

淺談

溫度與熱平衡

作者：沈祐德

審稿：蔡政達教授

什麼是溫度？溫度跟能量有關係嗎？
熱平衡是什麼達到平衡？

大部分人第一個接觸到的溫度，是攝氏溫度以及華氏溫度。我們用它們來標示的天氣如何、今天出門需不需要穿外套；用來衡量體溫，是否發燒或失溫。歷史上，是華氏溫標(Fahrenheit)先出現。我們知道冰水加鹽巴會更冰，而 Daniel Gabriel Fahrenheit 也知道。他以冰、水、氯化銨及其他鹽類的混合物定為 0 度、正常人的體溫訂為 96 度、冰水恰好能同時存在的溫度（冰點）定為 32 度，就得到了華氏溫標。Celsius 則分別訂熔、沸點為 100 與 0 度，這是原始的攝氏溫度——因為他住的地方長期比冰點還冷，為了不讓負值出現而如此定義。後來的科學家 Christian 才把兩者倒過來，變成我們現在用的攝氏溫標。而克氏溫標，則是在導熱力學定律時定出來的；它是根據理論而訂定的溫標。

但了解這些，我們還是不知道溫度跟能量究竟有什麼關聯。我們知道在一般狀況下，能量似乎有隨著溫度增加而增加的趨勢。難道中間沒有量化的關係式嗎？根據這個趨勢，溫度有可能是度量系統能量的標準嗎？

一切的一切，都要從 Multiplicity（以下以英文字母 " g " 代之）說起。 g 的概念是「系統中可能存在的狀態數」。我們都學過，一個氫原子理論上有一個電子，而電子自旋可能為上/下 (spin up/down)、也知道電子可以存在不同的軌域： $1s, 2s, 2p$ 。所以一個基態氫原子的電子可能的狀態，是 $1s \uparrow$ 或 $1s \downarrow$ ，也就是說它的 " $g_0 = 2$ "。以此類推，第一激發態有 $(2s/2p) \times (\uparrow/\downarrow)$ ，所以 " $g_1 = 4$ "。

當然，如果今天換成探討 Li 元素（三顆電子），就會有許多排列組合的變化：

$$\begin{aligned} g_0 &= \{1s \uparrow, 1s \downarrow, 2s (\uparrow, \downarrow)\} \\ &= 2, \end{aligned}$$

（要注意不是 $2 \times 3! = 12$ ，因為電子全都長得一樣，我們沒辦法分辨哪一顆在哪裡。所以沒有排列數 $3!$ ）

$$\begin{aligned} g_1 &= \{1s \uparrow, 1s \downarrow, 2p (x, y, z) \times (\uparrow, \downarrow)\} \\ &= 6. \end{aligned}$$

以此類推。（以上 2 例中，0 代表基態、1 代表第一激發態。）

說到這裡，不難發現 Multiplicity 是與能量息息相關的一個物理量。當我們的系

統有更多原子、每個原子又有更多電子時，計算出來的 g 將會是一個天文數字。透過微積分與排列組合，在特定的系統中， g 可以以 N, V, E 的函數形式表達。其中， N 為系統的粒子數， V 為系統的體積，而 E 為系統的能量。

對 g 有了些許的了解後，接下來我們可以切入「熱接觸(Thermal contact)」的概念。我們常被它的中文翻譯名稱給誤導，認為熱接觸是指兩個溫度不同的物體交換能量（注意，我們還沒定義「溫度」），但這並非完全正確。熱接觸有兩個重要的概念：

允許兩系統互相交換能量。有時候我們說 weak thermal contact，這裡的 weak 指兩系統可以彼此交換很小的能量。

兩者互相交換能量後，兩系統各自的 Multiplicity 函數形式（上一段我們提到 " g " 有時候可以函數形式表示）不會改變。

今天我們把兩個物體作熱接觸：系統 1 與系統 2。兩個系統之間當然可以互相交換能量，不妨假設他們的能量分別為 U_1 跟 U_2 ；由於能量守恆，所以兩系統總能 $U = U_1 + U_2$ 是定值，但 U_1 與 U_2 並不時時刻刻都是定值。則對於特定的狀態 " $U_1 = U_1^*$ "，此狀態存在的機率為：

$$P(U_1^*) = \frac{[g_1(U_1^*) \cdot g_2(U - U_1^*)]}{g(U)}$$

分子的 g_1, g_2 代表兩獨立

(Independent) 系統所有可能的組合狀態數；分母代表總體來說，能量為 U 的系統有的所有可能狀態數。

兩物熱接觸，我們最感興趣的是它最可能出現的狀態——熱平衡 (Thermal equilibrium)。 U 是常數，所以右式的分母是常數；最可能的組態等價於當系統有 U_1^* 的能量使 $P(U_1^*)$ 最大。所以想要求熱平衡的組態，即求 $P(U_1^*)$ 的最大值，也就是求 $g_1 \cdot g_2$ 的最大值。最大值發生在微分等於 0 時，故：

$$d(g_1 \cdot g_2) = 0$$

或

$$g_1 \cdot d(g_2) + g_2 \cdot d(g_1) = 0$$

而 g 是 U 的函數，所以 $dg = dU(\partial g / \partial U)$ 。上式就變為：

$$g_1 \frac{\partial g_2}{\partial U_2} d(U_2) + g_2 \frac{\partial g_1}{\partial U_1} d(U_1) = 0$$

先前提到 $U_2 = U - U_1$ ，故 $d(U_2) = -d(U_1)$ 。又因為 $d(U_1) \neq 0$ ，所以將整條式子除去 dU_1 可得：

$$-g_1 \frac{\partial g_2}{\partial U_2} + g_2 \frac{\partial g_1}{\partial U_1} = 0$$

移項得

$$\frac{1}{g_2} \frac{\partial g_2}{\partial U_2} = \frac{1}{g_1} \frac{\partial g_1}{\partial U_1}$$

因為 $d \log(x) = dx/x$ ，故可簡化成

$$\frac{\partial \log(g_2)}{\partial U_2} = \frac{\partial \log(g_1)}{\partial U_1}$$

我們得到一件很重要的事情：兩系統熱

接觸達到熱平衡時，它們各自的 $\log(g)$ 對 U 的偏微分相等！如果我們定義 Fundamental Temperature， τ ：

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{\partial \log(g)}{\partial U}$$

就能得到熱平衡的判斷式：

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_2} \text{ 或 } \tau_1 = \tau_2$$

達成熱平衡時兩者溫度相等！

等等，是否覺得莫名其妙，為什麼那樣定義？為什麼要繞一圈來定義溫度的倒數，不直接定義等價的值是溫度就好？我們先跳脫這些複雜的計算，來看看 $(1/g)(\partial g/\partial U)$ 代表什麼。 dg/dU 是什麼？它代表了假如系統現在有一個物理量叫做 g ，它會隨 U 而減少（或增加）；再除一個 g 代表它佔減少（或增加）前的 g 的百分比。這是不是很像半衰期的公式？我們若定義

$$-\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{\tau}$$

（負號因為 N 減少），因為

$$d \log \left(\frac{1}{x} \right) = -\frac{dx}{x}$$

所以在極短的時間 Δt 內，

$$\Delta \left[\log \left(\frac{1}{N} \right) \right] \approx \frac{\Delta t}{\tau}$$

兩邊取指數得

$$N(\Delta t) = N(0) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta t}{\tau} \right)$$

這裡的 τ 代表什麼？它是一個時間的度量標準，度量時間 t 對物理量 N 的影響。粗略地說，當原系統經過 τ 的時間後，系統的物理量 N 會變成原本的 $\exp(-1)$ 倍；精確地說，當原系統經過極短時間 Δt 後，系統的物理量 N 會變成原本的 $\exp(-\Delta t/\tau)$ 倍。

講完這個例子，你大概能明白為什麼要那樣定義溫度了吧。我們把這條式子展開：在加入微小的能量變化 ΔU 時

$$\frac{\Delta \log(g)}{\Delta U} \doteq \frac{1}{\tau}$$

將能量移項後取指數得

$$g(U + \Delta U) = g(U) \exp \left(\frac{\Delta U}{\tau} \right)$$

所以，Fundamental Temperature 的物理意義是：假設我們今天給系統 ΔU 的能量，則此系統的 Multiplicity 會增加 $\exp(\Delta U/\tau)$ 倍，這時我們說此系統的 Fundamental Temperature 為 τ 。所以說的白話一點， τ 是一個用來度量能量 (U) 的標準，是 g 增加或衰減多寡的指標；正如半衰期 τ 是度量時間的標準，是粒子數 N 增加或衰減多寡的指標。

那我們就很容易理解「熱平衡」時，到底是什麼東西「平衡」了。我們可以分別把兩個系統的 Multiplicity 函數寫出來：

$$g_1(U_1 + \Delta U) = g_1(U_1) \exp \left(\frac{\Delta U}{\tau_1} \right)$$

$$g_2(U_2 - \Delta U) = g_2(U_2) \exp \left(-\frac{\Delta U}{\tau_2} \right)$$

假如熱平衡時，系統 1 從系統 2 那得到 ΔU 的能量（即系統 2 少了 ΔU 的能量），那麼系統 1 的 g 是原本的 $\exp(\Delta U/\tau_1)$ 倍、系統 2 的 g 是原本的 $\exp(-\Delta U/\tau_2)$ 倍。既然已經達到熱平衡，代表 $g_1 \cdot g_2$ 應該已經是最大值了；那麼如果要維持熱平衡，若且唯若增加與減少的倍數相乘等於 1，否則 $g_1 \cdot g_2$ 不再是最大值，代表 $P(U_1^*)$ 不再是最大值，代表這個狀態並不是最可能出現的狀態，就不是熱平衡狀態。即

$$\exp\left(\frac{\Delta U}{\tau_1} - \frac{\Delta U}{\tau_2}\right) = 1$$

因為 $\Delta U \neq 0$ ，故

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_2}$$

所以根據定義，熱平衡時，很直觀的事情是 $\partial \log(g)/\partial U$ 相等；而 τ_1 會等於 τ_2 ，才是不直觀的事情。

在一些更深入的計算中，我們可以得到理想氣體的平均能量為 $3/2 \tau$ ；而我們從氣體動力論又得到平均能量應該是 $3/2 k_B T$ 。這時候終於把 τ 跟 T 搭上線了——他們相差了 k_B （波茲曼常數）倍。