后是液面先结冰。此外还有许多不规律的现象。这大约是因为上下存在巨大温差，这个温差也在变化过程中，故上下均温也处于不稳定状态。或是因为在 4°C 附近液面就出现了冰膜，可能将本来应该逸出液面的蒸气锁在冰膜下，造成靠近液面的位置积累蒸气泡而升温，而底部则继续降温。

为了看得更清楚，将上表中四个时间点的数据分割出来如下：

表4.表3局部

11.00	44.0	41.0	2.1	1.9	35.9	31.4	1.8	1.3
13.10	11.3	8.0	0.8	0.6	8.2	4.0	0.7	0.9
11.15	38.2	35.0	1.7	2.0	30.9	27.0	1.5	1.4
13.00	13.0	9.5	0.9	0.9	9.7	6.0	0.7	0.7

从表4可以看出，高温水与低温水从11.00到13.10的数据显示，基本上处于均匀降温的状态，共历时2小时10分。其中高温水液面的温度从 44.0°C 降到 11.3°C ，共降低 32.7°C 。底部的温度从 41.0°C 降到 8.0°C ，共降低 33.0°C 。底部温度的降低得多一些，多于液面温度的降低 0.3°C 。可以判断也基本上属于同步降温。

其中低温水液面的温度从 35.9°C 降到 8.2°C ，共降低 27.7°C 。底部的温度从 31.4°C 降到 4.0°C ，共降低 27.4°C 。是底部温度低得少一些，少于液面温度的降低 0.3°C 。也基本上可以判断属于同步降温。

4 蒸发实验是否违背热力学第二定律的探讨

4.1 蒸发过程的自发性及其是否违背热力学第二定律

蒸发过程是否是一个自发过程？所谓自发过程是指自然界自动进行的过程，有一定的方向性和限度。蒸发作为一种自发过程，它是不需要外功就能自动进行的变化过程。这种自发过程是不可逆的，意味着一旦发生，环境将会留下永久变化的痕迹。

由上可知，液相水在室内常温下的容器内中自然蒸发是一个典型的自发过程，它是物质从液态转变为气态的过程。在这个过程中，液体需要吸收热量才能使溶剂蒸发。这个过程具有以下特点：

(1) 自发过程：自发过程的特征是自发过程总是单方向趋于平衡，都具有不可逆性，具有对环境做功的能力。蒸发过程不需要外功即可自动进行。

(2) 单方向趋于平衡：蒸发过程总是朝着减少物质浓度的方向进行，即从水蒸气的高浓度区域向低浓度区域扩散，趋向于液相自身与空气环境之间水蒸气浓度的平衡态。

(3) 不可逆过程：一旦热量被吸收并进行了蒸发，无法完全恢复原始状态而不留下任何影响[14]。

一般理解的蒸发过程是一个典型的自发、不可逆过程，它通过降低内部能量来实现，因此这个过程符合热力学第二定律关于热传递和熵增的原理。

4.2 上热下冷效应实验是否违背热力学第二定律

以上是从液体与环境的角度来看蒸发过程是如

表3.玻璃杯内上热下冷的水在冰柜内开口蒸发引起上下同步降温的实验

测温时间（2024.8.29）	高温水（D80mm,H180mm,550mL）				低温水（D80mm,H180mm,550mL）			
	上液面温 度（℃）	底部温度 （℃）	上液面5分钟 降温（℃）	下液面5分钟 降温（℃）	上液面温 度（℃）	底部温度 （℃）	上液面5分钟 降温（℃）	下液面5分钟 降温（℃）
10.05	81.00	81.00	0.0	0.0	60.4	60.4	0.0	0.0
10.10	77.4	65.1	3.6	15.9	58.6	52.8	1.8	7.6
10.15(读数后加隔热垫)	72.3	55.3	5.1	9.8	55.3	45.6	3.3	7.2
10.20	67.8	52.6	4.5	2.7	53.3	42.3	2.0	3.3
10.25	63.8	53.3	4.0	-0.7	50.5	40.8	2.8	1.5
10.30	59.8	52.2	4.0	1.1	48.2	39.7	2.3	1.1
10.35	57.2	50.8	2.6	1.4	45.9	38.5	2.3	1.2
10.40	54.0	48.9	3.2	1.9	43.7	37.0	2.2	1.5
10.45	51.3	47.0	2.7	1.9	41.0	35.6	2.7	1.4
10.50	48.8	45.0	2.5	2.0	39.5	34.1	1.5	1.2
10.55	46.1	42.9	2.7	2.1	37.7	32.7	1.8	1.4
11.00	44.0	41.0	2.1	1.9	35.9	31.4	1.8	1.3
11.05	42.1	39.0	1.9	2.0	34.3	29.9	1.6	1.5
11.10	39.9	37.0	1.5	1.5	32.4	28.4	1.9	1.5
11.15	38.2	35.0	1.7	2.0	30.9	27.0	1.5	1.4
11.20	36.5	33.3	1.7	1.7	29.7	25.7	1.2	1.3
11.25	34.9	31.6	1.6	1.7	28.3	24.4	1.4	1.3
11.30	33.2	30.0	1.7	1.6	27.0	23.1	1.3	1.3
11.35	31.7	28.5	1.5	1.5	25.6	21.8	1.4	1.3
11.40	30.3	26.9	1.4	1.6	24.4	20.6	1.2	1.2
11.45	28.8	25.4	1.5	1.5	23.2	19.4	1.2	1.2
11.50	27.5	24.1	1.3	1.3	22.3	18.4	0.9	1.0
11.55	26.1	22.8	1.4	1.3	21.1	17.3	1.2	1.1
12.00	24.8	21.5	1.3	1.3	19.8	16.2	1.3	1.1
12.05	23.5	20.3	1.3	1.2	18.9	15.3	0.9	0.9
12.10	22.3	19.0	1.2	1.3	17.9	14.3	1.0	1.0
12.15	21.1	17.8	1.2	1.2	16.8	13.2	1.1	1.1
12.20	20.0	16.8	1.1	1.0	16.0	12.4	0.8	0.8
12.25	18.9	15.8	1.1	1.0	15.0	11.5	1.0	0.9
12.30	17.9	14.7	1.0	1.1	14.1	10.6	0.9	0.9
12.35	16.9	13.7	1.0	1.0	13.3	9.8	0.8	0.8
12.40	16.2	12.8	0.7	0.9	12.6	9.1	0.7	0.7
12.45	15.5	11.9	0.7	0.9	11.9	8.4	0.7	0.7
12.50	14.7	11.2	0.8	0.7	11.1	7.5	0.8	0.9
12.55	12.9	10.4	0.9	0.8	10.4	6.7	0.7	0.8
13.00	13.0	9.5	0.9	0.9	9.7	6.0	0.7	0.7
13.05	12.1	8.6	0.7	0.7	8.9	4.9	0.8	0.9
13.10	11.3	8.0	0.8	0.6	8.2	4.0	0.7	0.9
13.15	10.5	7.3	0.8	0.6	7.6	2.7	0.6	1.3
13.20	9.8	6.7	0.7	0.7	6.7	3.2	0.9	-0.5
13.25	9.1	5.9	0.7	0.8	6.3	3.1	0.4	0.1
13.30	8.4	5.3	0.7	0.6	5.8	3.0	0.5	0.1
13.35	7.6	4.9	0.8	0.4	5.0	2.9	0.8	0.1
13.40	6.7	4.6	0.9	0.3	2.4	2.7	2.6	0.2
13.45	6.1	4.6	0.6	0.0	1.5	2.4	0.9	0.3
13.50	5.3	4.8	0.8	-0.2	1.1	2.2	0.4	0.2
13.55	4.9	4.6	0.4	0.2	0.9	1.8	0.2	0.4
14.00	2.4	4.6	2.5	0.0	0.8	1.3	0.1	0.5
14.05	1.0	4.5	1.4	0.1	0.7	0.9	0.1	0.4
14.10	0.8	4.0	0.2	0.5	0.4	0.4	0.1	0.5
14.15	0.6	3.4	0.2	0.6	0.6	0.0	0.0	0.4
14.20	0.5	2.9	0.1	0.5	0.7	0.2	-0.1	-0.2
14.25	0.5	2.5	0.0	0.4	0.3	0.3	0.4	-0.1
14.30（上液面都结冰膜）	0.5	2.0	0.0	0.5	0.5	0.3	-0.2	0.0
14.35	0.3	1.2	0.2	0.8	0.6	0.4	-0.1	-0.1

此, 但是如果只是从液体本身来看, 情况可能有所不同。说蒸发过程是一个自发的过程, 这不是意味着只有液体与环境组成的系统是一个自发的过程, 而对于液体本身而言却不是一个自发的过程, 这一点是可以确定的。但是, 我们一旦从液相整体蒸发定律的角度来理解蒸发, 就会发现蒸发引起的变化不符合热力学第二定律的表述: 热量不能自发地从低温物体传到高温物体, 除非有外界的影响或帮助。

以上我们所做的在冷却环境下水的同步降温 and 上热下冷效应的实验, 看起来是互相矛盾的, 实际上并不矛盾, 而是互相补充的。应该说上热下冷效应在逻辑推论上是必然的效应, 但是在实验上未必都能够观测到, 因为这个效应可能比较微弱, 而且受到液面温差散热引起的上冷下热效应的抵消作用, 才在液体与环境存在较大温差的情况下表现出更加明显的同步降温, 而在液体与环境之间的温差较小或趋近于0的情况下表现出更加明显的上热下冷效应。

在同步降温效应的实验和上热下冷效应的实验中, 圆保温杯内上热下冷的水在冰柜内开口蒸发引起上下同步降温的实验和2米管水的蒸发引起上热下冷效应实验, 特别值得引起我们的关注。这两个实验明显出现这样的现象: 保温容器中底部低温水的热量因为内部的整体蒸发而自发传给高温水。而根据热力学第二定律, 热量不可能自发地从低温物体传到高温物体。可是我们在整体蒸发定律这里见到的明显事实是, 蒸发引起的热量传导是不以温差方向为转移的, 它的传导方向总是向上并指向蒸发出口。我们知道这里的整体蒸发无疑就是一个自发的过程, 可是这些实验明确显示热量可以从低温的底部自发传递到高温的上部。

这是否意味着在这里不适用于热力学第二定律呢? 由于这个实验中的上热下冷无疑是整体蒸发定律引起的, 这是否也意味着整体蒸发定律允许违背热力学第二定律的现象出现呢? 这是一个巨大的理论问题。

可以肯定的是, 在热力学第二定律提出的时候, 只有液面蒸发引起液面降温的想当然理论,

并没有考虑到整体蒸发定律产生作用的这个基本事实, 在这种情况下热力学第二定律的提出留下这么一个漏洞也是可以理解的事情。由此得出的结论最起码应该是, 热力学第二定律的克劳修斯表述至少是不严密的, 因为在克劳修斯提出这个表述的时候并不知道存在整体蒸发定律, 因此它不适用于整体蒸发定律是正常的。由于任何液相的蒸发都是整体蒸发, 我们是否可以进而得出结论认为, 热力学第二定律是否不适应于整体蒸发定律, 或与整体蒸发定律是相冲突的呢? 这个是可以探讨的问题。

4.3 引力场参与的整体蒸发引起的热顶效应是否违背热力学第二定律的讨论

我们还在另文中揭示了: 对流从本质上说可以归结为是液相整体蒸发产生的一种效应——热顶效应[15]。实验表明, 在热顶效应的形成过程中, 温差有自发扩大的趋势, 这个不能被归结为是由温差引起的对流的结果。与通常理解的对流源于温差而终于温度的均匀状态相反的是, 从均温开始形成的热顶效应恰恰表明, 上热下冷的温差恰恰可以是一个热力学平衡的新状态。

笔者在最新的实验中发现, 一个接近于封闭的液相系统可以持续停留于这样的热顶温差状态长达两个星期, 温差仍没有消退的迹象。这意味着在液相整体蒸发定律起作用的场合, 系统的最终状态并非一定是热平衡的等温状态, 而可以是某种热不平衡状态, 或者说是热不平衡与内部蒸发达到的某种平衡状态。这个过程在热力学上就是从无序到有序的自发过程, 是与热力学第二定律所揭示的规律相矛盾的: 在自然状态下, 热能只能从高温物体转移到低温物体, 而不能自发地反向转移。该定律也与熵的概念有关, 表明在一个封闭系统中, 熵总是趋向于增加。这是否预示着液相整体蒸发定律的发现与热力学第二定律发生了某种程度上的冲突呢?

有的人说蒸发的过程是一个非平衡态的过程, 不属于相平衡态。我们现在姑且同意这样的观点, 但是我们的实验表明, 将容器的出口完全封闭, 由于存在整体蒸发, 这样从均温开始的温差扩大的趋势也会持续到某个最大值。特别是在保温桶内的这

种实验,清楚地显示出:热量自发地从底部的较低温区域可以持续传递给顶部的高温区域,并形成温度梯度。我们现在假定在这样的上热下冷的热顶格局下,用某种针筒往底部的液相低温区域打入较高温的液相,这个液相会因为密度更小而上移,依据我们的观点这个过程也是属于整体内部蒸发的效应。但是,依据我们通常的热力学解释模型,实际上这个就是热量自发地从低温到高温的过程。

4.4 蒸发实验受到引力场影响的结果是否否定了其完全的自发性

有人认为这个从低温到高温的过程是受到了引力场影响的结果,不能认为完全是自发的。事实上引力场的影响当然是存在的,但是能不能认为完全是引力场作用的结果呢?对于现有已经在液相内部存在的水蒸气和气泡而言,如果认为其上升到液面的运动是受到引力场影响的结果,这个是事实,是有道理的。但是,问题在于,整体内部的蒸发是一个持续产生水蒸气和气泡的过程,这个过程的持续会不断增加液相内部气相的密度,因此,水蒸气和气泡上升到液面的运动过程也是一个受到扩散规律支配的结果,遵守扩散定律,即液面发生整体蒸发的原理在于液相水中的水蒸气浓度与空气中的水蒸气浓度之差形成的扩散机制[16]。所以可以设想,在不存在引力场或在微重力的环境条件下,只要存在蒸发出口,这样的蒸发依然会发生。甚至在不存在大气压的情况下,液相整体内部蒸发的速率会更快,因而其所产生的上热下冷的温差会更大。

所有这些情景都显示整体蒸发定律引起的这种热顶效应都倾向于不遵守热力学第二定律。假如我们这里的分析准确的话,那就意味着,我们至少应该修正对于热力学第二定律适用范围的理解,应该考虑到:在凡是液相整体蒸发定律起作用的地方,都有违反热力学第二定律的现象发生的可能性。

4.5 违背热力学第二定律的最大案例——海洋温度的三层垂直分布结构

海洋温度呈现从上往下从高温到低温的三层垂直分布结构:混合层、温越层、恒温层。海洋混合

层深度(h)定义为温度比表层冷 0.5°C 的深度,即 $|T(z)-T(0)| < 0.5$ 。混合层的深度一般为 $0\sim 100$ 米,或曰深度为 $20\sim 200$ 米,该层中的温度比较均匀。中间层为温跃层(Thermocline)。温越层的海水温度一般随深度而递减。海洋恒温层是指距海水表层 $300\sim 350$ 米以下的地方,那里的水层温度常年不变。海底的温度不高,一般深海的温度仅略高于 0°C ,且这是一个稳定的现象。虽然海面的温度高于海底 $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$,但是也没有证据表明海面的温度在向海底扩散。

由于陆地存在地温梯度,又称地热梯度,或称地热增温率,指的是地球不受大气温度影响的地层温度随深度增加的增长率。由此可以推知,海底陆地必有地热传递给海底水体。海底海水在吸收海底陆地不可避免的传热之后,之所以没有升温,而是保持温度稳定,必然是因为海底的热量有一个机制在向海面传导。这个机制当然就是海水的整体蒸发,即因为整体蒸发,必然存在从低温的海底海水自发地往上传导热量,传热给较高温的温越层和混合层及海面。只有当这个过程与向下的温差传热过程平衡时,海洋的垂直分层才能保持稳定。而依据热力学第二定律的克劳修斯表述,这个现象必然违背热力学第二定律的一个最大的案例——占地球表面面积达71%的海水正是受到违反热力学第二定律的整体蒸发定律控制[17]。

另外,笔者还把蒸气泡现象看作是存在“麦克斯韦妖”的最明显案例[18],也涉及整体蒸发现象可能违背热力学第二定律的问题,限于篇幅请读者参考文献,此不赘述。

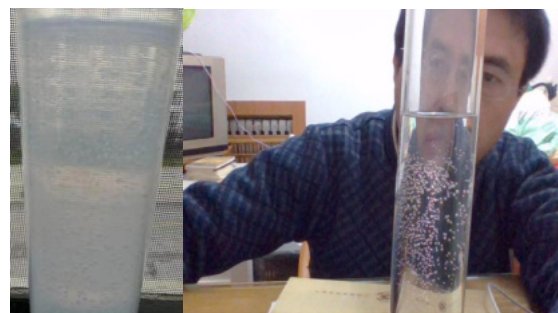


图4.整体蒸发过程生成的蒸气泡现象

4.6 非封闭系统的热量自发地从低温物体转移到高温物体是否违背热力学第二定律

以上讲到的各种实验都意味着“热量能自发地从低温物体转移到高温物体”，因此都可能违背热力学第二定律。热力学第二定律的克劳修斯表述所谓的“自发”，通常我们将其理解为：意味着在没有外部干预或热量输入的情况下，热量不能自发地从低温物体转移到高温物体。这一结论在封闭系统和孤立系统（孤立系统是特殊的封闭系统，与外界既无物质交换也无能量交换）中均成立，这个是没有问题的。但这样的理解并不能完全理解为只是适用于封闭系统和孤立系统，似乎也可以适用于非封闭系统。

所谓非封闭系统，意味着系统与外界可以交换能量和物质，就是存在输入和输出能量两种情况。在有能量输入的情况，就意味着存在外部干预。在这种情况下当然就破坏了系统演变的自发性。例如，电冰箱就是一个典型的例子。电冰箱内部的温度比外部低，但制冷系统能够不断地把冰箱内的热量传给外界的空气。这是因为在这一过程中，电冰箱消耗了电能，对制冷系统做了功。一旦切断电源，电冰箱就不能把其内部的热量传给外界的空气，相反，外界的热量会自发地传给电冰箱，使其温度逐渐升高。

对于这个电冰箱的例子，如果让电冰箱与外界之间处于隔热和隔绝能量输入的状态，那就意味着电冰箱处于封闭系统中，当然不可能出现热量自发地从低温物体转移到高温的现象。如果这是可能的，那就意味着这个电冰箱在没有通电的情况下也能够工作。

现在的问题在于，在非封闭系统存在热量输出的情况下，如果热量能够自发地从低温到高温，是否违背热力学第二定律呢？

对于非封闭系统而言，如果只存在能量的输出或净输出，而不存在能量的输入或净输入，比起封闭系统来，应该是更加不可能存在热量自发地从低温物体转移到高温的现象，因为这个现象的过程不能得到输入能量的支撑。因此，对于非封闭系统而

言，如果在只有能量输出或净输出的情况下出现了这种情况，也意味着违背了热力学第二定律。

这样一个结论也符合违背了热力学第二定律的情况。如果我们问“只有能量输出的非封闭系统，热量自发地从低温物体传到高温物体是否违背热力学第二定律”？教科书的明确回答是：“即使在一个只有能量输出的非封闭系统中，热量自发地从低温物体传到高温物体仍然违背了热力学第二定律。这是因为这样的过程会导致熵的减少，而熵增加原理指出在自然过程中，孤立系统自发地朝着热力学平衡方向（最大熵状态）演化，这一演化方向是不可逆的[19]”。

而我们在前面所讲的几个实验中，只有一个封闭系统，明确出现了热量自发地从低温部分传递到高温部分的现象，这个实验违背了热力学第二定律，这一点是可以肯定的。但是其余的实验都是属于非封闭系统，且是属于只有热量输出或净输出的非封闭系统，因此在这样的系统出现了热量自发地从低温部分传递到高温部分的现象，故它们也是属于违背热力学第二定律的实验。这个就是说，我们的实验实际上不是发现了一个或几个偶然的违背热力学第二定律的实验，而是发现了一类这样的实验，这样的实验的基本特征是它们都与液相整体蒸发定律有关。这样的物理意义就巨大了。

参考文献

- [1] 陶文铨编著.传热学[M].北京: 高等教育出版社2019年第5版: 3.
- [2] 江正杰,王全杰.液态水中含有气态水的实验验证[J].大学物理实验2017,(4):16-22.DOI: 10.14139/j.cnki.cn22-1228.2017.04.004.
- [3] 江正杰.基于液相水内部存在空气和水蒸气气相空间的假定定量解释水的反常膨胀现象[J].环球科学与工程.2025(7): 1-8.
- [4] 江正杰,王全杰.论气液相溶态与气液相混态的区分及其验证实验设计[J].物理化学进展.2017(2):26-36. DOI: 10.12677/JAPC.2017.61004
- [5] 江正杰,王全杰.液态水中含有气态水的实验验证[J].大学物理实验2017,(4):16-22.DOI: 10.14139/j.cnki.cn22-

- 1228.2017.04.004
- [6] 朱韵之,冯跃春,江正杰,吴永萍.同蒸发液面下液体深度与蒸发速率相关性的实验研究[J].物理科学与技术研究.2025, 5(1):1-11.DOI: 10.12208/j.pstr.20250001
- [7] 江正杰.基于液相整体蒸发定律解释水的蒸发引起的上下同步降温效应实验和上热下冷效应实验[J].物理科学与技术研究.2025,5(2).
- [8] 江正杰.从非相平衡下的蒸发打破热平衡的实验预期相平衡下的蒸发打破热力学平衡的实验[J].山西科技报.2023,1,15.DOI: 10.28712/n.cnki.nshxk.2023.000106
- [9] 江正杰.基于液相整体蒸发定律解释水的蒸发引起的上下同步降温效应实验和上热下冷效应实验[J].物理科学与技术研究.2025,5(2).
- [10] 江正杰,朱韵之,冯跃春.基于液相整体蒸发定律重新解释液相内部的冷热对流现象——兼谈蒸发浮力现象[J].物理科学与技术研究.2025,5(2).
- [11] 江正杰.从非相平衡下的蒸发打破热平衡的实验预期相平衡下的蒸发打破热力学平衡的实验[J].山西科技报.2023,1,15. DOI: 10.28712/n.cnki.nshxk.2023.000106
- [12] [美]丹尼尔·V.施罗德 (Daniel V.Schroeder) 著,闫明旗孙克斌译.热物理学导论[M].机械工业出版社2022年版:84.
- [13] 江正杰,朱韵之,冯跃春.基于液相整体蒸发定律重新解释液相内部的冷热对流现象——兼谈蒸发浮力现象[J].物理科学与技术研究.2025,5(2).
- [14] 江正杰.基于液相整体蒸发定律解释水的蒸发引起的上下同步降温效应实验和上热下冷效应实验[J].物理科学与技术研究. 2025,5(2).
- [15] 丹尼尔·V.施罗德 (Daniel V.Schroeder) 著,闫明旗孙克斌译.热物理学导论[M].机械工业出版社2022:123.
- [16] 江正杰.基于液相整体蒸发定律重新解释液相内部的冷热对流现象[J].物理科学与技术研究. 2025,5(2).
- [17] 江正杰.基于液相水内部存在空气和水蒸气气相空间的假定定量解释水的反常膨胀现象[J].环球科学与工程. 2025,2(6).
- [18] 江正杰.基于液相整体蒸发定律解释海洋垂直三层温度梯度违背热力学第二定律[J].物理科学与技术研究. 2025,5(2).
- [19] 江正杰.论蒸发过程产生的蒸汽泡现象是存在“麦克斯韦妖”的一个明显案例[J].科技风. 2023(05): 71-75. DOI: 10.19392/j.cnki.1671-7341.202305024
- [20] 丹尼尔·V.施罗德 (Daniel V.Schroeder) 著,闫明旗孙克斌译.热物理学导论[M].机械工业出版社2022年版:84.

