

- 宏觀平衡與微觀分子世界的連結（出題者：江昀緯）

熱力學主宰化學平衡的狀態與移動方向，是一門古老、但非常有用的學門。在分子微觀的尺度中，分子反應可以是可逆的，但從宏觀大尺度角度來看，反應過程是不可逆的。

熱量總是從高溫物體傳到低溫物體，而不會自發的倒過來。像是『覆水難收』這件事，你把一杯水倒進一桶水裡，你再也無法取回同樣的一杯水，什麼道理？這是微觀尺度中的機率在作用。溫度、物質、或分子不均勻的分佈是非平衡態，而均勻分佈是平衡態，前者所對應的機率會遠遠小於後者出現的機率，所以前者無法維持現狀，會自發性的向後者過渡、彷彿自然界有一股驅動力將反應推向後者，而後者向前者過渡的機率很小，所以平衡態可以維持長久。

宏觀的熱力學理論中把這一切歸結到一條定律中，即熱力學第二定律，並引進『熵』（ S ）這樣一個物理量來刻畫它。按熱力學第二定律，沒有外部的干預，一個孤立系統的熵只會自發地增加，而不會減少。處於熱平衡態時熵達到極大，這就是所謂的『熵增加原理』。然而，在宏觀的理論框架裡，熵的本質是看不清楚的，無法直接量測獲得、無法具體化。波茲曼（Boltzmann）給了熵一個微觀尺度下的定義，即 $S = k \log(W)$ 。上式中的 k 是波茲曼常數， W 就是給定條件下可獲得的微觀量子態的數目（或是會出現的微觀分子狀態總數目），即宏觀態出現的機率。不難看出，熵增加原理的本質是機率的法則在起作用。

考慮兩個相同(identical)的單體(monomer)分子在一個試管中，隨著溫度的變化會形成雙聚體(dimer)、或維持單體狀態，試管內的總體積可簡化為在一維空間中有 L 個一樣尺寸的小空間所構成，每個小空間恰只能容納一個分子，而每個分子分佈到每一格小空間的機率都一樣。當分子一旦形成雙聚體（也就是兩個分子相鄰的情況發生時），其對應的能量 (U) 會比單體時的能量降低 ϵ 。

- (1) 利用上述原則，請列出形成雙聚體、單體時分別對應的熵為何？
- (2) 接著，若要將溫度 (T) 的效應考慮進來，必須以自由能 ($F = U - TS$) 的形式來描述系統狀態，自由能越低，代表系統越趨穩定，平衡就會往自由能低的狀態移動。請分別列出形成雙聚體、單體時對應的自由能。

- (3) 請分別畫出雙聚體、單體的自由能隨著溫度變化的曲線。
- (4) 依照上題曲線的變化，請討論該如何藉由溫度變化得以調控分子維持在單體、或雙聚體狀態？並推導出單體、雙聚體轉換發生時的臨界溫度？