

# 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

江正杰

人文与传播学院，山东工商学院，山东烟台

**摘要:**目前对于水的反常膨胀现象只有定性的解释，本文提供定量的解释。依据液相分子的单元结构理论和液相整体蒸发定律，蒸发的原理在于液相水中的饱和水蒸气浓度与空气中的水蒸气浓度之差形成的扩散机制。据此可以假定：液相内部的水蒸气浓度与同样体积的饱和空气的含湿量相等。液相内部气相空间是空气溶解度与水蒸气气相空间之和。由此可以定量计算蒸气泡的水蒸气与空气的成分比。进而可以从纯液相水的密度基本不变的假定出发，得到 $1\text{m}^3$ 水密度的新计算公式： $\rho = (1 - V_{\text{q,p}}) \rho_0 + V_{\text{s}} \rho_{\text{s}} + V_{\text{k}} \rho_{\text{k}}$ ，并对水的反常膨胀现象进行定性和定量一致的解释。计算显示：水的反常膨胀现象产生的原因，就是水中的空气和水蒸气含量在随着温度变化过程中表现出来的必然现象，因此不属于反常现象。由此解释得到一个预期：假如让液相水处于隔绝空气的状态，则其升温过程将不会发生反常膨胀现象。这个预期如果得到实验的验证，将是对整体蒸发定律和液相水微观气液混合结构的有力证明。

**关键词:**液相整体蒸发定律；水的反常膨胀现象；液相内部的气相空间；水蒸气气相空间；空气溶解度

---

## Explanation of Abnormal Expansion of Water Based on the Assumption That Liquid Water Exists in the Gas Phase Space inside Air and Water Vapor

Zhengjie Jiang

School of Humanities and communication, Shandong Tecknology and Business University, Yantai, Shandong

**Abstract:** Currently, there is only a qualitative explanation for water's anomalous expansion. This paper offers a quantitative interpretation. Based on the unit structure theory of liquid-phase molecules and the overall evaporation law of the liquid phase, evaporation results from the diffusion mechanism caused by the difference between the saturated water vapor concentration in liquid water and that in air. Consequently, it can be assumed that the water vapor concentration inside the liquid phase is equal to the moisture content of saturated air with the same volume. The gaseous space within the liquid phase is the sum of air solubility and water vapor space. This allows for the quantitative calculation of the ratio of water vapor to air components in vapor bubbles. Furthermore, assuming the density of pure liquid water remains essentially constant, a new formula for calculating the density of 1 cubic meter

---

\* 作者简介：江正杰（1968-），山东工商学院人文与传播学院副教授，中国农业大学工学学士，湘潭大学哲学硕士。研究方向：古典文化、自然哲学、基础物理等。

of water is derived:  $\rho = (1 - V_{gp}) \rho_0 + V_s \rho_s + V_k \rho_k$ . This enables a consistent qualitative and quantitative explanation of water's anomalous expansion. Calculations indicate that this so-called anomalous expansion is actually an inevitable phenomenon caused by changes in air and water vapor content within water, thus it is not truly anomalous. An expectation arising from this explanation is that if liquid water is isolated from air, it will not exhibit anomalous expansion during heating. If experiments confirm this expectation, it will strongly support the overall evaporation law and the microstructure of gas-liquid mixtures in liquid water.

**Keywords:** The law of integral evaporation of liquid phase; Abnormal expansion of water; Gas phase space inside the liquid phase; Vapor space; Air solubility

## 1 研究背景

### 1.1 水的反常膨胀现象

水的反常膨胀通常被看作是一种特殊的物理现象，指的是在一定温度范围内，水的行为与大多数物质不同。通常情况下，水与一般物质一样会随着温度的升高而膨胀，随着温度的降低而收缩，即表现出热胀冷缩的特性。然而，水在0℃到4℃这个温度区间内却表现出相反的特性，即水的体积随着温度的升高而减小，密度增加；而在4℃以上的温度区间，则表现出常规的热胀冷缩行为。这种现象对于生物的历史保存具有重大的意义[1]。

曹则贤列出了水的22种反常性质，并将水的反常膨胀放在首位，之后他说：“水有这么多独特的性质，这些性质反常是水科学研究的主题之一。非常令人沮丧的是，我们对水之反常性质的定量理解远远不足，对有些问题可能连定性的理解都未能达成一致”[2]。

水的反常膨胀性质在孟胜和王恩哥的专著《水基础科学理论与实验》[3]中未加以任何讨论。目前关于水的反常膨胀现象问题的有价值的文献寥寥无几，这种状况大约与近年来国内和国际对于这个问题的研究几乎没有任何进展有关，或是物理学界大部分学者可能倾向于认为这个问题已有共识有关。实际上正如曹则贤所说，这个问题连定性的理解都缺乏共识，更不用说定量的解释了。

### 1.2 水的反常膨胀现象的定性解释

关于水的反常膨胀现象的定性解释问题，简

单讲与水分子之间存在的氢键有关，即水的反常膨胀现象与水在不同状态下的结构有关。在低温条件下，水分子之间的氢键形成了稳定的结构，导致水分子的排列较为紧密，从而在4℃时达到最大密度。随着温度的升高，水分子的热运动增强，氢键断裂，水分子间的距离增大，导致密度减小。对于水的反常膨胀现象更加具体的解释，存在以下三种理论：

(1) 晶体结构论。在冰的晶体结构中，水分子以特定的方向排列在晶体点阵内，形成较大的空间结构。每个水分子都被另外四个分子所包围，这四个水分子形成一个四面体（三角形锥体），水分子间相互作用力的性质使得在冰的晶体中水分子的排列一定是这种形式。这种排列方式使得水分子之间间距比较大，分子结构显得比较松散，因此体积较大。根据推算，在接近0℃时的液相水中约包含着0.60%的这种微晶体，当温度逐渐升高时，这种微晶体逐渐被破坏。因为这种微晶体具有象冰一样的晶体结构，它的体积比同质量水的体积大，所以这种微晶体逐渐地被破坏，它的体积就逐渐变小，因而密度逐渐变大。反过来说，它的温度从4℃降到0℃时，这种微晶体逐渐增加，体积逐渐变大，密度逐渐缩小，故出现反常膨胀。但水的温度高于4℃时，水分子的热运动使得分子间的距离增加，体积变大，密度变小，所以说水在4℃时的密度最大[4]。

(2) 极性分子论。水是由很多不断运动着的

水分子组成的。极性分子是指分子内部正负电荷分布是不均匀和不对称的，形成永久偶极矩的分子，即偶极子。对于反常膨胀现象，可能的解释是，当温度降低到4℃时，水分子的动能降低到不足以频繁打破氢键，因此氢键的存在时间变长，开始形成更稳定的结构。当温度进一步降低到冰点时，水分子排列成规则的晶体结构，这种结构中的分子间距比液态水更大，因此体积膨胀，密度降低。当温度降低到4℃以下时，水分子的热运动减弱，氢键的作用变得更加显著。水分子开始形成更加有序的结构，比如类似于冰的六方晶格结构。这种有序结构需要水分子之间保持一定的距离，导致体积增大，密度减小。在水温逐渐升高到4℃以上时，水分子的动能大了，运动速度加快了，吸引在一道的两个分子渐渐拆开为单个分子，运动的范围也扩大了，这时候水的密度也渐渐变小了[5]。

(3) 缔合分子论。这种解释理论将水的反常膨胀现象的原因归结为是由水分子间的氢键和缔合水分子的特殊结构所引起的。氢键是一种特殊的化学键，它使得水分子在低温下能够形成独特的结构。在低温下，水分子之间通过氢键形成缔合分子，如双分子缔合水分子(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>和三分子缔合水分子(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>。这些缔合分子的结构相对“松散”，分子间距较大，导致水的密度较小。当温度从0℃升高到4℃时，水分子的热运动逐渐增强，较大的缔合分子逐渐瓦解，形成较小的缔合分子或单个水分子。这些较小的缔合分子或单个水分子可以更紧密地排列，使得水的密度增加。当温度超过4℃时，水分子的热运动进一步增强，分子间距增大，密度逐渐减小[6]。

另一种缔合分子论的解释认为，是因为水分子缔合形成缔合水分子，水中的双分子缔合水分子比例最大，从而导致水分子之间的间距最小，缔合后分子间距变大，导致密度增加，到4℃时密度达到最大[7]。

尽管已经提出了以上多种理论来解释水的反常膨胀现象，但它们都属于是定性的解释，且目前这些定性的解释还没有形成共识。因此不能说这三种解释中哪一种更接近真相的。所以可以说关于水

的反常膨胀现象，至今为止依然是一个未解之谜。现代科学研究仍在深入探索水分子的具体结构及其相互作用力，以期找到更准确的解释方法。

### 1.3 水的密度随温度变化规律的经验公式

在物理教科书中，水的密度随温度变化的规律可以通过以下公式来描述[8]：

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta (T - T_0)]$$

在这个公式中： $\rho$ 表示水在特定温度T下的密度； $\rho_0$ 表示水在参考温度 $T_0$ 下的密度；T是当前的水温； $T_0$ 是参考温度，通常是0摄氏度； $\beta$ 是水的体积膨胀系数，表示单位温度变化时水的体积变化比例。

根据这个公式，当水的温度T增加时， $\beta (T - T_0)$ 的值会变大，从而导致 $\rho$ 的值减小，即水的密度降低。反之，当水的温度T降低时， $\beta (T - T_0)$ 的值会变小，从而导致 $\rho$ 的值增大，即水的密度增加。

需要注意的是，水的体积膨胀系数 $\beta$ 并不是恒定不变的，它会随着温度的变化而变化。0℃时水的密度为0.999840g/cm<sup>3</sup>。在常温下，水的体积膨胀系数约为0.00021/℃。如果仅根据这个数值计算得100℃时水的密度为0.978843，与实测值0.953976g/cm<sup>3</sup>差距很大。事实上，根据水的体积膨胀系数表，从0℃到100℃，水的体膨胀系数从最小的0.00013/℃变为0.04342/℃，增加了334倍（见表1）。

根据上述公式，除了4℃附近的水的反常膨胀现象外，可以比较准确地计算出不同温度下水的密度变化，进而可以根据质量和体积计算水的密度。这个公式不能处理以上讲的水的反常膨胀现象：水在0℃到4℃之间的温度范围内，水的密度随着温度的升高而增加，而在4℃以上则随着温度的升高而减小。以上水的体积膨胀系数表实际上将水的这个反常膨胀现象忽略过去了。

可见这个公式仅仅是经验的公式，是根据体积膨胀的系数和密度变化曲线模拟出来的，因此有很大的局限性。其局限性不仅表现不能解释4℃前后的反常现象，还在于其事先假定了水的体积膨胀系数 $\beta$ 。可是我们知道，水的密度变化的基本表现就

表1. 水的膨胀系数随温度变化表

水温 (°C)	膨胀系数	水温 (°C)	膨胀系数	水温 (°C)	膨胀系数
0	0.00013	40	0.00782	75	0.02575
10	0.00025	45	0.00984	80	0.02898
15	0.00085	50	0.01207	85	0.03236
20	0.00180	55	0.01447	90	0.03590
25	0.00289	60	0.01704	95	0.03958
30	0.00425	65	0.01979	100	0.04342
35	0.00582	70	0.02269		

是体积膨胀，有了体积膨胀，就有密度的降低，这里需要解释的恰恰就是体积膨胀的原因，而不是密度变化。我们只有从解释体积膨胀的原因出发找到计算密度变化的新公式，才算是找到了密度变化的真正原因。

笔者认为，水的密度变化的真正原因不是液相的体积膨胀造成的，而是水里的气体——空气和水蒸气的总和随着温度的上升而不断增加，进而导致水的体积不断膨胀。其中空气含量的变化就表现为空气在水中溶解度的变化。此外我们还假定液相水中的水蒸气含量是与在一定温度下同体积饱和空气的水蒸气含量相同。从这样一个假定出发，我们可以用新的公式来描述水随着温度的变化而发生的水中的空气和水蒸气的含量变化过程，并进行定量的计算，从而揭示出所谓的水的反常膨胀现象其实完全不是反常的，4°C前后的密度变化其实可以用同一个反映水的密度变化的新公式加以描述。

## 2 基于整体蒸发定律对于水随温度升高而膨胀规律的理解

### 2.1 整体蒸发定律所揭示的蒸发过程

在本文之前的研究成果中，笔者已经阐明了如下观点：

笔者针对液面蒸发理论提出了不同的观点——整体蒸发定律[9]，整体蒸发定律将水的蒸发不仅理解为是液面的（高动能气态）水分子逸出水面的过程，更主要是液相整体发生相变蒸发产生的内部水蒸气上升到液面并逸出的过程。

液相整体蒸发定律建立在气液相混态（与气液相溶态相区分）的基础上。气体溶质溶于水所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、水合反应或离解和缔合现象后得到的气态与液态相混态，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”，相混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[5]。根据液相整体蒸发定律，如同空气溶于水还是气相的空气一样，水蒸气溶于水，在大多数水蒸气分子已经变成液相水分子的前提下，还有部分水蒸气在水中仍然以气相存在，因此蒸发首先是液相内部的液相水分子相变为内部的气相水蒸气分子的过程，然后才发生水蒸气上升和逸出液面的过程。

可以验证这个定律的三类验证实验包括：（1）同液面面积下水量与蒸发速度（蒸发量）相关性实验[10,11]；（2）冷却条件下保温杯内从上下均温开始和从上热下冷开始的蒸发引起的同步降温效应实验[12]；（3）常温条件下或低温差下保温杯内，从上下均温开始的蒸发引起的上热下冷效应实验[13]。

### 2.2 液面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

对于蒸发过程会生成大量气泡的现象，通常会认为这个气泡是空气泡。但是依据整体蒸发定律，这样的气泡主要是以整体内部蒸发为动力的产物。一般蒸发过程是一个降温过程，空气的溶解度随着

温度的降低而增大，因此不存在发生空气析出形成空气气泡现象的动力机制。

而根据液相的一般结构就是液相分子的单元结构，亦即是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[14]可知，液相内部必然存在充满气相分子的气相空间。单纯用饱和和水蒸气压理论来论证蒸发过程产生的气泡内部的成分不可能是水蒸气，而是处于饱和蒸气压状态的空气和水蒸气的混合气体，这样的解释方式不一定是正确的，因为它没有考虑到蒸发过程中所发生的水蒸气浓度的扩散过程所引起的浓度变化。我们通常说的饱和蒸气压状态不是在液相内部测定的，而是在远离液面以上的大气中测定的。大气中的水蒸气是作为从液面开始的蒸发过程的结果出现的状态，在这个蒸发过程的开始——液面，其水蒸气的浓度当然要高于作为扩散结果的末端的浓度。进一步可以说，作为水蒸气扩散开始阶段之前出现的液相水内部的蒸气泡，其中的水蒸气浓度很有可能要高于处于饱和蒸气压状态的水蒸气浓度，甚至也要高于液面的水蒸气浓度。

因此可以得出结论：液面蒸发或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。因此，在一定的环境温度下，液相内部的整体水蒸气密度的下限与空气的饱和湿度至少应该相等。这个假设与道尔顿蒸发速率定律是一致的。

### 2.3 从道尔顿蒸发速率定律看整体蒸发的过程

1802年道尔顿通过实验提出了反映蒸发液面的蒸发速率与影响蒸发诸因素的关系式为：

$$W = \frac{C(E-e)}{p}$$

式中的W为水面蒸发速率；(E-e)为空气的水蒸气气压差，其中E为水面温度下的饱和水气压，e为水面上空气的实际水气压；P为气压；C为与风速有关的比例系数。

道尔顿没有说明其蒸发速率公式在适用于任何蒸气压之下的空气环境的时候，其式中的E作为水面温度下的饱和水蒸气压所对应的物理事实是什

么，似乎只是意味着水面处于饱和水气压的状态。笔者认为E实际上也可以认为反映了整个水体都事实上存在饱和蒸气压的状态。这个也是我们的湿度计将液面以下的水的湿度设定为100%所反映出来的物理事实或原因。

一般液相内部的气相空间与液相外部的空气的主要区别在于：前者总是处于一定温度下的饱和水蒸气压状态，由空气和水蒸气组成的这样才能形成对于液相外部的处于非饱和状态的空气空间的蒸发扩散，也就是说，从外部蒸发来看，蒸发的原理是：从饱和的液相内部的气相空间的高浓度水蒸气压向液相外部的低浓度水蒸气扩散的过程。在两方的浓度达到平衡和相等后就停止扩散，或双向的扩散达到平衡。

也可以说，液相内部的气相空间与其外部的气相空间是连通的，故存在浓度扩散关系。因此作为相变过程的蒸发不仅是在液面发生的液相空间向空气空间的相变，也是在液相内部发生的液相向液相内部的气相空间的相变，这个就是液相整体蒸发定律的基本物理图像。

### 2.4 液相水内部总的气相空间中水蒸气占据的气相空间与空气占据的气相空间之比的计算

从水中含有气相的水蒸气和气相的空气出发可知，水中的空气溶解度随温度的变化规律不可以仅从空气分子运动论的角度加以完全的解释，还应该从蒸发产生的水蒸气气相空间的生成来解释。

我们从空气在水中的溶解度表看到，在温度从0℃升高到30℃时，空气的溶解度从29.18(L)减小到15.04(L)，即缩小了近一半：48.5%。但是，因为这样的温度变化引起的分子速度的变化而导致的体积增大是可以很容易估算的，因为我们可以将液相水中的气相空间看作构成为一个连通的体。

根据理想气体状态方程或克拉伯龙方程：

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

当 $P_1=P_2$ ， $T_1=273$ ， $T_2=273+30$ 的情况下， $V_2/V_1=T_2/T_1=303/273=1.11$ 倍。这是一个远小于2的值。即因为水的温度升高而导致水中溶解的空气气体发

生膨胀而排出液面外的空气，进而导致溶解度下降的幅度值，大约只有11%，还有约37.5%的空气溶解度的下降不能得到解释。

这个计算结果说明，空气在水中的溶解度随温度的变化不可以从空气分子运动论的角度加以解释。也就是说，在温度升高的情况下，根据空气溶解度计算得到的液相水中的空气气相空间的下降幅度，超过了根据理想气体状态方程计算得到的初始空气气相空间的下降幅度。那么这更多的空气气相空间被什么占据了？可以设想是被因为温度升高而生成的更多水蒸气的气相空间所占据，由它不仅生成新的水蒸气气相空间，而且将原本液相水内部由空气占据的气相空间中的部分空气排除出去，其结果就是造成了空气溶解度的超幅度下降。

气泡的产生即是空间中的液相水排开后剩余下空气和水蒸气的气相空间的过程。由此可以定量计算蒸气泡的水蒸气与空气之间的成分比。

计算结果显示：

0℃时1m<sup>3</sup>液相水内部总的气相空间中水蒸气占据的气相空间与空气占据的气相空间之比为5.99 (L) : 29.18 (L) = 0.205。

30℃时1m<sup>3</sup>液相水内部总的气相空间中水蒸气占据的气相空间与空气占据的气相空间之比为41.606 (L) : 15.04 (L) = 2.766。

即0℃时1m<sup>3</sup>液相水内部总的气相空间中含有的空气多于水蒸气。30℃时1m<sup>3</sup>液相水内部总的气相空间中含有的水蒸气多于空气。经过对于从0℃到30℃气相空间的变化计算，与空气溶解度的变化吻合得很好，误差在5%以内[15]。这个计算结果是对液相整体蒸发定律和气相空间理论的有力支撑。

## 2.5 关于水随温度升高而膨胀的规律的基本假定

如前所述可知，水的密度随着温度的升高而变小的规律主要与液相水内部的气相空间变化有关，而不是全部液相空间发生的密度变化。由此可以进一步设想，液相水内部的纯液相分子组成的空间密度可能不会随着温度的变化而变化，或者变化不大，密度变化或主要是由随着温度升高而新拓展的纯气相空间变大，从而导致整体密度变小的结果。

而液相内部的总气相空间的计算是等同于同温度下饱和空气的水蒸气分压下的水蒸气所占据的气相空间加上空气溶解度所占据的空间。

我们进而可以假定，正如在计算气相空间体积的时候，这些气相体积不是纯由排挤液相空间的结果，而是在液相的间隙空间存在。因此我们在计算液相空间的时候也不能用总的体积减去气相空间，而是存在一个气相空间的缩减系数 $p$ ，即计算纯液相空间实际上要比总体积减去气相空间的体积要大。在我们求出这个系数后再将其推广用于其它温度的密度计算看看是否符合。

由于液相水内部的空气和水蒸气是弥散于整体液相空间的，因此液相空间与气相空间似乎是重合的，但是，我们还是可以区分液相空间与气相空间，气相空间 ( $V_q$ ) 就是纯气相空气和纯气相水蒸气占有的空间之和  $V_q = V_s + V_k$ ，而纯液相水分子占有的空间就是纯液相空间 ( $V_y$ )。但是因为气相空间可以在液相空间的间隙存在，所以纯气相空间和纯液相空间之和 ( $V_s + V_k$ ) 并非就是整体空间 ( $V_z$ )，而是要大于整体空间 ( $V_z$ )。即存在一个重叠系数 $p$ ，使得对于1 (m<sup>3</sup>) 的整体液相空间而言总有：

$$V_y = 1 - pV_q$$

假定整体密度为  $\rho$ ，纯液相水的密度为  $\rho_0$ 。我们看到的水的反常膨胀现象是整体密度  $\rho$  的变化，其公式可以写为：

$$\rho = (1 - V_q p) \rho_0 + V_s \rho_s + V_k \rho_k$$

假定纯液相水的密度  $\rho_0$  是一个不变的量，或是一个变化极为微小的量，这里或存在水的极大密度值。

以0℃时为例：干空气密度是1.293kg/m<sup>3</sup>，饱和水蒸气的分压力是0.610kPa，饱和空气密度是1.285kg/m<sup>3</sup>，饱和空气含湿量是3.78g/(kg干空气)或4.845g/m<sup>3</sup>。则0℃时假定将空气分子都置换为水蒸气分子，则纯水蒸气的密度是：1.293 ÷ 1.6 = 0.808807kg/m<sup>3</sup> = 808.807g/m<sup>3</sup>。

又根据0℃时饱和空气含湿量为4.845g/m<sup>3</sup>，其对应的气相空间 = 4.845 ÷ 808.807 = 0.005995m<sup>3</sup> = 5.9903 (L)。0℃时空气的溶解度是29.18L/m<sup>3</sup>。则1m<sup>3</sup>液相水中的总气相空间 = 5.9903 + 29.18 = 35.1703 (L)。根据已知的水的密度表，常压下0℃时水的密度为0.999840g/cm<sup>3</sup>。

计算结果显示： $0^{\circ}\text{C}$ 时 $1\text{m}^3$ 液相水内部总的气相空间中水蒸气占据的气相空间与空气占据的气相空间之比为 $5.99(\text{L}) : 29.18(\text{L}) = 0.2053$ 。 $30^{\circ}\text{C}$ 时 $1\text{m}^3$ 液相水内部总的气相空间中水蒸气占据的气相空间与空气占据的气相空间之比为 $41.606(\text{L}) : 15.04(\text{L}) = 2.766$ 。即 $0^{\circ}\text{C}$ 时 $1\text{m}^3$ 液相水内部总的气相空间中含有的空气多于水蒸气。 $30^{\circ}\text{C}$ 时 $1\text{m}^3$ 液相水内部总的气相空间中含有的水蒸气多于空气。这个计算结果是对液相整体蒸发定律和气相空间理论的有力支撑。

## 2.6 关于水的反常膨胀现象新的定性解释

根据以上对于整体蒸发定律及其基本假定的简介，我们就可以对水的反常膨胀现象进行定性的解释。显然这个现象与水中含有的空气和水蒸气随着温度变化的规律有关。根据以上的假定，空气和水蒸气随着温度变化的规律是相反的，空气在水中的溶解度随着温度的升高而递减，但是，随着温度的升高空气的饱和蒸气压是递增的。根据水中含有水蒸气的量就是空气处于饱和蒸气压状态下的含湿量，可以想象，水的反常膨胀现象就是液相水中空气和水蒸气的含量曲线变化交织影响的结果。在液相水的温度开始升高的最初阶段的表现就是所谓的反常膨胀现象。

可见这里没有任何反常，就是同样的变化规律在最初阶段（ $0^{\circ}\text{C}$ 到 $4^{\circ}\text{C}$ 之间）的表现。从 $0^{\circ}\text{C}$ 开始升温，液相水中的水蒸气随着温度升高而增加的量是从最小量（ $0^{\circ}\text{C}$ 时 $1\text{m}^3$ 水含有 $5.99$ 升水蒸气）开始的。而空气溶解度是从最大的量（ $0^{\circ}\text{C}$ 时 $1\text{m}^3$ 水含有 $29.18$ 升空气）开始减少，因为最初的量是最大，所以随着温度升高同样的 $1^{\circ}\text{C}$ ，其减小的量要大于水蒸气因为升温 $1^{\circ}\text{C}$ 而增加的量。所以在从 $0^{\circ}\text{C}$ 开始升温的最初阶段，液相水内部的气相空间总量是减少的，所以表现出来是体积的收缩和密度的增大。

但是这样的变化阶段是有限的，随着温度进一步升温，体积减小的趋势会减缓，因为随着温度的升高，水蒸气气相空间在增大。因此在这两个变量的交织变化过程中，必然存在一个总的气相空间相对变化不大的阶段，即空气溶解度的减量被水蒸气

空间的增量抵消或基本抵消的阶段。

但是在这个阶段，其内部的空气和水蒸气的含量比也是变化的。因为空气和水蒸气的平均分子量差别很大，空气的平均分子量是水分子分子量的 $1.6$ 倍。所以空气和水蒸气的含量比的变化也会影响到水的整体密度的变化，这导致了液相水内部的气相空间整体的量的变化与密度变化并非是同步的。经过估算可以知道，由于空气更重，而最初的空气溶解度最大，故可知，密度最大的点或要比气相空间的低点提前出现。这样的定性预期可以从下面的定量计算中得到验证。

## 3 关于水的反常膨胀现象的定量解释

将以上定性解释定量化，就可以得到关于水的反常膨胀现象的定量解释。

定量化解释的关键就是要计算液相水内部水蒸气的气相空间。虽然这个空间是与空气的溶解度共享的混合物空间，但是从量上我们可以将这两个气相空间分开：假定这两个空间分别由纯干空气和水蒸气占据，由空气占据的空间称为空气气相空间，其数量就是不同温度下的空气溶解度；由水蒸气占据的空间称为水蒸气气相空间，其数量由相同体积的空气含湿量化为由纯水蒸气占据的空间数值。水蒸气气相空间在随着温度升高的过程中，是由液相水的内部整体蒸发产生的，是由纯水蒸气构成的。

假定在常压下一个单位空间充满纯水蒸气的时候，其密度的计算问题是一个最基本的问题，这个问题在这里之所以成为一个问题，原因不在于它真的存在什么样的困难，只是因为我们有了空气可能处于饱和水蒸气压状态的概念，就不言而喻地认为这样的纯水蒸气状态是不可能存在的，所以在一般的数据表中就查不到这个数值，似乎这个数值也没有什么用。现在我们假定存在这样的纯水蒸气状态，于是就可以根据空气的平均分子量与水蒸气的分子量之比值约为 $1.6$ ，由纯粹充满干空气时候的密度除以 $1.6$ 而得到纯水蒸气状态的密度。然后再根据饱和空气的含湿量除以这里得到的纯水蒸气的密度值，就得到在任何温度下的水蒸气气相空间的值。进而就得到在温度升高 $1^{\circ}\text{C}$ 的情况下的气相空间的

变化值。于是我们就得到了1 (m<sup>3</sup>) 水在升温过程中空气减小量和水蒸气增加量的变化如下：

从0℃到1℃，空气减小量是29.18-28.435=0.745升，水蒸气增加量是6.44-5.99=0.45升，总气相空间的变化值-0.295升。

从1℃到2℃，空气减小量是28.435-27.69=0.745升，水蒸气增加量是6.927-6.44=0.485升，总气相空间的变化值-0.26升。

从2℃到3℃，空气减小量是27.69-27.005=0.685升，水蒸气增加量是7.4295-6.927=0.5025升，总气相空间的变化值-0.1825升。

从3℃到4℃，空气减小量是27.005-26.32=0.685升，水蒸气增加量是7.9694-7.4295=0.5399升，总气相空间的变化值-0.1451升。

从4℃到5℃，空气减小量是26.32-25.69=0.63升，水蒸气增加量是8.5509-7.9694=0.5815升，总气相空间的变化值-0.0485升。

从5℃到6℃，空气减小量是25.69-25.06=0.63升，水蒸气增加量是9.16854-8.5509=0.61764升，总气相空间的变化值-0.01236升。

从6℃到7℃，空气减小量是25.06-24.48=0.58升，水蒸气增加量是9.81883-9.16854=0.6503升，总气相空间的变化值+0.0703升。

从7℃到8℃，空气减小量是24.48-23.90=0.58升，水蒸气增加量是10.51723-9.81883=0.6984升。总气相空间的变化值+0.1184升。

以上空气气相空间的减小量和水蒸气气相空间的增加量的数据清楚显示，液相水在最初的升温阶段，每升高一度，其内部含有的总气相空间有一个先降后升的过程，可以将这个过程分为三个阶段：

一是气相空间的体积收缩的阶段（从1℃到4℃），在这个阶段空气溶解度的减小量大于水蒸气气相空间的增加量比较大。

二是气相空间的体积收缩或膨胀变化缓慢的阶段（从4℃到7℃），在这个阶段空气溶解度的减小量与水蒸气气相空间的增加量相差不多。

三是气相空间的体积开始明显膨胀的阶段（从7℃以后），在这个阶段空气溶解度的减小量开始明显小于水蒸气气相空间的增加量，故水在整体上

明显表现出膨胀。

特别值得注意的是，在第二阶段（从4℃到7℃），虽然气相空间的体积从收缩到膨胀变化缓慢，但是这个现象只是整体上的，实际在这个阶段空气与水蒸气也在持续进行着的此降彼升的变化，空气分子的数量密度在下降，水蒸气分子的数量密度在上升。由于空气分子量是水蒸气的1.6倍，所以这个阶段也是属于液相水的整体密度在缓慢上升和缓慢下降的阶段，只不过上升和下降的速度比较缓慢而已。

到了第三阶段，液相水的整体密度的下降速度才开始逐渐加大，并一直得到持续，这一点可以从水的膨胀系数表很明显地看出来。

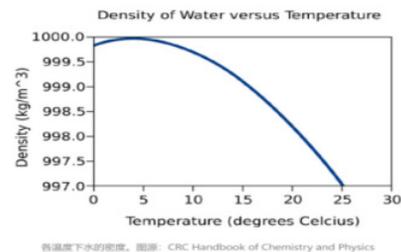


图1.水的膨胀系数曲线

从图1中明显看出来，水的膨胀系数以5℃为间隔，呈现明显的加速升高的趋势，这个趋势与饱和蒸气压的变化曲线是完全一致的。这一点也完全验证了我们的假定：液相水中存在饱和的水蒸气密度。

由此可见，我们在解释水的反常膨胀现象的时候，实际上也解释了水的膨胀系数曲线的原因，且是用一个统一的规律来解释，在这里根本不存在什么“反常”的问题。

## 4 从液相水随温度升高而膨胀规律得到的新密度公式计算水的密度变化

### 4.1 得到水随温度升高而膨胀规律的新密度公式

通过以上的解释我们可以肯定，液相整体空间的膨胀与液相内部的气相空间变化是相关的，但是要真正完成水的反常膨胀现象的解释，还需要进一步计算水的密度变化。根据以上的理论，我们很容易可以得到关于液相水的新的密度变化计算公式。

根据我们的以上假定，密度的变化主要是由于

气相空间的变化造成的，而对于纯液相空间而言，可以假定其密度（ $\rho_0$ ）是基本不变的，或其体积基本不会随着温度的升高而发生膨胀，或者膨胀的系数很小，至少在0℃到低温区域我们可以假设其是基本不变的。

假定液相内部的水蒸气所占据的气相空间为 $V_s$ ，空气溶解度所占据的气相空间为 $V_k$ ，总的气相空间为 $V_z$ 。纯液相水分子空间的密度不变为 $\rho_0$ 。总的液相整体密度为 $\rho_z$ ，或为 $\rho$ 。

对于液相内部的气相空间而言，纯气相空间加上纯液相空间不等于整体空间，因为气相空间可以在液相空间的间隙存在。但是，我们又可以肯定液相整体空间显示出来的膨胀与液相内部的气相空间的膨胀有关，于是我们可以假设一个液相整体空间内部的纯液相空间（ $V_y$ ）与纯气相空间之间存在一个重叠的系数 $p$ ，即总气相空间（ $V_q$ ）中只有 $pV_q$ 引起了整体液相空间的膨胀。其中总气相空间为纯的空气和纯水蒸气占据的空间之和，即 $V_q = V_s + V_k$ 。

这样，对于体积为1（ $m^3$ ）的整体液相水而言，可以写出水的整体密度（ $\rho$ ）计算公式为：

$$\rho = V_y \rho_0 + V_s \rho_s + V_k \rho_k$$

$$V_y = 1 - pV_q$$

$$\text{即 } \rho = (1 - pV_q) \rho_0 + V_s \rho_s + V_k \rho_k$$

为了算出 $p$ 和 $\rho_0$ ，我们可以用两个温度下的已知密度带入求得。笔者尝试计算的结果是，从0℃和50℃两种情况下的密度值得到的参数 $p$ 和 $\rho_0$ 值，比较符合反常膨胀现象的事实情况。

实际上空气在水中的溶解度变化量中，至少有一部分应该从液相内部的气相水蒸气的含量变化中得到解释。随着温度的升高，液相水内部的水蒸气含量的增量可以从饱和蒸气压的增量得到估算，而这个增量实际上占据了液相水内部的气相空间的越来越大的部分，结果就是把水中溶解的部分空气排挤出去。因为液相内部的水蒸气与液相水之间有着更为亲缘的关系，所以要优先排挤出外物。

水蒸气分压是指湿空气中水蒸气形成的压力。根据道尔顿分压定律，水蒸气分压力与干空气分压力之和等于大气压力。在湿空气中，水蒸气单独占有湿空气的容积，并具有与湿空气相同的温度时

所产生的压力称为水蒸气的分压力。一般常温下大气压中水蒸气分压力所占大气压的比例很低，寒冷地区比湿热地区低，冬季比夏季低，但昼夜相差不大。水蒸气分压力随海拔高度的增加而下降，其下降比例比空气压力的比例大。一定温度的空气中的水蒸气含量达到饱和时的水蒸气分压力称为该温度的饱和水蒸气分压力。在某一温度下，湿空气的水蒸气分压力与同一温度下的饱和水蒸气分压力的比值为相对湿度，表示湿空气中水蒸气接近饱和的程度。空气中水蒸气分压愈大，水分含量就愈高。

## 4.2 空气的溶解度数值

可以从空气溶解度的表中查得以下数据，查不到的可以根据数据变化的趋势分析加以补充：

0℃时空气在水中的溶解度为29.18L/m<sup>3</sup>。1℃时空气的溶解度在表中缺乏，现在取0℃时与2℃时的中间值是28.435L/m<sup>3</sup>。2℃时空气溶解度为27.69L/m<sup>3</sup>。3℃时空气溶解度值表中缺乏，取2℃时与4℃时的中间值是27.005L/m<sup>3</sup>。4℃时空气溶解度为26.32L/m<sup>3</sup>。5℃时空气的溶解度为25.69L/m<sup>3</sup>。6℃时空气溶解度为25.06L/m<sup>3</sup>。7℃时空气溶解度值表中缺乏，取6℃时与8℃时的中间值是24.48L/m<sup>3</sup>。8℃时空气溶解度为23.90L/m<sup>3</sup>。9℃时空气溶解度值表中缺乏，取8℃时与10℃时的中间值是23.37L/m<sup>3</sup>。10℃时空气溶解度为22.84L/m<sup>3</sup>。11℃时空气溶解度值表中缺乏，取10℃时与12℃时的中间值是22.355L/m<sup>3</sup>。12℃时空气溶解度为21.87L/m<sup>3</sup>。13℃时空气溶解度值表中缺乏，取12℃时与14℃时的中间值是21.42L/m<sup>3</sup>。14℃时空气溶解度为20.97L/m<sup>3</sup>。15℃时空气溶解度为20.56L/m<sup>3</sup>。16℃时空气溶解度为20.14L/m<sup>3</sup>。18℃时空气溶解度为19.38L/m<sup>3</sup>。20℃时空气溶解度为18.68L/m<sup>3</sup>。25℃时空气溶解度为17.09L/m<sup>3</sup>。22℃时空气的溶解度为18.01L/m<sup>3</sup>。24℃时空气溶解度为17.38L/m<sup>3</sup>。26℃时空气的溶解度为16.79L/m<sup>3</sup>。28℃时空气溶解度为16.21L/m<sup>3</sup>。30℃时空气的溶解度为15.04（64）L/m<sup>3</sup>。40℃时空气溶解度为12.71L/m<sup>3</sup>。50℃时空气溶解度为9.77L/m<sup>3</sup>。

根据以上溶解度随温度的变化趋势可知，大约每升高20℃，溶解度下降35%。如0℃时

溶解度  $29.18 \times 0.65 = 18.967 \text{L/m}^3$ , 约等于  $20^\circ\text{C}$  时的溶解度  $18.68 \text{L/m}^3$ 。再如  $10^\circ\text{C}$  时溶解度为  $22.84 \times 0.65 = 14.846 \text{L/m}^3$ , 约等于  $30^\circ\text{C}$  时的溶解度  $15.04 \text{L/m}^3$ 。由此可以大约预期以下各个温度的溶解度:  $60^\circ\text{C}$  时为  $8.26 \text{L/m}^3$ ;  $70^\circ\text{C}$  时为  $6.35 \text{L/m}^3$ ;  $80^\circ\text{C}$  时为  $5.37 \text{L/m}^3$ ;  $90^\circ\text{C}$  时为  $4.13 \text{L/m}^3$ ;  $100^\circ\text{C}$  时为  $3.49 \text{L/m}^3$ 。

### 4.3 各温度下空气和水各参数的数值综合列举

$0^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.293 \text{kg/m}^3$ , 饱和水蒸气的分压力是  $0.610 \text{kPa}$ , 饱和空气密度是  $1.285 \text{kg/m}^3$ , 饱和空气含湿量是  $3.78 \text{g}/(\text{kg干空气})$  或  $4.845 \text{g/m}^3$ 。考虑到空气平均分子量是  $28.8$ , 而水的分子量是  $18.0152$ , 即空气比水蒸气重约  $1.6$  倍 ( $1.59865$  倍)。根据  $0^\circ\text{C}$  时干空气密度  $1.293 \text{kg/m}^3$ , 假定将空气分子都置换为水蒸气分子, 则纯水蒸气的密度为:  $1.293 \div 1.6 = 0.808807 \text{kg/m}^3 = 808.807 \text{g/m}^3$ 。又根据  $0^\circ\text{C}$  时饱和空气含湿量  $4.845 \text{g/m}^3$ , 其对应的气相空间为:  $4.845 \div 808.807 = 0.005995 \text{m}^3 = 5.9903 \text{L}$ 。 $0^\circ\text{C}$  时空气的溶解度是  $29.18 \text{L/m}^3$ 。则  $1 \text{m}^3$  液相水中的总气相空间为:  $5.9903 + 29.18 = 35.1703 \text{L}$ 。 $0^\circ\text{C}$  时水的密度  $0.999840 \text{g/cm}^3$ 。

$1^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.288 \text{kg/m}^3$ , 饱和水蒸气的分压力是  $0.656 \text{kPa}$ , 饱和空气密度是  $1.285 \text{kg/m}^3$ , 饱和空气含湿量是  $4.07 \text{g}/(\text{kg干空气})$ , 或  $5.19 \text{g/m}^3$ 。考虑到因为空气平均分子量是  $28.8$ , 而水的分子量是  $18.0152$ , 即空气比水蒸气重约  $1.6$  倍 ( $1.59865$  倍)。根据  $0^\circ\text{C}$  时干空气密度  $1.288 \text{kg/m}^3$ , 则  $0^\circ\text{C}$  时纯水蒸气的密度为:  $1.288 \div 1.6 = 0.8056798 \text{kg/m}^3 = 805.6798 \text{g/m}^3$ 。又根据  $0^\circ\text{C}$  时饱和空气含湿量  $5.19 \text{g/m}^3$ , 其对应的气相空间为:  $5.19 \div 805.6798 = 0.0064418 \text{m}^3 = 6.4418 \text{L}$ 。在  $0^\circ\text{C}$  时空气的溶解度是  $28.435 \text{L/m}^3$ 。则  $1 \text{m}^3$  液相水中的总气相空间为:  $6.4418 + 28.435 = 34.8768 \text{L}$ 。 $1^\circ\text{C}$  时水的密度  $0.999898 \text{g/cm}^3$ 。

$2^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.284 \text{kg/m}^3$ , 饱和水蒸气的分压力是  $0.705 \text{kPa}$ , 饱和空气密度是  $1.281 \text{kg/m}^3$ , 饱和空气含湿量是  $4.37 \text{g}/(\text{kg干空气})$ , 或  $5.555 \text{g/m}^3$ 。根据  $2^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.284 \text{kg/m}^3$ , 则  $2^\circ\text{C}$  时纯水蒸气的密度为:  $1.284 \div 1.59865 = 0.8019266 \text{kg/}$

$\text{m}^3 = 801.9266 \text{g/m}^3$ 。又根据  $2^\circ\text{C}$  时饱和空气含湿量  $5.555 \text{g/m}^3$ , 其对应的气相空间为:  $5.555 \div 801.9266 = 0.0069271 \text{m}^3 = 6.9271 \text{L}$ 。在  $2^\circ\text{C}$  时空气的溶解度是  $27.69 \text{L/m}^3$ 。则  $1 \text{m}^3$  液相水中的总气相空间为:  $6.9271 + 27.69 = 34.6171 \text{L}$ 。 $2^\circ\text{C}$  时水的密度  $0.999940 \text{g/cm}^3$ 。

$3^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.279 \text{kg/m}^3$ , 饱和水蒸气的分压力是  $0.757 \text{kPa}$ , 饱和空气密度是  $1.275 \text{kg/m}^3$ , 饱和空气含湿量是  $4.7 \text{g}/(\text{kg干空气})$ , 或  $5.944 \text{g/m}^3$ 。根据  $2^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.279 \text{kg/m}^3$ , 则  $0^\circ\text{C}$  时纯水蒸气的密度为:  $1.279 \div 1.59865 = 0.80005004 \text{kg/m}^3 = 800.05004 \text{g/m}^3$ 。又根据  $3^\circ\text{C}$  时饱和空气含湿量  $4.845 \text{g/m}^3$ , 其对应的气相空间为:  $5.944 \div 800.05004 = 0.007429535 \text{m}^3 = 7.4295 \text{L}$ 。在  $3^\circ\text{C}$  时空气的溶解度是  $27.005 \text{L/m}^3$ 。则  $1 \text{m}^3$  液相水中的总气相空间为:  $7.4295 + 27.005 = 34.4345 \text{L}$ 。 $3^\circ\text{C}$  时水的密度  $0.999964 \text{g/cm}^3$ 。

$4^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.275 \text{kg/m}^3$ , 饱和水蒸气的分压力是  $0.812 \text{kPa}$ , 饱和空气密度是  $1.271 \text{kg/m}^3$ , 饱和空气含湿量是  $5.03 \text{g}/(\text{kg干空气})$ , 或  $6.356 \text{g/m}^3$ 。根据  $4^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.275 \text{kg/m}^3$ , 则  $0^\circ\text{C}$  时纯水蒸气的密度为:  $1.275 \div 1.59865 = 0.7975479 \text{kg/m}^3 = 797.5479 \text{g/m}^3$ 。又根据  $0^\circ\text{C}$  时饱和空气含湿量  $4.845 \text{g/m}^3$ , 其对应的气相空间为:  $6.356 \div 797.5479 = 0.007969427 \text{m}^3 = 7.9694 \text{L}$ 。在  $4^\circ\text{C}$  时空气的溶解度是  $26.32 \text{L/m}^3$ 。则  $1 \text{m}^3$  液相水中的总气相空间为:  $7.9694 + 26.32 = 34.2894 \text{L}$ 。 $4^\circ\text{C}$  时水的密度  $0.999972 \text{g/cm}^3$ 。

$5^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.27 \text{kg/m}^3$ , 饱和水蒸气的分压力是  $0.871 \text{kPa}$ , 饱和空气密度是  $1.266 \text{kg/m}^3$ , 饱和空气含湿量是  $5.4 \text{g}/(\text{kg干空气})$ , 或  $6.793 \text{g/m}^3$ 。根据  $5^\circ\text{C}$  时干空气密度是  $1.27 \text{kg/m}^3$ , 则  $0^\circ\text{C}$  时纯水蒸气的密度为:  $1.27 \div 1.59865 = 0.7944203 \text{kg/m}^3 = 794.4203 \text{g/m}^3$ 。又根据  $5^\circ\text{C}$  时饱和空气含湿量  $6.793 \text{g/m}^3$ , 其对应的气相空间为:  $6.793 \div 794.4203 = 0.008550889 \text{m}^3 = 8.5509 \text{L}$ 。在  $5^\circ\text{C}$  时空气的溶解度是  $25.69 \text{L/m}^3$ 。则  $1 \text{m}^3$  液相水中的总气相空间为:  $8.5509 + 25.69 = 34.2409 \text{L}$ 。 $5^\circ\text{C}$  时水的密度  $0.999964 \text{g/cm}^3$ 。

6℃时干空气密度是1.265kg/m<sup>3</sup>,饱和水蒸气的分压力是0.934kPa,饱和空气密度是1.261kg/m<sup>3</sup>,饱和空气含湿量是5.79g/(kg干空气),或7.255g/m<sup>3</sup>。根据6℃时干空气密度是1.265kg/m<sup>3</sup>,则0℃时纯水蒸气的密度为: 1.265 ÷ 1.59865=0.79129265kg/m<sup>3</sup>=791.29265g/m<sup>3</sup>。又根据0℃时饱和空气含湿量7.255g/m<sup>3</sup>,其对应的气相空间为: 7.255 ÷ 791.29265=0.00916854m<sup>3</sup>=9.16854(L)。在6℃时空气的溶解度是25.06L/m<sup>3</sup>。则1m<sup>3</sup>液相水中的总气相空间=9.16854+25.06=34.22854(L)。6℃时水的密度0.999940g/cm<sup>3</sup>。

7℃时干空气密度是1.261kg/m<sup>3</sup>,饱和水蒸气的分压力是1.001kPa,饱和空气密度是1.261kg/m<sup>3</sup>,饱和空气含湿量是6.21g/(kg干空气),或7.745g/m<sup>3</sup>。根据7℃时干空气密度是1.261kg/m<sup>3</sup>,则7℃时纯水蒸气的密度为: 1.261 ÷ 1.59865=0.7887905kg/m<sup>3</sup>=788.7905g/m<sup>3</sup>。又根据0℃时饱和空气含湿量7.255g/m<sup>3</sup>,其对应的气相空间为: 7.745 ÷ 788.7905=0.00981883m<sup>3</sup>=9.81883(L)。在7℃时空气的溶解度是24.48L/m<sup>3</sup>。则1m<sup>3</sup>液相水中的总气相空间

为: 9.8188+24.48=34.2988(L)。7℃时水的密度0.999901g/cm<sup>3</sup>。

根据以上计算方式,笔者一直计算到了100℃时的各个数据,20℃以后的数据改为每隔5℃。

100℃时1m<sup>3</sup>的液相水而言,干空气密度为0.947(kg/m<sup>3</sup>),饱和水蒸气的分压力是101.23kPa,饱和空气密度是0.589kg/m<sup>3</sup>,饱和空气含湿量是g/(kg干空气),或588.7g/m<sup>3</sup>,则纯水蒸气对应的气相空间为: 588.7 ÷ 592.3746=0.9937968m<sup>3</sup>=993.7968(L)。根据100℃时干空气密度是1.093kg/m<sup>3</sup>,则50℃时纯水蒸气的密度为: 0.947 ÷ 1.59865=0.5923746kg/m<sup>3</sup>=592.3746g/m<sup>3</sup>。在100℃时空气的溶解度是3.49L/m<sup>3</sup>。则1m<sup>3</sup>液相水中的总气相空间为: 993.7968+3.49=997.2867(L)。100℃时水的密度958345g/cm<sup>3</sup>。

假定液相内的水蒸气的浓度与饱和空气中水蒸气的浓度一样,并随着温度的变化发生同样的变化。我们可以算得从0℃到30℃的升温过程中,液相内的水蒸气浓度的增加量。要计算从0℃到30℃每1m<sup>3</sup>水中水蒸气的增加量,先要计算0℃到30℃之间各

表2.0℃到20℃水的密度、纯液相密度参数ρ<sub>0</sub>和气相与液相的叠加参数计算p计算值表。

空气的溶解度	1990国际温标水的密度(g/m <sup>3</sup> )	水中水蒸气加上空气的气相空间(L/m <sup>3</sup> )	从0℃与80℃数据	从0℃与70℃数据	从0℃与60℃数据	从0℃与50℃数据	从0℃与40℃数据	从0℃与30℃数据	从0℃与20℃数据
			据定参数 P=0.0649763 ρ <sub>0</sub> =1.00208743	定参数 P=0.080390588 ρ <sub>0</sub> =1.002632228	据定参数 P=0.09902175, ρ <sub>0</sub> =1.0032915	定参数 P=0.128622668, ρ <sub>0</sub> =1.0043408	据定参数 P=0.15415698, ρ <sub>0</sub> =1.0052476	据定参数 P=0.19428459, ρ <sub>0</sub> =1.0066761	据定参数 P=0.25175959 , ρ <sub>0</sub> =1.0087291
0℃	0.999840	35.1703	0.999840	0.999840	0.999840	0.999840	0.999840	0.999840	0.999840
1℃	0.999898	34.8768	0.999858	0.999862	0.999868	0.999877	0.999885	0.999897	0.999914
2℃	0.999940	34.6171	0.999874	0.999883	0.999893	0.999910	0.999924	0.999947	0.999979
3℃	0.999964	34.4345	0.999886	0.999897	0.999910	0.999933	0.999952	0.999981	1.000024
4℃	0.999972	34.2894	0.999895	0.999908	0.999925	0.999951	0.999973	1.000009	1.000060
5℃	0.999964	34.2409	0.999897	0.999911	0.999929	0.999957	0.999981	1.000018	1.000072
6℃	0.999940	34.22854	0.999897	0.999912	0.999930	0.999958	0.999982	1.000020	1.000019
7℃	0.999901	34.2988	0.999893	0.999906	0.999922	0.999949	0.999971	1.000006	1.000018
8℃	0.999848	34.41723	0.999885	0.9998961	0.999911	0.999933	0.999952	0.999983	1.000026
9℃	0.999781	34.62056	0.999871	0.999879	0.999890	0.999907	0.999920	0.999943	0.999975
10℃	0.999699	34.86883	0.999855	0.999860	0.999865	0.999888	0.999882	0.999894	0.999912
11℃	0.999605	35.2162	0.999832	0.999832	0.999830	0.999791	0.999790	0.999826	0.999823
12℃	0.999497	35.6114	0.999806	0.999791	0.999791	0.999778	0.999766	0.999749	0.999723
13℃	0.999377	36.0862	0.999775	0.999762	0.999744	0.999731	0.999693	0.999656	0.999602
14℃	0.999244	36.64457	0.999701	0.999716	0.999688	0.999645	0.999606	0.999547	0.999460
15℃	0.999099	37.26368	0.999699	0.999667	0.999627	0.999565	0.999510	0.999426	0.999303
20℃	0.998203	41.6050	0.999418	0.999318	0.999197	0.999006	0.998840	0.998579	0.998203

个温度下的饱和空气的水蒸气含量（见表2）。

## 5 对于以上计算所得数据的分析和结论

在表2中我们得到的参数是经过多次尝试计算的结果，并非是任意引进两个情况计算得到的结果。筛选的结果是：从0℃和40℃得到的参数值得到的密度理论计算值，更加符合从0℃和15℃范围内的实测值。或许还有更准确的参数值有待于发现。选到的两个参数在用到较高温度的情况下，还会出现较大误差，这或许可以证明，这两个参数也是随着温度的变化是可变的值。但是，这里笔者暂时选择从0℃和40℃得到的参数值作为标准进行以下对照。

### 5.1 从0℃到6℃到10℃的总气相空间变化不明显的原因分析

根据以上计算结果可以发现，从0℃到6℃到10℃的总气相空间分别为35.23L、34.22854L、35.05L，几乎没有增长。但是从0℃到6℃到10℃的空气溶解度发生了明显的变化，从29.18L到25.06L到22.84L，一直从最大值开始单向变小。水蒸气的气相空间则发生了从最小到大的单向变化。但是两者之和却几乎没有大变化，特别是在4℃到7℃区间，总的气相空间都在34.2L到34.3L范围内变化。

依据本文的解释，这是因为这个温度区间的气相空间主要是以液相水分子间隙空间的方式存在，因此在温度从0℃开始升高的同时，水的密度却没有减小。这个时候液相水分子间隙空间除了存在气

相水蒸气和空气外，还存在固相的（如以四面体方式存在的）小分子团等。随着温度的上升，这些固相的小分子团逐渐瓦解为更小的分子团或自由的水分子，这个就为水蒸气拓展其气相空间留下了更大的空间。所以我们事实上在4℃附近看到了液相水的密度到达了最大值的平台：从4℃到7℃（见表3）。

### 5.2 水的总气相空间（L）数据与水的密度数据的共同点是都有一个峰值，但是不完全重合

从以上水蒸气加空气溶解度所得的1（m<sup>3</sup>）水的总气相空间（L）数据与水的密度数据表对比可以看出，两者的共同点是都有一个峰值，但两者的峰值并不完全重合。实测密度的峰值在4℃时的0.999972（g/cm<sup>3</sup>）（见表3），而总气相空间（L）的谷底峰值在6℃时的34.22854L。这与密度的理论计算值的峰值都在6℃时一致，这两个峰值是重合的，即液相水内部的气相空间（L）越小，其密度也越大。

但是，因为空气和水蒸气的含量比例的差别，导致在总的气相体积没有变化的情况下，其密度也可能发生变化。这是因为空气和水蒸气的密度差别，空气平均分子量是28.8，而水的分子量是18.0152，即空气比水蒸气重约1.6倍（1.59865倍），故造成了两个峰值的不重合现象。

可以想见，在两个峰值（实测密度的峰值与总气相空间L的谷底峰值）的温度附近，温度越低，空气含量占比越大，故水的密度也偏大；温度越高，空气含量占比越小，故水的密度也偏小。故造

表3.1990年国际温标纯水密度（kg/m<sup>3</sup>）表（局部）

T <sub>90</sub> (°C)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	999.840	999.846	999.853	999.859	999.865	999.971	999.877	999.883	999.888	999.893
1	999.898	999.904	999.908	999.913	999.917	999.921	999.925	999.929	999.933	999.937
2	999.940	999.943	999.946	999.949	999.952	999.954	999.956	999.959	999.961	999.962
3	999.964	999.966	999.967	999.968	999.969	999.970	999.971	999.971	999.972	999.972
4	999.972	999.972	999.972	999.971	999.971	999.970	999.969	999.968	999.967	999.965
5	999.964	999.962	999.960	999.958	999.956	999.954	999.951	999.949	999.946	999.943
6	999.940	999.937	999.934	999.930	999.926	999.923	999.919	999.915	999.910	999.906
7	999.901	999.897	999.892	999.887	999.882	999.877	999.871	999.866	999.880	999.854
8	999.848	999.842	999.836	999.929	999.823	999.816	999.809	999.802	999.795	999.788
9	999.78	999.77	999.76	999.75	999.75	999.74	999.73	999.72	999.71	999.70

成了两个峰值的不重合现象，且一定是密度的峰值靠前，这是定性的解释。那么如果在这里要加以定量的解释如何进行呢？就得用一个办法：根据总气相空间及其空气和水蒸气的配比关系将密度具体计算出来，看看计算出来的密度与密度表是否重合。

### 5.3 水的密度的实测值和计算值的共同点之一——在0℃到10℃之间都存在一个密度的最高点

通过对比水的密度的实测值和计算值可以知道，两者之间存在以下两个共同点及其区别：

其一，在0℃到10℃之间都存在一个密度的最高点，密度的变化都是从0℃开始变大，最后都回归到0℃时的密度并继续降低。实测密度值从0℃的0.999840g/cm<sup>3</sup>到8.1℃的0.999842g/cm<sup>3</sup>开始回归。理论计算密度值从0℃的0.999840g/cm<sup>3</sup>到10.0℃开始回归。实测值的密度最高点是3.8℃-4.2℃的0.999972g/cm<sup>3</sup>，计算值的密度最高点是6℃（只能精确到1℃）。虽然两者错开约2℃，但是计算值的最高点6℃与4℃时的密度值差距极小，可以忽略不计（见表3）。

据0℃和40℃得到的参数值计算得到的4℃时的理论密度值（0.999973g/cm<sup>3</sup>）最接近于4℃时的密度实测值（0.999971）。从根据0℃和30℃直到0℃到100℃得到的参数值算得水的密度值来看，都在6℃出现一个密度最大值。但是从根据0℃和20℃得到的参数值，在8℃再次出现了一个密度峰值（1.000019g/cm<sup>3</sup>）。这里面或存在某种误差，但是这已经足以表明我们的假定的确在很大程度上符合水在这一区域的密度变化基本规律的实际情况（见表3）。

### 5.4 水的密度的实测值和计算值共同点之二——在0℃到10℃之间都存在一个密度的高点平台

其二，对比水的密度的实测值和计算值可知，在0℃到10℃之间都存在一个密度的高点平台。从水的密度实测表查得密度的高点平台：是从2.7℃的0.999959到3.8℃-4.2℃的0.999972g/cm<sup>3</sup>（最高点）再到5.3℃的0.999958g/cm<sup>3</sup>，共经历2.6℃温度差。这个

平台的密度高点与密度低点之差是0.000015g/cm<sup>3</sup>（见表3）。

从理论计算值来看，密度高点平台从4℃到7℃，共经历3℃温度差，密度高点到密度低点之差约是0.000010g/cm<sup>3</sup>。后者更加平缓一些（见表3）。

密度实测值的高点平台的宽度为2.6℃，与理论计算值的高点平台的宽度为3℃，其间相差0.4℃，这或许与理论计算值和实测值的最小间隔不同有关，前者是1℃，后者最小是0.1℃。

### 5.5 密度高点理论计算值与实测密度表错位约2℃的原因之解释

密度高点理论计算值比实测密度表错位约2℃，即计算值的密度高点在多数参数下都出现在6℃。这或许是因为在温度变化与对密度的影响之间有一个滞后效应的结果导致的。这一点笔者在解释姆潘巴效应的时候已经予以充分的揭示。

笔者揭示了姆潘巴效应所反映的一般规律是：在同样的冷却环境条件下，从更高温冷却下来的液相比之从低温开始冷却的同温液相具有更快的冷却速度。因此姆潘巴效应的发生不依赖于一定要观测到结冰现象。这个规律的发现明显违背了牛顿冷却定律。姆潘巴效应的谜底在于，在液相的整体蒸发定律和同步降温效应的基础上发生的，在冷却过程中，无氢键自由液相水分子到气相水分子的相互过渡状态和自由气相水分子的数量或密度，在修复到静态的与温度之间的对应关系的过程中发生的滞后效应[13]。

根据这个规律可以推测，以上使用的密度实测表应该是在连续的降温过程中测定的。

## 6 基于以上对于水的反常膨胀现象的定量模型解释结冰过程密度变化的原因

### 6.1 基于水的反常膨胀现象的定量解释模型 预期：随着温度下降过冷水的体积也会发生膨胀

前面我们已经揭示出：水的反常膨胀与水空气中的空气和水蒸气所构成的总气相体积变化或膨胀有关，这个过程绝对不是“反常现象”。实际上

水的密度高点只是液相水中空气与水蒸气含量变化的某个交叉点。在这个点的向前和向后两个相反方向上分别表现出:以空气溶解度为主导的热缩冷胀的趋势和以水蒸气为主导的热胀冷缩。

我们依此进而可以预期,这个区别在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下还会继续,即随着温度的继续下降水会继续膨胀。现在的问题在于,温度降到 $0^{\circ}\text{C}$ 以下的水一般就开始结冰了。但是如果水在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下处于过冷水状态,可以设想这个冷胀热缩的趋势也会得到持续。即我们可以预期随着温度低于 $0^{\circ}\text{C}$ ,如果水中空气的溶解度继续增大,水蒸气的含量继续减少,过冷水的体积会发生膨胀。只是我们现在没有关于过冷水的空气溶解度数据,难以断定事实就是如此。

## 6.2 基于水的反常膨胀现象的定量解释模型 解释结冰过程的体积膨胀现象与持续析出 气体相关

根据已经揭示的水的反常膨胀规律,我们还可以判断:水在结冰过程中为什么会发生膨胀现象。在常压环境下,冰的熔点为 $0^{\circ}\text{C}$ 。 $0^{\circ}\text{C}$ 水冻结成冰时,体积会增大约 $1/9$ 。冰具有反温度膨胀系数,因此冰的体积会随着温度的降低而增大。这个规律持续到零下 $158$ 度,再降温冰的体积变化很复杂。冰在 $0^{\circ}\text{C}$ 时的密度为 $917\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,随着温度的降低,密度还会减小,如下冰的体积随温度变化曲线图(见图2)所示。

对于水结冰后体积膨胀这一个独特的物理现象,通常的解释是将其归因于水分子的特殊排列方式和氢键的作用。水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )由一个氧原子和

两个氢原子组成,具有极强的极性。这种极性使得水分子能够通过氢键相互结合。氢键是一种比范德华力更强,但比共价键弱的分子间作用力。在液态水中,水分子通过氢键形成动态的缔合分子,如双分子缔合( $(\text{H}_2\text{O})_2$ )和三分子缔合( $(\text{H}_2\text{O})_3$ )。当水温降至 $0^{\circ}\text{C}$ 以下时,水分子的热运动减缓,氢键得以稳定地形成,水分子开始排列成一种有序的六方晶格结构,即冰的晶体结构。在这种结构中,每个氧原子周围有四个氢原子,其中两个通过共价键连接,另外两个通过氢键连接。这种排列方式形成了一个“敞开”的结构,即冰的结构中有较大的空隙。由于冰的晶体结构中有较大的空隙,因此冰的密度比液态水小。根据密度公式 $\rho = m/V$ (密度等于质量除以体积),当密度减小时,体积必然增大。因此,水结冰后体积会膨胀[17]。

但是依据笔者本文的理论解释,可以肯定地认为结冰过程发生的体积膨胀现象与持续析出气体有关。在 $0^{\circ}\text{C}$ 以上和 $4^{\circ}\text{C}$ 以下的降温过程中,由于空气溶解度的增加大于水蒸气的减少,所以引起的结果是体积膨胀和密度减小效应。但是,当结冰过程发生之后,由于内部水分子开始形成缔合分子,结果必然是引起了气相分子与液相分子的分化,从而析出空气和水蒸气,并形成气泡。其中除了一部分气泡可能逸出液面外,其余则在固相缔合水分子的间隙存在,引起体积膨胀。如图3是笔者亲自拍到的烟台逛荡河冬天冰面中的气泡图片。

通常解释冰中的气泡产生的原因也是这样说的:主要是由水中的溶解气体在结冰过程中无法及时逸出而形成的。当水温下降到冰点时,水中的气

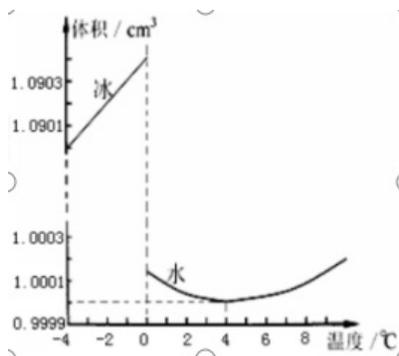


图2.冰的体积随温度变化曲线图[16]

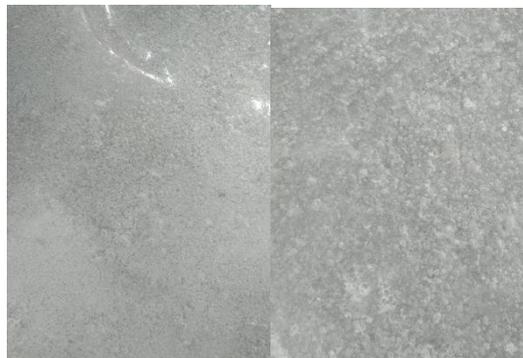


图3.冬天烟台逛荡河冰面中的气泡图片

体(如氧气、氮气)会从水中析出,并形成微小的气泡。由于冰的密度小于水,这些微气泡会被困在冰层中,形成我们肉眼所能够见到和不能见到的冰中的气泡。

我们通常只是关注空气析出会形成气泡,却没有关注空气在水中会对水的体积产生怎样的影响,其实结冰膨胀的原理与水中的空气析出会膨胀的原理是一样的,这个就是我们提出存在气相与液相的叠加系数 $p$ 的原因。这个原理可以通过实验加以验证,如在水中加进空气,起先是以气泡的形式存在,会引起膨胀,等待气泡溶于水之后,这个膨胀体积的数量会缩减,最后也会有一个膨胀数量,这个膨胀数量与气泡的体积之比就是我们在上面假定存在的膨胀系数 $p$ 。

在 $0^{\circ}\text{C}$ 到 $15^{\circ}\text{C}$ 的区间内,根据从 $0^{\circ}\text{C}$ 与 $40^{\circ}\text{C}$ 实测数据定的参数 $P$ 为 $0.15415698$ 和纯液相的密度 $\rho_0$ 为 $1.0052476$ ,其密度高点的密度值误差在10个点之内。从液相空间与气相空间的重叠系数 $P$ 为 $0.15415698$ 来看,在结冰过程必然会发生液相与气相的分离过程,因为液相内部的单元结构本身就有固相的水分子,因此结冰主要是液相本身的单元结构中的液相水分子转化为固相的过程,因此必然同时会发生剩余的气相自由水分子析出形成气泡的过程,以及必然会发生体积的迅速膨胀。人们通常将这个膨胀的原因归结为是缔合分子数量的增加,以至于说冰只有一个缔合分子,而缔合分子之间的距离会扩大。实际上缔合分子之间的距离可能会扩大,但是显然那很大程度上是因为缔合分子之间充满了气相分子的缘故。

这个结冰阶段的体积膨胀与之前因在 $4^{\circ}\text{C}$ 以下降温而发生的膨胀不同的地方在于,它不是以分散的溶解态气相分子的形式膨胀,或这个形式的膨胀量比较小。而在结冰阶段的膨胀是膨胀过程的突变,它主要是以集中合成纯气相空间的形式发生膨胀,其膨胀量等于全部析出产生并留在冰内的气泡的总体积量,如同蒸发产生的气泡引起的水体膨胀。因此我们可以在冰的内部看到大量被固定住的气泡,如图3所示。

我们可以根据本文提出的水的密度公式:

$$\rho = (1 - V_q p) \rho_0 + V_s \rho_s + V_k \rho_k$$

假定在结冰过程的膨胀是由于其中的空气和水蒸气完全析出引起的,即 $p=1$ ,在 $0^{\circ}\text{C}$ 时空气的溶解度是 $29.18\text{L}/\text{m}^3$ 。则 $1\text{m}^3$ 液相水中的总气相空间为: $5.9903+29.18=35.1703$ (L)。 $0^{\circ}\text{C}$ 时水的密度 $0.999840\text{g}/\text{cm}^3$ 。干空气密度是 $1.293\text{kg}/\text{m}^3$ 。纯水蒸气密度为: $1.293 \div 1.6=0.808807\text{kg}/\text{m}^3=808.807\text{g}/\text{m}^3$ 。则 $0^{\circ}\text{C}$ 时冰的密度

$$\begin{aligned} \rho &= (1 - V_q p) \rho_0 + V_s \rho_s + V_k \rho_k \\ &= (1 - 0.0351703) 1.0066761 + 0.0059903 \times 0.808807 \\ &\quad \div 1000 + 0.02918 \times 1.293 \div 1000 \\ &= 0.971313574\text{g}/\text{cm}^3 \end{aligned}$$

$0^{\circ}\text{C}$ 时冰的密度实测值约为 $0.9167\text{kg}/\text{cm}^3$ (或 $916.7\text{g}/\text{cm}^3$ )。因此用以上这个计算方式不能完全解释结冰过程的密度减小值。 $0^{\circ}\text{C}$ 时水的密度为 $0.999840\text{g}/\text{cm}^3$ ,即水冰的密度差是 $0.08314\text{g}/\text{cm}^3$ 。以上计算只解释了 $0.028526426$ 的密度下降,占比是 $31.113\%$ ,还有 $65.689\%$ 的密度下降不能解释,或与结冰过程中水的缔合分子间隙增大,引起空气的流入有关。

### 6.3 基于水的反常膨胀现象的定量解释模型 解释结冰之后的体积膨胀现象是持续析出气体的结果

至于讲到如果在 $0^{\circ}\text{C}$ 时结冰过程结束之后继续降温会发生什么,按照常理,如果冰中充满气泡,在温度下降的情况下,气泡的体积会缩小,可能会导致冰块整体的体积也会减小,至少也不会继续膨胀。但是实际的情况是会导致相反的结果,冰的体积会继续膨胀。这可能是因为冰中的液相不会在结冰结束时全部变成固体,冰中还会残留一定量的液相,会继续结冰的过程,持续析出气体,甚至于固相的冰也会析出其内部的气体,导致冰内的气泡体积膨胀。这个过程的主导因素可能是固相分子与固相聚合,同时发生液相分子与液相分子聚合,气相分子与气相分子聚合的过程。这个过程之所以是膨胀过程,就是因为不同相之间重合的空间被打破,从而发生不同相空间的分化过程。

当然,依据笔者的观点,冰中的气泡里也有

水蒸气, 依然合乎饱和水蒸气的干空气和水蒸气的成分配比。可以认为水中的气泡中的空气和水蒸气的成分配比合乎饱和空气中的水蒸气和干空气的配比, 但是这个析出的结果。之所以会发生析出, 是因为在水中的水蒸气和空气的浓度超过了气泡中的饱和浓度, 这样水蒸气和空气的析出才会有动力。

## 7 从本文对于水的反常膨胀现象的解释中得到的可用实验检验这个模型的预期

根据以上对于水的反常膨胀现象的解释, 我们可以得到一个预期: 如果这个解释模型是的话, 可以肯定, 如果空气没有溶解于水中, 就可能不存在反常膨胀现象, 即这样的水随着从0℃开始的升温过程, 体积只有膨胀而没有收缩, 密度只有减小而没有增大。如, 我们可以通过使用一种在水中溶解度很小的气体来代替空气, 在这种气体所造成的一个标准大气压下进行水的升温实验, 将会观测到不同的情况, 即反常膨胀现象可能就不存在了。

本文采用的密度表是1990国际温标纯水密度表, 当时应该完全没有考虑到空气溶解度的影响。而更新的密度测量可以做到减少溶解气体的影响。笔者暂时还没有查到与水的反常膨胀现象相关的最新密度数据。

为了验证水的反常膨胀是否与空气溶解度存在必然的关系, 我们就需要设计在排除空气溶解度影响的情况下测量水的密度的实验。这样的实验的基本步骤大约包括: (1) 脱气处理水样: 通过煮沸、真空脱气或超声波处理去除溶解气体, 并保存在密封的惰性气体环境中。(2) 准备测量设备: 校准比重瓶的体积, 确保恒温水浴的温度精确控制。(3) 在严格控制温度的条件下, 将脱气水注入比重瓶, 避免气泡产生。(4) 测量每个温度点的质量, 计算密度。(5) 对比脱气水和未脱气水的密度-温度曲线, 分析空气溶解度的影响。

从本文对于水的反常膨胀现象的解释中得到的预期: 假如让液相水的升温过程处于隔绝空气的状态, 将不会发生反常膨胀现象。假如这个预期得到实验的验证, 加上本文对于水的反常膨胀现象的定

量解释, 这些都是对整体蒸发定律和液相水微观气液混合结构的有力证明。

## 8 结论

本文提出了一个新的定量解释水的反常膨胀现象的理论模型, 成功解释了水的密度的实测值在0℃到10℃之间都存在一个密度的最高点和一个密度的高点平台, 理论值和实测值在数值上符合得比较好。虽然在水的密度的实测值与理论值之间存在一个约2℃的错位, 这或许有其他原因导致, 或许已有空气溶解度实测数据和估值数据本身也存在误差。

水的反常膨胀现象本身是一个物理学界的世界难题, 历来的解释都是局限于定性, 缺乏定量的内容。本文对于这个谜题的解释可以说从本质上是成功的, 至少可以说这个解释可能在很大程度上结束了目前为止的定性解释的合理性。

但是也应该承认, 本文的定量解释模型还有进一步完善的余地, 如将得到的参数用于计算更高密度的密度值的时候, 误差会进一步扩大, 这个说明两个参数的假定或许是不够的, 可以假定水的最小密度值也可能随着温度的升高, 有一个更加不可忽视的变化系数。进一步的计算超出了笔者的能力范围, 希望物理学界的专家学者进一步展开研究, 以便进一步更精确更彻底地解决这一问题。

关于本文的修改, 笔者只能做到目前为止, 至于验证试验的设计将另文进行。

## 参考文献

- [1] 臧良运. 水的反常膨胀性质的生物学意义[J]. 物理教师. 1994. 4: 29.
- [2] 曹则贤. 熟悉而又难以理解的水[J]. 物理. 45卷 (2016年) 11期: 703. DOI: 10.7693/wl20161102.
- [3] 孟胜, 王恩哥著. 水基础科学理论与实验[M]. 北京大学出版社. 2014.
- [4] 宋维才, 王仕双. 水的反常膨胀的微观机制[J]. 唐山师范学院学报 (Vol. 29 No. 5) 2007, 9: 17.
- [5] 吴茂江. 氢键缔合水分子与水的反常膨胀探析[J]. 山西大同大学学报(自然科学版)(Vol. 27. No. 3) 2011, 6: 35.

- [6] 吴茂江.氢键缔合水分子与水的反常膨胀探析[J].山西大同大学学报(自然科学版)(Vol.27.No.3)2011,6:35.
- [7] 秦允豪.热学[M].北京:高等教育出版社2018版:164.
- [8] 秦允豪.热学[M].北京:高等教育出版社2018版:337.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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年第5卷第1期:1-11.DOI: 10.12208/j.pstr.20250001.
- [12] 江正杰,朱韵之,冯跃春.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年第5卷第2期.
- [13] 江正杰,朱韵之,冯跃春.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年第5卷第2期.
- [14] 江正杰,朱韵之,冯跃春.基于整体蒸发定律解开姆潘巴效应之谜[J].物理科学与技术研究.2025年第5卷第2期.
- [15] 江正杰.从液相中存在气相空间理论推导蒸气泡所含空气和水蒸气的成分比及解释空气溶解度的变化规律[J].物理科学与技术研究.第5卷第2期.
- [16] <https://www.chemistryworld.com/features/the-weirdness-of-water/4011260.article>.
- [17] 涂育松,方海平.液态水微观结构研究的新进展[J].物理.2010,39(02):79-84.

