

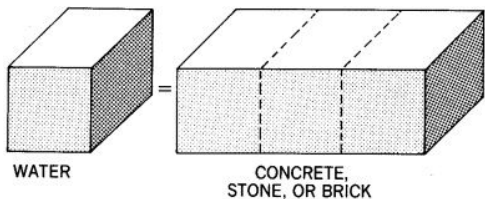
06

CM 실패-고체열용량

모든 것을 할 수 있으면서도
 행동하지 않는 사람보다 비참한 것은 없다.
 - 클라우디오스 갈레노스 -

■ 열용량

책상위에 철판과 나무판을 두고 가만히 놓아두면, 방안의 온도와 열적평형(열역학 0법칙)을 이루어 철판과 나무판의 표면온도는 모두 같아진다. 이때 양손으로 두 판을 각각 만져보면 철판이 더 차갑게 느껴진다. 분명히 같은 표면온도를 지녔음에도 불구하고 손바닥을 데었을 때 온도차이가 나는 것이다. 이는 물체가 지닌 열을 보관할 수 있는 용량의 차이 때문이며, 이를 열용량(C, heat capacity)라고 한다.



■ 콘크리트 3배의 열용량인 물

열용량은 가해진 열량(Q)에 비례하고 온도변화(ΔT)에 반비례한다. 일반적으로 열용량은 질량에 비례하는 시량변수(extensive property)이므로 단

위질량으로 나뉜 시강변수(intensive property)인 비열(c, specific heat)을 주로 사용한다.

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v \quad C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P \quad \text{따라서 } Q=mC\Delta T=c\Delta T$$

$$\rightarrow \left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v + R \rightarrow C_P = C_V + R \quad \text{로, 같은 양의 열을 가}$$

|정적, 정압 열용량의 관계식|

할 때 온도변화가 적은 경우 물질의 열용량이 크다. 뜨거운 여름, 해수욕장의 모래가 바닷물보다 뜨거운 것은, 모래의 열용량이 작아서 온도변화가 크게 나타나기 때문이다. 겨울에 동해가 황해보다 따뜻한 이유도 수심차이로 인한 열용량 편차로 해석할 수 있다.

■ 분자에 따른 운동에너지와 정적 열용량

Singular molecule: dominant translation

$$E_{kinetic} = E_{trans} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT = \frac{3}{2}RT$$

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \left(\frac{dE_{trans}}{dT}\right)_v = \frac{3}{2}R = 1.5R$$

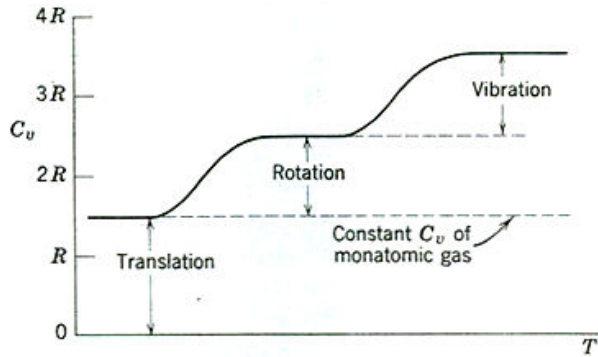
Binary molecule

$$E_{kinetic} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} = \frac{3}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT = \frac{5}{2}RT$$

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \left(\frac{dE_{kinetic}}{dT}\right)_v = \frac{5}{2}R = 2.5R$$

열역학적 기본 관계식을 이용하면, 정적조건의 열용량(C_V)와 정압조건의 열용량(C_P)를 계산할 수 있으며, 이상기체 조건에서는 C_P가 C_V 보다 기체상수 R만큼 크게 된다. 분자의 운동은 크게 병진

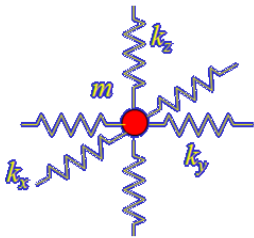
(translation), 회전(rotation), 진동(vibration)으로 구성되며, 단분자(monoatom) 기체의 경우는 주로 병진운동이 주요한 운동에너지가 된다. 또한 병진운동은 3차원 공간상에서 발생하므로, 각 방향을 고려하여 개별 단위축의 3배의 운동에너지를 지



분자의 운동에너지 구성에 따른 정적 열용량

닌다. 따라서 단분자는 E_K 가 $3/2RT$ 가 되며, C_V 는 $1.5R$, C_P 는 $2.5R$ 이 된다. 이분자(binary)의 경우는 병진운동뿐만 아니라 회전, 진동도 작용하게 되어, E_K 가 $5/2RT$ 가 된다. 정적열용량은 구성하고 있는 이상 기체가 복잡해질수록 $(1.5+n)R$ 로 증가하지만, 실제기체는 분자간의 상호작용력으로 인해 이를 만족시키지 못한다.

고체분자의 경우는 기체와는 다르게 병진운동이 어려우므로 단진동 에너지로 고체 열전달을 생각하게 된다. 고체내 원자들은 결



$$E_1 = E_K + E_U$$

$$= \left(\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2\right) + \left(\frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2\right)$$

$$\bar{E}_1 = 6\left(\frac{1}{2}k_B T\right) = 3k_B T$$

고체 단진동에너지의 합

정구조에 내에서 격자(lattice)간의 거리만큼 떨어져 있고 이들의 진동은 원자간의 스프링으로 연결된 모델로 해석하게

된다. 따라서 고체 원자 자체가 발생하는 운동에너지(분자자체, E_K)와 원자사이의 결합을 스프링의 단분자 운동으로 고려한 스프링 운동에

너지(분자결합, E_U)로 간주한다. 두 운동에너지는 모두 3차원으로 작용한다고 보고, 고전물리학에 의해 에너지 균등분배 원리를 적용하면 모든 개별 운동에너지는 $1/2kT$ 가 된다. 따라서 총 단진동에너지는 $1/2kT$ 의 6배인 $3kT$ 가 된다.

■ 듀롱-페티 법칙

고체 1개 원
자에 관한 단
진동 에너지를
N개의 원자
진동으로 고

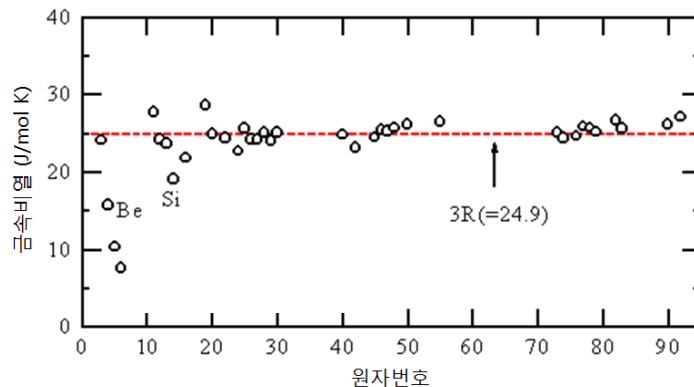
$$\text{Energy per mole} = 3kTN_A$$

k = Boltzmann's constant
 T = Temperature in Kelvins
 N_A = Avogadro's number

The Law of Dulong & Petit $C_V = \frac{\partial}{\partial T}(3kTN_A) = 3kN_A / \text{mole} = 24.94 \text{ J / mole K}$

[고체열용량에 관한 듀롱-페티 법칙]

려하면, $3NkT$ 가 되고, 이를 다시 단위 몰당 에너지로 고치면 $3NkT/n$ 은 $3N_AkT=3RT$ 가 된다. 따라서 고체의 정적열용량은 $3RT$ 라는 고체 1 몰당 운동에너지를 온도에 관하여 미분한 항이기에 $3R$ 로 귀결된다. 즉, C_V 는 $3R$ 로, 약 25 J/molK이 된다. 이는 300K 이상



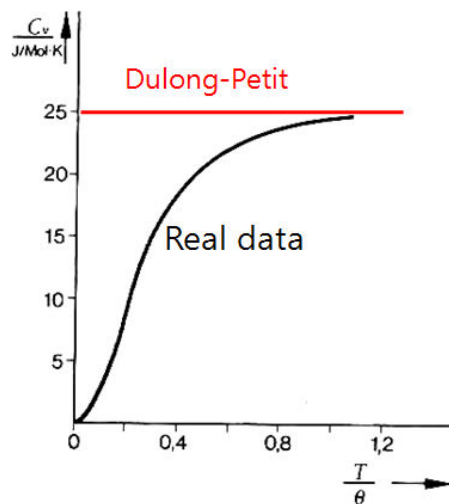
[고체의 원자번호에 따른 비열]

의 고체 열용량은 일정하다는 듀롱(Pierre Dulong, 1785-1838)-페티(Alexis Petit, 1791-1820)의 법칙으로 완성된다.

구리의 경우 비열이 0.386 J/gK라서 분자량(63.6 g/mol)을 곱하면 24.6 J/molK가 나온다. 납(207 g/mol)의 경우도 0.128 비열값을 이용하면 26.5 J/molK가 된다. 이처럼 상온 이상의 온도조건에서는 고체열용량이 듀롱-페티의 법칙을 잘 따르게 된다.

■ 저온 고체열용량

20세기 초의 물리학에서 가장 미스터리한 일종의 하나는 비열을 도입할 때 전자의 기여가 등장하지 않는다는 것이다. 그 이유를 현대물리학 관점에서 살펴보자면, 300K에서 구리의 단진동에 의한 열에너지(thermal energy, kT)는 0.026 eV 인데 반해 페르미(Enrico Fermi, 1901-1954) 에너지(E_F)는 7 eV나 된다. 따라서 구리내의 전자는 모두 페르미 준위로부터 벗어나버린 상태이고, 구리의 열에너지는 전자의 아주 작은 일부($0.027/7=0.4\%$)와 상호작용하게 된다. 이는 상온의 일반적인 온도에서는 전자가 열에너지 작용에 기여하지 않는다고



전체 온도조건에서의 고체열용량

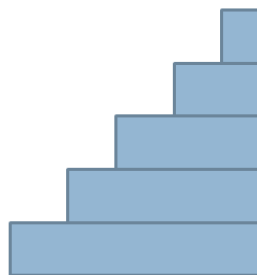
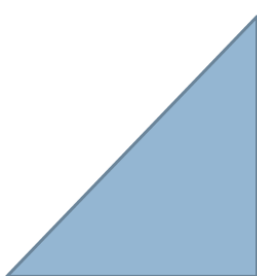
보는 고전열역학이 맞다는 뜻이 된다.

그러나 온도가 낮아지면, 고체 원자내 운동에 대한 자유도가 억제되고 격자사이 간격도 좁아지고 된다. 이로서 고체의 단진동에 의한 운동에너지가 감소하게 될 수밖에 없다. 분자의 무질서도가 0이 되는 절대영도(0K) 조건이 된다면 단진동에 의한 열에너지는 사라지게 되고 당연히 C_V 도 0이 된다. 즉 저온 고체열용량에 대해서는 듀롱-페티의 법칙이 더 이상 성립하지 않고, 온도에 따라 점진적인 감소를 하게 된다.

■ 아인슈타인의 등장

고전물리학에서는 진동을 연속적이고 아날로그적이라고 보았으며, 맥스웰-볼츠만의 통계역학과 에너지균등분배를 이용하였다. 반면 아인슈타인은

플랑크의 양자가설을 바탕으로 진동에너지 또한 불연속적이며 디지털이라고 생각하였다. 흑체복사의 평균에너지를 고전물리학에서는 kT 로 보



$$E_{CM} = \frac{\int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} dE}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} dE} = kT$$

$$E_{QM} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

볼츠만 분포를 이용한 CM과 QM의 진동에너지

았으나, 플랑크의 해석에서는 $nh\nu$ 라는 양자화된 에너지의 평균값인
 지수함수 형태로 나타낸다. 단진동에서도 동일한 해석을 도입하면, 볼
 츠만의 분포를 온도만의 함수로 나타내는 고전물리학 개념과 온도와
 진동수의 함수로 나타내는 양자론의 개념으로 비교할 수 있다.

■ 아인슈타인의 고체열용량 공식

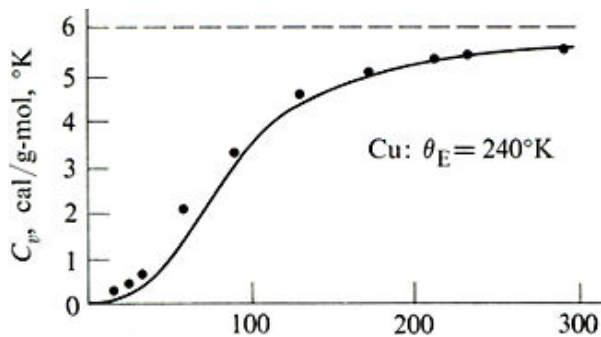
3D 단진동 $\rightarrow E = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$

$$C_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{U}{n} \right)_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) = \frac{-3Nh\nu \left[e^{h\nu/kT} \left(\frac{-h\nu}{kT^2} \right) \right]}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2} = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2}$$

아인슈타인 모델 $\rightarrow C_V(T) = \frac{3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T} - 1 \right)^2} \quad \theta_E \equiv \frac{h\nu}{k}$

1907년 아인슈타인은 1차원 단진동에너지 값인 E_{QM} 을 3차원
 단진동으로 바꾸게 된다. 즉 3방향 진동수가 모든 같다는 전제하에
 3D 단진동을 계산하고 이를 이용하여 고체 열용량을 계산하였다. 아
 인슈타인 공식(Einstein formula)의 계산 결과는 조금 복잡해 보이지

만 전형적인 S-형 성장
 곡선을 나타내게 된다.
 아인슈타인은 공통되는
 진동수를 온도로 치환
 하는 아인슈타인 특성
 온도(θ_E)를 도입하여,
 온도와 진동수의 관계



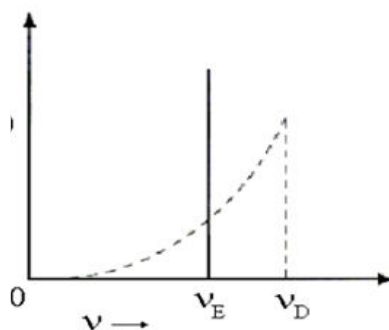
아인슈타인 식에 의한 구리의 고체열용량 예측

를 정의하였다.

아인슈타인 식을 고온의 조건에서 변형시키면, QM의 CM화를 이룰 수 있다. 즉 고온이면, θ_E/T 가 1보다 상당히 작기 때문에 지수함수는 테일러 전개($e^x=1+x$)에 의해 이 값은 $1+\theta_E/T$ 가 되고, 유도한 아인슈타인의 C_V 식의 변형을 통해 C_V 가 $3R$ 이 된다. 이는 듀롱-페티의 식과 동일하게 됨을 알 수 있다. 실험값과는 완벽하게 일치하지는 않지만 어느정도 개형을 맞췄다고 할 수 있다.

■ 디바이 모델

아인슈타인 식이 실험값을 정확히 근사시키지 못한 이유는 3방향 진동수를 모두 동일하게 가정했다는 것에 문제가 있다. 이 때문에 온도를 낮출수록 더 빨리 고체열용량이 0에 가까워지는 현상이 발생했다. 1912년 디바이(Peter Debye, 1884-1966)는 아인슈타인 식의 한계점을 지적하면서, 고체열용량 문제를 해결하였다.



디바이 진동수 범위

흑체복사의 공동내 전자기파의 mode와 유사하게 간주하여, 한 개의 진동모드에 관한 아인슈타인이 진동수를 0부터 최대 진동수 (ν_D)까지 있다고 보았다. 즉 아인슈타인은 진동수가 ν_E 로 하나만 보았지만, 디바이는 3방향 모두 진동수가 다를 수 있고 고체내 진동모드는 최대값 범위내에서 자유롭다고 생각하였다. 단 정상파를 만들

수 있는 모드내의 진동수를 지나기에 진동에너지는 양자화 되어 있다. 즉 원자간의 결합배열을 현의 진동으로 보았으며, 현내에서는 정상화의 진동만을 일으킨다고 보았다.

■ 디바이의 고체열용량 공식

모드내 에너지 $\rightarrow E = h\nu = \frac{h\nu_s}{\lambda} = \frac{h\nu_s n}{2L}$

총 격자 진동에너지 $\rightarrow U = 3 \int_0^{E_{\max}} \frac{E}{e^{E/kT} - 1} dE = \frac{3\pi}{2} \int_0^{n_{\max}} \frac{h\nu_s n}{2L} \frac{n^2}{e^{h\nu_s n/2LkT} - 1} dn$

$x = \frac{h\nu_s n}{2LkT}$

$U = \frac{9NkT^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$

디바이 고체열용량 $\rightarrow C_V = 9Nk \left[\frac{T}{T_D} \right]^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$

디바이의 고체열용량 증명과정에서는 v_s 라는 고체내 진동속도 개념이 도입되고, 상수들의 묶음인 x 로 간략히 표현된다. 유도한 디바이 식은 전영역에 걸쳐 고체열용량을 정확히 묘사하고 있음을 알 수 있다. 아인슈타인이 파울리의 양자개념을 도입하고, 디바이가 3D

진동수의 차별화를 두면서 CM으로는 해석하지 못하던 저온에서의 고체 열용량 문제를 해결하였다. QM의 CM화

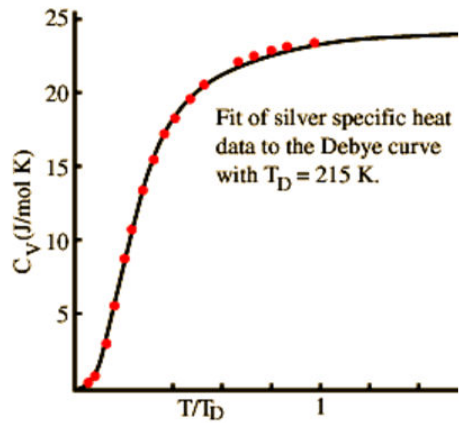
$$C_{metal} = \frac{\pi^2 N_A k^2}{2E_F} T + \frac{12\pi^2 N_A k}{5T_D^3} T^3$$

[전자 기여 고려한 열용량]

조건인 고온조건($T \gg T_D$)에서는 또다시 테일러 전개($e^x - 1 = x$)를 이용하여 간략화 시키면, C_V 가 정확히 $3R$ 이 된다. 온도가 T_D 보다 낮은 조

건에서는 C_V 가 T^3 에 비례하는 형태로 변형된다.

그러나 디바이 식에서도 여전히 전자의 기여도가 추가되지 않았다. 따라서 극저온이 되면 $C_V \sim T^3$ 이라는 관계식에서 약간씩 벗어나게 된다. 이를 보정하기 위해서는 온도에 비례하면서 페르미 에너지에 반비례하는 전자에 의한 열용량(C_{electron}) 관계식과 기존의 고체 진동에 의한 열에너지 발생 항인 T^3 에 비례하는 열용량($C_{\text{vibration}}$)을 동시에 고려해야 한다.



디바이 식에 의한 은의 열용량 근사

■ QM의 CM화: 고체열용량

아인슈타인 제한조건

$$\frac{\theta_E}{T} \ll 1 \rightarrow C_V(T) \approx \frac{3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left(1 + \frac{\theta_E}{T}\right)}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} - 1\right)^2} \approx 3R$$

$$\frac{\theta_E}{T} \gg 1 \rightarrow C_V(T) \approx \frac{3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}\right)^2} \approx 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

디바이 제한조건

$$T \gg T_D \rightarrow U = \frac{9NkT^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} x^2 dx = \frac{9NkT^4}{T_D^3} \frac{T_D^3}{3T^3} = 3NkT \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk$$

$$T \ll T_D \rightarrow \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad U = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5T_D^3} \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 Nk}{5T_D^3} T^3$$

■ 등장인물 살펴보기



피에르 듀롱(Pierre Dulong, 1785-1838)

프랑스의 물리학자, 화학자이다. 그는 열용량과 기체의 팽창, 굴절률에 관하여 연구하였다. 의학도 공부를 하였으나 과학에 더 집중하였다. 유독한 삼염화질소(NCl_3)를 발견하였으나, 이때 두 개의 손가락과 한쪽 눈을 실명하기도 하였다. 그는 페티와 공동연구를 수행하였다.



알렉시스 페티(Alexis Petit, 1791-1820)

프랑스의 물리학자이다. 증기엔진의 효율증대에 관하여 연구하였으며, 카르롯(Carnot)이 진행한 열 엔진의 열역학적 효율에 관한 단초를 제공하였다. 동료인 듀롱과 함께 1819년에 발견한 금속의 고체열용량에 관한 듀롱-페티 법칙으로 유명하다. 고독한 학자답게 사진자료가 없다.



엔리코 페르미(Enrico Fermi, 1901-1954)

이탈리아의 물리학자이다. 상대성이론, 원자의 양자론, 분광학 등을 연구하였다. 1938년에는 중성자에 의한 인공방사능 연구의 업적으로 노벨 물리학상을 수상하였으며, 파시즘의 압박을 의식하여 수상 기회로 미국에 망명, 중성자 연구에 전념하였다. 맨해튼 프로젝트에도 참여하였다.



피터 디바이(Peter Debye, 1884-1966)

미국의 물리학자이다. 저온에서 비열 이론으로 아인슈타인의 비열식을 계량한 디바이 비열식을 제안하였으며, 양자론의 진보에 공헌하였다. 또한 x선 회절연구에서 셰러(Scherer)와 함께 작은 결정으로 된 물질의 결정 구조해석에 유력한 수단을 제공하였다.

