

難解的液態

小時候學到物質有三態：氣態、液態與固態。
液態是我們在母親體內就生活其中的，
地表也有70%的面積被水覆蓋。可是，我們習以為常的液態，
卻是三態裡最難了解的。

■ 陳宣毅 · 黃慕傑

我們對這個物理世界的認識，有一大部分是建立在原子論與原子的結構上。一方面從原子裡電子的分布，得以了解元素周期表的意義。有了周期表，化學家能夠以精巧的技術把各種元素結合成具有奇妙性質的分子；或者反過來告訴我們，大自然給的材料為什麼有色、香、味、軟硬、光澤等千變萬化的形象。這裡，我們學到的是「差一點就差很多」。周期表裡相鄰的元素，電子總數只差1個，卻可以有截然不同的性質。在化學的世界裡，「差不多先生」真的寸步難行。

另一方面，這個千姿百態的世界，大部分的物質都被分成幾類簡單的狀態。小時候老師就告訴我們，有固態、液態和氣態，而且這些狀態之間的差異很容易分辨，我們對三態的基本性質也早就習以為常了。

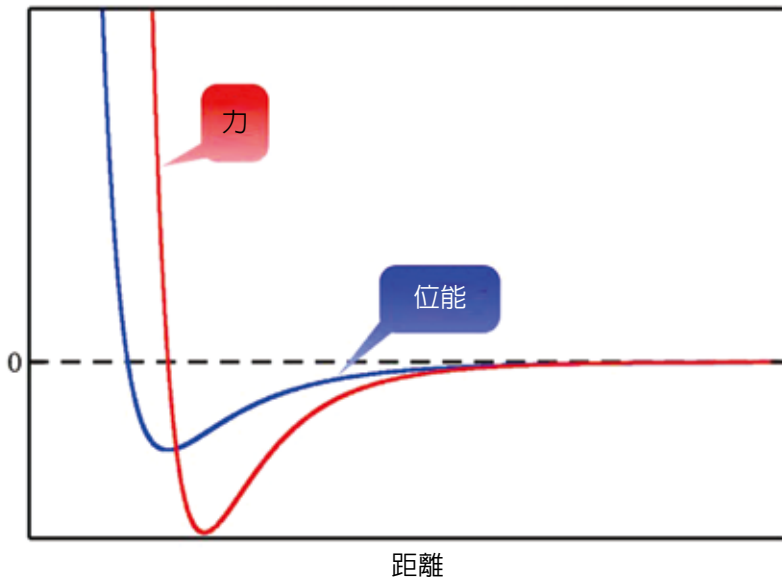
我們時時刻刻都在呼吸的氣體，用理想氣體定律就可以描述得很好。在這個理論中，把氣體分子當成一顆顆體積可以忽略的小球，在容器中飛舞與碰撞。導體與半導體大多是固態，在大學的理工科系裡，固態物理與化學都是重要的課程，學生從中學習如何自量子理論出發，把固體原子排成有規律的晶格，從而了解其光、電、熱與機械性質。可是我們對液態的了解卻遠不如對另外兩態來得多。

為什麼有液態

首先問一個連小孩子都很少問的問題：「為什麼有液態？」

如果想知道為什麼物質會有三態，就非得從原子論出發不可。在這裡，我們不用那麼擔心化學了，許多問題「差不多」都建立在下面的敘述上：當兩個原子（在本文中，

在日常生活中到處都有液體，我們才知道氣態與固態中間有液態，但是無法從簡單的物理觀念去斷定液態像氣態與固態一樣穩定。



● 典型的原子間交互作用的位能—距離、力—距離關係圖。

原子與分子都「差不多」，因此一律以「原子」稱之) 分開時，它們彼此之間有一個吸引力，但兩個彼此非常靠近的原子之間卻有強大的排斥力。

利用「位能—距離關係圖的斜率乘以 -1 就是力」的基本物理觀念，可以知道兩個原子間交互作用的位能在某個距離有一個極小值，在更大的距離，位能隨距離的增加而緩慢增加，在更小的距離，位能隨距離的減少而急遽上升。位能的極小值與距離無

窮遠時位能之間的差異，就是把兩個相近的原子分開所需要的能量，稱為「束縛能」。

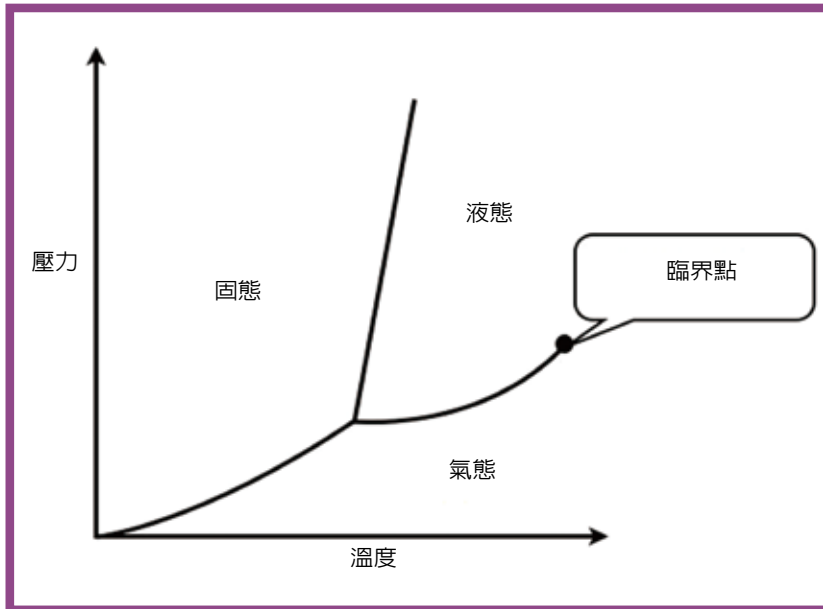
現在可以想像一個盒子裡裝著一群高速運動的原子，每個原子的動能都高於原子間相互作用的束縛能。把這些原子放在一起，雖然它們時常彼此接近，但高動能使得原子間的吸引力不足以把原子聚在一起。因此，這個系統只是一群到處亂飛不時互撞的原子，這便是原子論圖像下的氣體。

如果降低盒子的溫度，熱能便從盒裡的原子傳出，這些原子的動能便隨溫度逐漸下降。等到溫度很低時，原子動能的影響遠不如原子之間的位能大，原子會逐漸排成使整個系統能量降至最低的狀態，這時原子間的相對位置固定不變，它們已經聚集成為固體。

由此可知，高溫變氣體、低溫變固體的現象，可以用原子間位能與高溫高動能、低溫低動能的觀念來理解。至於不同種類固體內的原子排列方式各不相同，需要更精細地描述原子間的交互作用才能解釋，這部分就不能用「差不多」來一筆帶過，這裡先略過不提。

我們更關心的是，剛才的例子並沒有提到液態，這告訴我們液態的存在從能量的定性推論很難猜到。因為在日常生活中到處都有液體，我們才知道氣態與固態中間有液態，但是無法從簡單的物理觀念去斷定液態像氣態與固態一樣穩定。

即使要用實驗證明在日常生活中見到的液體是真正穩定，不會隨時間逐漸轉變成氣體或固體，也不是件容易的事。譬如，



● 典型的物質三態相圖。由高溫到低溫依序出現氣態—液態—固態的情形，其實只在某個壓力範圍中才看得到。

把一杯純水放在密閉容器中1個月，如果不見它變成冰或水蒸氣，並不代表10年之內這個變化一定不會發生！這個觀念上的問題在一百多年前已經解決了，本文不再贅述。

液態有什麼特別

再來看看液態與其他兩態有什麼差異。

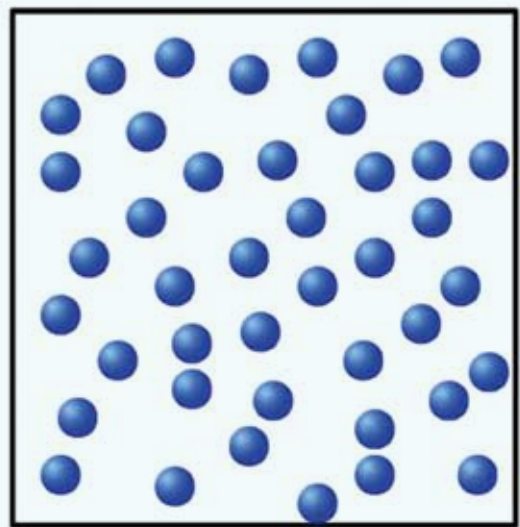
日常生活經驗告訴我們，在1大氣壓下把氣體逐漸降溫，氣體最終會凝結成密度較高的液體。從這裡我們知道，液體中原子之間的距離比氣態近，這是原子相互吸引的結果。



固態



液態



氣態

● 固態、液態與氣態的原子分布示意圖。固態與液態的差異主要是對稱性不同，液態與氣態則是密度不同。

既然液體裡原子之間的距離比較小，在固定的溫度下把氣體加壓也可以得到液體。此外，把液體的溫度繼續降低，很容易猜得到在足夠低的溫度下，液體會凝結成固體。但是與氣體凝結成液體相比，實驗發現液體的凝固不一定伴隨著體積的減少！這是個非常重要的差異。如果可以看見原子在氣體、液體與固體裡的照片，這個差異就很容易了解。

氣體與液體的不同是源於原子間距離的不同，液體與固體的不同則是源於原子排列方式的不同。固體裡的原子排列具有特別的周期性，每一個結構的單元稱為「晶格」。這些晶格告訴我們，固體與液體具有不同的對稱性，液體從四面八方看都一樣，固體則由晶格定出了幾個特別不同的方向。

從典型的相圖中，可以看出在給定的溫度與壓力下，某物體會處於氣態、液態或固態。不同狀態間的邊界稱為「相共存線」，如果改變溫度或壓力使一系統從相共存線的一側進入另一側，則這個系統的密度或對稱性會突然改變，稱為「相變」。

首先注意到在低壓的情形下，氣體降溫後可以直接凝結為

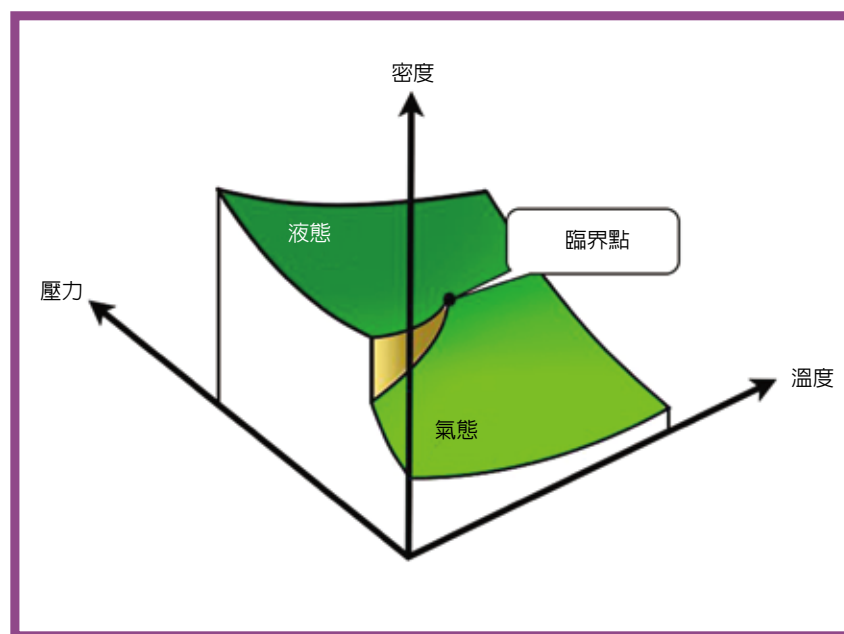
固體，而不需先凝結成液體。這與先前提到的「液態的存在並非顯而易見」的敘述相符。的確，只是改變溫度不一定可以看到液態。

另一個值得注意的是，液態與氣態的相共存線止於一個稱為「臨界點」的地方，代表了高於臨界壓力時，把氣體降溫並不會發生突然凝結的現象—系統內原子間的距離會逐漸變小，但不會發生相變。如果繼續降溫，這系統最後會凝結為固體，但是氣—

液相變不見了。因此，液態只存在於某個特定的壓力範圍內，和氣態或固態真的是截然不同。

前面提到，在高壓下，氣體可以不經氣—液相變就凝結為固體是一個令人困惑的事。從相圖上來看，高壓下的凝結明明就發生在液態與固態的相共存線，從高溫降下來時卻沒有氣態凝結為液態的相變，到底是怎麼一回事？

如果把這個系統在臨界點附近的密度記錄下來，在原來



● 氣—液相變臨界點附近的密度—壓力—溫度圖。系統存在的溫度、壓力與密度是曲面上的一點，這曲面在氣—液相共存線有一個峭壁。

液體之所以難以了解，正是因其組成原子相互間的高度相關（不像氣體），與原子排列在時空都不規則（不像固體）的緣故。

的壓力—溫度圖上，加上密度為第三個維度，這個系統的物理性質就可以由壓力—溫度—密度這個三度空間中的一個曲面來表示，但這個曲面在相共存線是斷裂的。如果把這張圖看成一個地區的地形圖，則相共存線就像是一個峭壁，峭壁的高度在臨界點是0，然後隨著與臨界點的距離增加而增加。如果在相共存線（峭壁）旁，我們會說線的一邊是液態（懸崖），另一邊是氣態（深谷）。但只要繞過臨界點而行，從深谷到懸崖根本不需要攀岩。

這樣看來，液態與氣態除了密度不同外，其實並沒有根本的差異，因此物理學家常把氣體與液體合稱為「流體」。在臨界點附近，這兩態幾乎沒有任何差別；遠離臨界點時，這兩態的密度與黏滯性雖然相差很大，但是它們的運動學都可以由同一組方程式來描述。另一方面，具有不同對稱性的固體，就要用相當不同的方程式才能描述其運動。因此，如果只把物質歸類為固體與流

體，也不算差太多。

有趣的是，即使很粗略地把液體與氣體統稱為流體，相圖裡流體的領土中仍然存在著氣—液共存這個峭壁，而許多非常有趣的現象都在這裡發生。雖然我們都會說：「把1大氣壓下室溫的水加熱到攝氏100度，繼續加熱後水會沸騰，直到所有的水都轉變為水蒸氣以後，溫度才會繼續上升。」但如果仔細探究，這裡面還有許多故事呢。

液態為什麼難以了解

最後，看看為什麼雖然可以把氣體看成低密度的流體，把液體看成高密度的流體，可是我們對液體的認識比起氣體卻少了很多。

早在19世紀中葉，物理學家就發現可以把氣體想成許多在三度空間中不斷運動的小球。小球的平均動能與溫度成正比，並以直線運動，而且小球在兩次碰撞間走的距離比小球半徑大得多。這個模型可以用常見的數學技巧來分析，因為對每一個原子而言，一次碰

撞所經歷的時間比兩次碰撞間的時間短得多，所以這個系統的總能量很接近其總動能，原子間的位能只占系統總能量的一小部分，使得系統的行爲很接近理想氣體。

可是一旦進入了遠離臨界點的液體，原子間的距離與原子的大小相當接近，因此原子之間的相互作用力非常重要。可是原子的排列不但沒有像固態那樣地規律，任何一個原子的鄰居數目還會隨時間不斷變化。

液體之所以難以了解，正是因其組成原子相互間的高度相關（不像氣體），與原子排列在時空都不規則（不像固體）的緣故。要對液體有更全面的了解，還得等我們對複雜系統的研究有更犀利的工具才行！

陳宣毅·黃慕傑

中央大學物理學系