

엔트로피와 분자 특성, 상 및 성분의 관계

장재언[†]

서울시립대학교 화학공학과
02504 서울시 동대문구 서울시립대길 163
(2022년 8월 31일 접수, 2022년 11월 1일 수정본 접수, 2022년 11월 8일 채택)

Entropy and its Relation with the Property of Molecule, Phase and Component

Jaeon Chang[†]

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, 163 Seoulsiripdaero, Dongdaemun-gu, Seoul, 02504, Korea
(Received 31 August 2022; Received in revised form 1 November 2022; Accepted 8 November 2022)

요 약

열역학 계를 구성하는 분자들의 특성, 거시적 규정의 성분, 상의 종류가 엔트로피에 미치는 관련성을 고찰하였다. 같은 성분에 속하는 분자들의 불구별성에 대하여 고전역학과 양자역학의 관점의 차이를 이해하고, 분자의 특성이 거시적 분류의 기준인 ‘성분’과 부합하는가를 검토하였다. 계의 열역학적 미시 상태에 관한 정의를 명확히 함으로써 분자의 구별성에 기인하는 볼츠만 통계학의 결함을 제거하고, 그 결과로 엔트로피에 대한 깁스 역설이 해소된다. 유체 및 고체의 상 변화에서 분자의 불구별성, 대칭수, 그리고 실현되는 미시 상태들의 수의 변화가 분배 함수와 엔트로피에 미치는 영향을 고찰하였다. 특히, 결정성 고체는 에르고딕 가설을 따르지 않는 열역학 계로 다룰 수 있음을 보인다.

Abstract – We study the relationship of entropy with the properties of molecules and also with the macroscopic specifications of the system, *i.e.*, component and phase. Understanding different viewpoints of classical mechanics and quantum mechanics for the indistinguishability of molecules belonging to the same component, we discuss a few thermodynamic systems in which the properties of molecules are to be consistent with the *component* as a macroscopic term of classifying the molecules. With a clear definition of *thermodynamic microstate*, the drawback of the Boltzmann statistics caused by the distinguishability of molecules is avoided, and the Gibbs paradox of entropy consequently disappears. Corresponding to the characteristics of fluid and solid phases, we investigated the effects of the indistinguishability and the symmetry number of molecules and the number of microstates realized in time on the partition function and the entropy. In particular, we show that crystalline solid can be regarded as a system which does not satisfy the ergodic hypothesis.

Key words: Entropy, Distinguishability, Partition function, Symmetry number, Orientational order

1. 서 론

열역학은 열 및 온도와 관련된 물리화학적 현상을 이해하고, 화학 공정 설계에 중요한 방법과 자료를 제공한다. 거시적인 관점에서 엔트로피는 고립계가 평형 상태에 도달할 때 그 값이 최대가 되며, 이는 열역학 제2법칙으로 표현된다. 미시적인 관점에서 엔트로피는 계의 무질서의 척도로 인식되며, 계를 구성하는 분자들의 확률적 특성으로 나타난다.

본 연구에서는 분자의 구별성(distinguishability)과 대칭성, 성분과 상의 종류에 따르는 엔트로피의 성질을 명확히 파악하고자 한다. 전통적으로, 분자의 구별성과 불구별성(indistinguishability)의 문제는 고전역학과 양자역학의 관점의 차이에서 비롯되고, 고전역학과 분자의 구별성에 기초하는 볼츠만 통계학은 깁스 역설(Gibbs paradox)로 알려진 엔트로피에 대한 오류를 유발한다고 여겨져 왔다. 같은 종류의 분자들은 양자역학적으로 서로 구별할 수 없으며, 이러한 불구별성은 자연의 근본적인 성질이다. 볼츠만 통계학(고전 통계역학)에 양자역학적 불구별성에 의한 보정을 도입하면, 열역학적 극한에서 양자통계역학과 동일한 예측을 보인다. 이러한 경험에서 분자들의 구별이 원리적으로 가능한 볼츠만 통계학에는 근본적인 결함이 있다는 주장이 일반적으로 수용되고 있다.

깁스는 그의 저서에서 분자들의 불구별성을 반영하기 위하여 포

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjaee@uos.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

괄적 위상(generic phase)이라는 용어를 사용하였다[1]. N 개의 분자들로 이루어진 계에 대하여, 분자들을 서로 교환할 수 있는 모든 횟수 $N!$ 로 분배 함수를 보정함으로써 엔트로피의 크기 특성(extensive property)을 바르게 표현하였다. 양자역학에서 같은 종류의 분자들의 불구별성을 전제하는 것은 양자역학의 기본 가설들 중의 하나이다. 하지만, 이러한 두 영역에서의 불구별성이 명확하게 구별되지 않고 거의 같은 의미로 이해되어지는 경향이 있다. 즉, 양자역학적 불구별성이라는 자연의 속성이 많은 수의 분자들을 다루는 통계역학의 기저에서도 유효하게 작동하며, 결과적으로 분자들의 교환 횟수 $N!$ 으로 드러난다는 것이다. 이러한 인식은 양자역학의 놀라운 성공과 더불어 지속적으로 수용되어져 왔다[2].

본 연구에서는 위에서 언급한 고전 통계역학의 불구별성과 양자역학의 불구별성이 항상 일치하는 것이 아님을 다양한 사례들로 설명할 것이다. 그 과정에서 고전 통계역학의 교환 횟수 $N!$ 의 도입이 거시 열역학의 주요 기준으로서의 '성분'과 밀접한 관계를 가진다는 것을 보이고, '성분'이 분자들의 상이함을 어떻게 규정하는가에 대하여 논의할 것이다. 또한, '상'의 종류에 따라서 고전 통계역학의 보정 인자가 달라짐을 살펴볼 것이다. 위치 및 배향 질서가 존재하는 결정 상과 그러한 질서가 부재하는 유체 상에 대한 보정 인자의 차이를 설명하고, 배향 질서가 변화하는 고체-고체 상전이에 수반하는 엔트로피 변화를 최근의 분자 시뮬레이션 결과와 비교해 볼 것이다.

2. 이상 기체

분자들이 원리적으로 구별이 가능한 고전역학적 관점을 따르는 볼츠만 통계학에서 단일 성분 이상 기체의 엔트로피는 다음과 같이 표현된다[2,3].

$$S = k \ln \Omega_D = k \ln \left[V^N \frac{(2\pi m E / h^2)^{3N/2}}{\frac{3N}{2}!} \right], \text{ 구별가능계} \quad (1)$$

여기서 S 는 엔트로피, k 는 볼츠만 상수, Ω 는 미시정준(microcanonical) 앙상블의 분배 함수, 아래 첨자 D 는 구별가능계를 나타내며, V 는 계의 부피, N 은 분자들의 수, m 은 분자 질량, E 는 내부 에너지, h 는 플랑크 상수이다. 분자들이 서로 구별되는 계의 엔트로피를 고전 통계역학으로 유도한 식 (1)은 엔트로피의 크기 특성(extensive property)을 올바르게 나타내지 못한다. 예를 들면, N 개의 분자들로 구성된 계의 엔트로피가 S 라고 할 때, 동일한 열역학적 상태에 있으면서 $2N$ 개의 분자들을 가지는 계의 특성들은 그 부피가 $2V$, 내부 에너지가 $2E$, 그리고 엔트로피는 $2S$ 이어야 한다. 하지만, 식 (1)은 엔트로피의 그러한 열역학적 크기 특성을 나타내지 못하는데, 이를 깁스 역설이라 한다[4].

깁스는 식 (1)로 주어진 구별가능계의 분배 함수 Ω_D 를 N 개의 분자들이 서로 교환 가능한 횟수 $N!$ 로 나눔으로써 이러한 역설을 수정하였다.

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[V^N \frac{(2\pi m E / h^2)^{3N/2}}{N! \frac{3N}{2}!} \right], \text{ 구별불가능계} \quad (2)$$

Sterling 근사식 $\ln N! \cong N \ln N - N$ 을 이용하여 식 (2)를 정리하면

$$S = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right], \quad (3)$$

가 되어, 세기 특성(intensive property)들 S/N , V/N , E/N 의 관계식으로 표현된다. 단위 분자로 이루어진 이상 기체의 내부 에너지는 분자들의 병진 운동에 관한 평균 운동 에너지 $E = (3/2)NkT$ 로 표현되며, 이를 대입하면

$$S = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right], \quad (4)$$

가 되어, 이상 기체의 엔트로피가 밀도와 온도의 함수로 얻어진다.

깁스는 그의 저서에서 분자들의 불구별성을 고려하기 위하여 포괄적 위상(generic phase)이라는 용어를 사용하였다[1]. 예를 들어, 같은 종류의 두 분자들을 서로 교환하면 계의 고전역학적 위상(위치와 운동량)은 달라지지만, 계의 포괄적 위상은 교환의 전후에 변함이 없다는 것이다. N 개의 분자로 이루어진 계에서 분자들을 교환할 수 있는 가능한 모든 횟수는 $N!$ 이며, 고전적 위상들의 수를 $N!$ 로 나눈 수가 포괄적 위상(미시 상태)들의 갯수이다. 보정 인자 $N!$ 의 도입으로 엔트로피의 크기 특성이 바르게 표현된다는 사실은 고전역학 기반의 통계역학에서 분자들의 불구별성이 필수적인 속성이라는 것을 의미한다.

양자역학에서도 같은 종류의 분자(또는 입자)들은 서로 구별할 수 없음이 기본 가설로서 전제되는데, 이 두 가지의 불구별성들이 엄밀하게 구별되지 않고 같은 의미로 이해되어지는 경향이 있다. 즉, 양자역학적 불구별성이라는 자연의 속성이 많은 수의 분자들을 다루는 통계역학의 기저에서 작동하며, 양자역학적 불구별성의 원리가 열역학에 투영된 결과로서 교환 횟수 $N!$ 이 나타나는 것으로 보는 관점이다. 하지만, 이러한 관점에 반하는 사례들이 소수의 연구자들에 의해 제기되고 있다[5,6].

첫 번째 예는 양자 효과를 무시할 수 있을 정도의 거대 입자들로 구성된 콜로이드 용액을 들 수 있다. 콜로이드 입자는 현미경으로 그 궤적을 추적할 수 있을 정도로 크고, 각각의 입자는 크기와 질량이 미세하게 달라서 원리적으로 입자들의 구별이 가능하다. 그러나, 콜로이드 용액의 입자들을 구별 가능한 계로 다루게 되면, 깁스 역설을 피할 수가 없고 엔트로피의 크기 특성이 위배된다. 따라서, 고전역학으로 기술이 가능한 입자들로 구성된 콜로이드 계의 열역학에서 구별가능계의 분배 함수 Ω_D 를 $N!$ 로 나누어 주어야 하며, 이러한 보정은 양자역학적 불구별성과는 무관하다고 할 것이다.

두 번째 예는 고분자 계이다. 대부분의 합성 고분자들은 크기가 일정하지 않고 분자량에 따르는 통계적 분포를 나타낸다. 고분자는 분자량이 매우 크고, 각각의 분자들이 크기가 다르므로 원리적으로 서로 구별이 가능하다. 하지만, 고분자 용액 또는 용융액에 대한 열역학 이론(예를 들면 Flory-Huggins 이론)을 전개할 때, 분배 함수를 고분자 갯수의 계승으로 나누어 주어야 한다[7]. 콜로이드 용액과 마찬가지로 이러한 보정은 양자역학적 불구별성과는 무관하다.

세 번째 예는 동위 원소의 존재이다. 순수한 물질은 실제로는 동위 원소들로 구성되어 있는데, 분자량의 차이가 존재하므로 적절한 방법을 사용하면 동위 원소의 분리가 가능하다. 동위 원소는 전자들의 수가 같으므로 화학 반응에서 역할이 거의 같고, 분자간 인력도 매우 비슷하여 열역학적 물성 차이를 무시할 수 있을 정도이다. 동위 원소로 이루어진 분자들은 양자역학적으로 구별이 가능하고

기술적 분리가 가능함에도 불구하고, 열역학을 적용하는 많은 실제적 경우에서 이들 분자들을 구별하지 않으며, 동위 원소들의 혼합물을 단일 성분으로 간주한다. 혼합물과 단일 성분의 차이가 혼합 엔트로피로 주어지는데, 이는 엔트로피의 주관적 측면을 보이는 경우라고 할 수 있다[6].

위 사례들에서 살펴본 바와 같이, 구별가능계의 분배 함수에 대한 분자수의 계승에 의한 보정은 양자역학적 불구별성과 모든 경우에서 항상 일치하는 것은 아니므로, 이 보정은 온전히 열역학적 관점에서 이해되어야 할 것이다. 본 연구에서는 통계열역학의 기본 명제(또는 가설)로서 **“같은 성분에 속하는 분자들은 서로 구별되지 않는다”**를 제시하고, 보정항 $N!$ 은 이 기본 명제로부터 도출된다고 해석한다. 용어 사용의 다소 미묘한 차이를 기술하면, 같은 성분의 분자들을 ‘객관적으로 구별할 수 없다’가 아니라, 주관성의 여지가 다소 있는 ‘같은 성분의 분자들은 구별되지 않는다’이다(예를 들면, 동위 원소들을 단일 성분으로 간주하는가에 대한 판단). 즉, 분자들을 구별하는 기준을 세움에 있어서, 양자역학적 불구별성에 의거하지 않고, 계를 규정하는 거시 열역학적 요소로서 ‘성분’에 의해 결정된다고 보는 것이다. 이러한 관점은 김스에 의해 암묵적으로 제기되었지만[1], 후대의 연구자들에 의해서 양자역학의 불구별성과 동일한 개념으로 취급된 측면이 있다.

김스의 포괄적 미시 상태가 근본적인 의미에서 열역학적 미시 상태이며, 같은 성분의 분자들을 구별하는 어떤 수단도 편의에 불과하므로 이에 대한 보정이 요구된다. 고전 역학으로 기술되는 단일 성분의 구별 가능한 N 개의 분자들로 구성된 계에 대하여, 열역학적(포괄적) 미시 상태의 예를 들면

어떤 분자의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\}$ 이고, 다른 어떤 분자의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2\}$ 이고, 또 다른 어떤 분자의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3\}$ 이고, ... 마지막 분자의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N\}$ 인 상태

로 기술할 수 있고, 이 때 분자 1, 분자 2 등의 식별자를 사용하여 분자들을 구별하지 않는다. 한 개의 열역학적(포괄적) 미시 상태는 $N!$ 개의 고전역학적 미시 상태들을 포함하는데, 고전역학적 미시 상태는 열역학적 미시 상태에 분자들의 식별자를 명시적으로 붙인 것이다. 예를 들면,

분자 1의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\}$ 이고, 분자 2의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2\}$ 이고, 분자 3의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3\}$ 이고, ... 분자 N 의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N\}$ 인 상태

분자 2의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\}$ 이고, 분자 1의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2\}$ 이고, 분자 3의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3\}$ 이고, ... 분자 N 의 위치와 운동량이 $\{\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N\}$ 인 상태

⋮

등으로 모두 $N!$ 가짓수의 명명이 가능하다. 이 $N!$ 개의 역학적 미시 상태들은 고전역학의 관점에서는 서로 다르지만, 열역학적으로는 모두 동일하며 하나의 열역학적(포괄적) 미시 상태로 대표된다. 분자 수준의 열역학 이론을 전개하거나 분자 시뮬레이션을 수행할 때, 각각의 분자들을 식별해야 할 필요가 있다. 하지만, 이는 편의에 의한 것이므로 분배 함수를 분자수의 계승 $N!$ 으로 보정하는 것이 필

수적이다. 만약, 분자들을 식별하지 않고 이론을 전개할 수 있는 이상 기체와 같이 단순한 경우에는 이론 전개 과정에서 분자수 계승 보정이 자연스럽게 이루어진다[8].

엔트로피의 확률적 의미를 논할 때, 다음과 같이 일반적으로 표현된다[2].

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i, \quad (5)$$

여기서 P_i 는 열역학적(포괄적) 미시 상태 i 가 발현될 확률이다. 미시준 앙상블에서 모든 미시 상태들이 같은 확률로 발현되며, 각 확률 값은 분배 함수의 역수($=1/\Omega$)이다. 이를 식 (5)에 대입하면 구별불가능계의 엔트로피 $k \ln \Omega$ 를 얻는다. 만약, 미시 상태를 각 분자들이 구별되는 고전역학적 상태와 같은 것으로 간주한다면, 확률 P_i 는 구별가능계의 분배 함수의 역수 $1/\Omega_D$ 가 될 것이다. 이를 식 (5)에 대입하면 엔트로피가 $k \ln \Omega_D$ 로 얻어지는데, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 크기 특성을 위배하는 김스 역설로 귀결된다.

3. 기액 상의 분자 대칭수

분자가 두 개 이상의 원자들로 이루어진 경우에는 분자의 대칭성에 의한 엔트로피 효과를 고려하여야 한다. 단일 성분의 분자로 이루어진 계에 대한 정준 앙상블의 분배 함수는 다음과 같이 주어진다[2,9].

$$Q = Q_{qu} Q_{cl} = \frac{Q_{qu}}{h^f N! \sigma^N} \int e^{-H/kT} dp dq \quad (6)$$

여기서 Q 는 정준 분배 함수이며, 헬름홀츠 에너지 A 와의 관계는 $A = -kT \ln Q$ 이다. Q_{qu} 는 결합 진동, 전자 에너지 준위의 분포 등을 양자역학적으로 취급하는 분배 함수이고, Q_{cl} 은 병진 및 회전 운동을 고전역학으로 해석하는 분배 함수이다. 고전역학적 분배 함수 Q_{cl} 은 운동량 p 과 위치 q 의 적분으로 표시되며, H 는 계의 해밀턴 함수이다. 분모에는 고전역학적 분배 함수를 (양자역학에 근거하여) 보정하는 항들을 포함한다. 플랑크 상수 h 는 운동량과 위치에 대한 불확정성 원리를 반영하며, 지수 f 는 분자의 자유도를 나타내는데 단원자 분자는 3, 선형 분자는 5, 그리고 비선형 분자는 6이다.

분자수의 계승 $N!$ 은 양자역학의 관점에서 구별 불가능한 분자들을 고전역학적으로 식별함에 따르는 오류를 보정하는 것으로 볼 수도 있지만, 본 연구의 관점에서는 “같은 성분의 분자들은 구별되지 않는다”는 기본 명제에 의거한다. 예를 들어, 질소 기체가 동위원소 $^{14}\text{N}_2$ 와 $^{15}\text{N}_2$ 로 이루어진 경우를 고려해보자. 중성자의 갯수가 다른 동위원소 분자들은 양자역학적으로 구별 가능하며, 기술적으로 두 성분들로 분리할 수 있다. 하지만, 실용적인 차원에서 이들을 하나의 성분으로 취급하는 것이 더 편리한 경우에는, 주관적인 결정에 의하여 동위원소 분자들을 구별하지 않는 것이다.

식 (6)에서 σ 는 분자의 대칭수이다. 대칭수는 이상 기체의 분배 함수를 양자통계의 방법으로 구할 때 나타나며, 분자의 대칭성에 기인한 핵 스핀 특성과 회전 분배 함수와의 관련성에 기인한다[2]. 대칭수는 고전역학에서 분자의 회전 운동과 관련 지을 수 있는데, 분자를 회전할 때 동일한 분자 구조가 얻어지는 횟수이다. 이중의 원자로 이루어진 이원자 분자는 대칭수가 1이며(예: HCl, CO), 동중 원자의 이원자 분자 또는 대칭적인 선형 분자는 대칭수가 2이다(예: N_2 , O_2 , CO_2). 다원자 분자의 경우에는, 분자의 대칭축들을

중심으로 회전하는 경우의 수를 헤아려보면 알 수 있다. 예를 들어 물 분자의 대칭수는 2이며, CH_4 와 C_6H_6 의 대칭수는 12이다. 대칭성이 가장 큰 분자는 구형에 가까운 풀러린 C_{60} 이며, C_{60} 의 대칭수는 60이다. 같은 풀러린 계통의 C_{70} 분자는 타원체 모양인데, 장축 방향으로 회전할 때 5 번의 동일한 구조가 나타나고, 장축에 수직인 방향으로 180° 회전시켜도 동일한 구조가 되므로 C_{70} 의 대칭수는 10이다.

식 (6)에서 고전 분배 함수를 대칭수로 나누어 주는 이유는, 각 분자의 대칭적인 모든 형상들은 위상 공간에서 동일한 하나의 열역학적 미시 상태로 간주되기 때문이다. 예를 들어, 질소 원자 1과 질소 원자 2로 이루어진 질소 분자를 결합의 중간에서 수직인 방향으로 180° 회전하면, 원자 1과 원자 2의 위치가 서로 바뀐다. 일상적인 경험에서는 이러한 회전은 (마치 화살을 180° 뒤집는 것처럼) 회전의 전후에 다른 배향을 나타내지만, 양자역학의 관점에서 두 질소 원자들은 구별할 수 없으므로 두 배향은 같은 양자 상태에 있는 것이다. 원자 1, 원자 2로서 같은 종류의 원자들을 식별하는 것은 이론적인 편의에 의해 취해지는 방법일 뿐이다. 통계역학의 많은 문헌에서 양자역학과 같은 관점을 수용하지만, 본 연구에서는 앞 절에서 제시한 기본 명제(또는 가설)의 확장에 의거한다: “한 분자의 같은 종류의 원자들은 구별되지 않는다”라는 명제이다. 같은 종류의 동위 원소로 이루어진 분자에 대해서는 양자역학의 경우와 같이 대칭에 의한 불구별성을 의미한다. 하지만, 서로 다른 종류의 동위 원소들로 이루어진 분자에 대해서는, 주관적 관점에 따라 대칭수가 다르게 설정될 수 있다. 예를 들어, 질소가 이중 동위원소로 만들어진 분자(^{14}N - ^{15}N)로 이루어져 있다면, 180° 회전에 의한 배향들은 서로 구별이 가능하므로 대칭수가 1이다. 하지만, 동위 원소를 구별해야 할 필요가 없다면 N_2 분자의 대칭수는 2로 주어진다. 대칭수를 고려한 보정은 병진 운동에 대하여 분자수 계승 $N!$ 으로 분배 함수를 보정한 것과 원리적으로 동일하다. 분자수 계승 보정과 대칭수 보정은 ‘성분’이라는 열역학의 거시적 규정이 분자들의 통계역학적 특성에 투영된 것이다.

분자수 계승 보정과 대칭수 보정은 암묵적으로 에르고딕(ergodic) 가설에 기반한다. 에르고딕 가설은 “같은 에너지를 가지는 위상 공간의 점들은 평형 상태에서 모두 같은 확률로 실현된다”는 것으로서, 그 실현의 결과로 계의 물성에 대한 확률적 평균(앙상블 평균)은 시간 평균과 같아진다. 작은 분자들로 이루어진 기체와 액체 상은 에르고딕 가설을 따르는 것으로 가정된다. 에르고딕 가설을 따르지 않는 예로서 유리 전이 온도 이하에 있는 무정형상의 고분자 물질을 들 수 있다. 이러한 상태에서의 고분자의 형상은 전체적으로 얼려져 있고, 낮은 운동성으로 인해 고분자 주 사슬의 회전이 원활하지 않다. 고분자들은 형상 공간의 국부적 자유 에너지 최소점에 갇혀 있으며, 실험실 시간 척도 안에서 가능한 모든 형상들을 실현할 수 없다.

다음 절에서 결정성 고체가 에르고딕 가설을 따르지 않고 형상 공간의 제한된 영역만 접근하는 특이한 열역학 계로 분류될 수 있음을 보일 것이다.

4. 고체의 엔트로피 - 원자 결정

작은 분자들로 구성된 계는 온도가 낮아지면 대부분 결정성 고체로 상전이를 한다. 결정 내부의 분자는 이웃한 분자들과의 분자간 힘

에 의하여 갇혀 있게 되고, 자신의 격자 위치에서 크게 벗어나지 않고 작은 폭의 진동 운동만 하게 된다. 고체 상의 분자 운동은 기액 상과 달리 병진 운동과 회전 운동이 제한되는데, 이에 상응하여 통계역학적인 해석도 달라지게 된다.

결정성 고체의 특징을 논의하기 위해서 아르곤과 같은 단원자 분자의 결정을 고려하여 보자. 계의 고전역학적 분배 함수는 다음과 같이 주어진다[2].

$$Q_{cl} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (7)$$

여기서 Λ 는 열 파장 $[=h/(2\pi mkT)^{1/2}]$ 으로 분자의 운동량을 적분하는 과정에서 얻어진 것이며, U 는 상호작용 포텐셜 에너지, \mathbf{r}_i 는 분자 i 의 위치 벡터이다. 적분은 계의 부피 V 안에서 분자들의 위치에 대한 $3N$ 차원의 적분으로 형상 적분이라 부른다. 식 (7)의 분배 함수에는 “같은 성분의 분자들은 구별되지 않는다”는 가설에 의해서 분자수의 계승 보정 $N!$ 을 포함하고 있으며, 식의 형태는 기체 및 액체 상에 대한 분배 함수와 동일하다. 하지만, 대부분의 문헌에서는 “결정 내부의 분자들은 격자점 부근에서 벗어나지 않으므로 각각의 분자들은 서로 구별이 가능하다”는 관점을 취하는데, 이 때는 분자수의 계승 보정을 포함하지 않는다[2].

본 연구에서는 결정성 고체를 에르고딕 가설을 따르지 않는 특수한 경우로 다룰 수 있음을 보일 것이다. 식 (7)의 형상 적분은 분자들의 위치를 교환하는 모든 경우들을 포함하고 있는데, 같은 종류의 분자들의 상호 교환에 따르는 에너지 변화가 없으므로 가상적으로는 가능하다. 하지만, 결합이 없는 완전한 결정에서는 실험실 시간 척도 내에서 분자들의 물리적 교환은 일어나지 않는다. 고체 안의 분자는 진동 운동만 하고, 분자의 위치가 격자점을 중심으로 Wigner-Seitz 셀 내부로 제한되기 때문이다. Fig. 1에 N 개의 분자들로 이루어져 있는 결정성 고체가 가질 수 있는 형상들을 나열하였다(그림에서는 4개의 분자들로 간략히 도시함). 각 형상들은 동일한 결정 구조상에서 분자들의 위치만 다를 뿐이므로, 모두 $N!$ 개의 배치들이 가능하다. $N!$ 개의 배치들은 실험실 시간 척도에서 상호 전환이 물리적으로 불가능하고, 한 개의 개별적 배치가 실제로 관찰되는 고체 결정에 대응된다. 그런데, 식 (7)의 형상 적분은 시간적으로 관찰되는 개별적 배치에 관련된 것이 아니라, 분자들의 가능한 모든 위치들에 대한 적분을 나타낸다. 즉, 형상 적분은 모든 $N!$ 개의 배치들을 포함하는 반면에, 실제로 계가 시간에 따라 방문하는 형상 공간의 영역은 형상 적분의 전체 영역이 아니라, 단지 그 것의 $1/N!$ 조각이다. 실제 결정에 대응하는 조각 영역은 Fig. 1의 한 개의 배치에 해당한다.

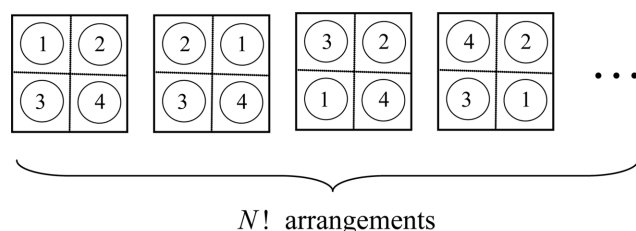


Fig. 1. The arrangements for crystalline solid consisting of monatomic molecules. Each arrangement corresponds to an actual crystal observed in time, and exchanges between the different arrangements do not occur physically.

형상 적분을 특정 조각(또는 배치) 영역에 대한 적분으로 나타내면

$$\int_V e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N = N! \int_{\frac{V}{N}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (8)$$

과 같고, 우변의 적분은 분자의 위치가 Wigner-Seitz 셀 내부로 제한된 조건이 부과된 것을 의미하며(셀의 부피는 V/N), 이 적분을 “결정 형상 적분”으로 부르기로 한다. 식 (8)을 식 (7)에 대입하면 분자수 계승 보정은 서로 상쇄되어

$$Q_{cl} = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int_{\frac{V}{N}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (9)$$

로 주어지고, 식 (9)의 형태가 고체의 열역학 이론, 시뮬레이션을 통한 자유 에너지 계산 등에 사용된다[10]. 결정 형상 적분으로 표현된 분배 함수에는 분자수 계승 보정이 없으므로, 고체 내부의 분자들은 서로 구별 가능한 것으로 해석될 수도 있다[2]. 하지만, 분자들의 (불)구별성이라는 기본적인 특성이 상에 따라서 변화하지 않는다고 보는 것이 더 합리적인 생각이라 할 수 있다. 또한, 결정성 고체의 위상 공간의 제한된 일부 영역만 시간에 따라 실현된다는 가정으로 식 (9)의 분배 함수가 충분히 설명된다. 액체와 고체가 공존하는 계를 나타내려면, 원래의 식 (7)로 주어지는 분배 함수를 사용하여야 한다. 이러한 계는 액체-고체 계면이 존재하며, 계면을 통하여 분자들의 교환이 일어난다. 고체 내부의 분자들은 물리적으로 서로 교환되기 어렵지만, 계면 근처의 분자들이 액체와 고체 상을 넘나들면서 분자들의 교환이 간접적으로 이루어진다.

5. 고체의 엔트로피 - 분자 결정

단일 성분의 분자들로 구성된 계의 고전 분배 함수는 다음과 같다[9].

$$Q_{cl} = \frac{1}{\Lambda^{3N} \Lambda_r^N N! \sigma^N \Omega^N} \int_{\Omega} e^{-U/kT} d\mathbf{r}^N d\omega^N \quad (10)$$

여기서

$$\Lambda_r = \begin{cases} \frac{h^2}{8\pi^2 I kT}, & (\text{선형}) \\ \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{h}{(8\pi^2 I_A kT)^{1/2}} \frac{h}{(8\pi^2 I_B kT)^{1/2}} \frac{h}{(8\pi^2 I_C kT)^{1/2}}, & (\text{비선형}) \end{cases} \quad (11)$$

이고 I, I_a 는 관성 텐서의 주요 값들이다. 식 (10)의 형상 적분은 계의 전체 부피 V 내부에서 분자들의 위치 $\mathbf{r}^N (\equiv \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)$ 와 분자들의 배향 $\omega^N (\equiv \omega_1 \omega_2 \cdots \omega_N)$ 에 대한 적분이며, Ω 는 분자 배향의 고체각(solid angle)으로서 선형 분자에 대하여 4π , 비선형 분자에 대하여 $8\pi^2$ 이다.

Fig. 2에 결정성 고체의 두 가지 형태를 개략적으로 도시하였다. (a)는 분자의 병진 운동과 회전 운동이 모두 제한되는 배향 질서가 존재하는 경우이고, (b)는 분자가 여전히 자신의 셀에 갇혀 있지만, 회전 운동이 일부 또는 완전히 허용되는 배향 무질서가 존재하는 경우로서 “플라스틱 결정” 또는 “회전 상”으로 부르기도 한다. (a)의 경우에 해당되는 분자 고체를 배향 질서 결정, (b)의 경우에 해당되는 분자 고체를 배향 무질서 결정이라 한다. 배향 무질서 결정은 대칭성이 큰 분자들 (CH_4 , SF_6 , C_{60} , C_{70} 등)에서 관찰되며, 배향 질서

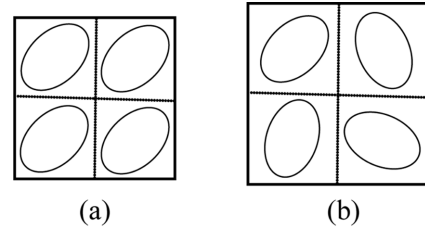


Fig. 2. Solid structures of molecular crystal: (a) orientationally ordered crystal at low temperature and (b) orientationally disordered crystal at high temperature.

결정을 가열하면 질서-무질서 상전이를 거쳐서 배향 무질서 결정으로 변화한다.

배향 질서 결정에 대하여 형상 적분과 결정 형상 적분의 관계는 다음과 같다.

$$\int_{\Omega} \int_V e^{-U/kT} d\mathbf{r}^N d\omega^N = N! \sigma^N \int_{\frac{\Omega}{\sigma}} \int_{\frac{V}{N}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}^N d\omega^N \quad (12)$$

우변의 결정 형상 적분에서 분자의 위치에 대한 적분 영역은 격자 점을 중심으로 셀 내부로 제한되며, 각 분자의 위치에 대한 적분 영역은 셀의 부피 V/N 이다. 분자의 배향에 대한 적분 영역은 분자의 대칭 구조의 실현이 억제되어야 하며, 그 영역은 고체각 Ω 를 σ 개의 동등한 조각 영역들로 나눈 것 중의 하나이다. 식 (12)의 관계를 식 (10)에 대입하면

$$Q_{cl} = \frac{1}{\Lambda^{3N} \Lambda_r^N \Omega^N} \int_{\frac{\Omega}{\sigma}} \int_{\frac{V}{N}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}^N d\omega^N \text{ 배향 질서 결정} \quad (13)$$

가 되며, 분자수 계승 및 대칭수 보정이 없는 형태로 고전 분배 함수를 얻는다.

배향 무질서 결정에서는 분자의 회전 운동이 완전히 또는 일부분 가능하다. σ 개의 대칭 구조들 중에 σ_d 개의 대칭 구조들이 실현 가능하다면 배향의 고체각 영역은 $\Omega(\sigma_d/\sigma)$ 이 되고, 형상 적분과 결정 형상 적분의 관계는 다음과 같다.

$$\int_{\Omega} \int_V e^{-U/kT} d\mathbf{r}^N d\omega^N = N! \left(\frac{\sigma}{\sigma_d} \right)^N \int_{\frac{\Omega \sigma_d}{\sigma}} \int_{\frac{V}{N}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}^N d\omega^N \quad (14)$$

식 (14)의 관계를 식 (10)에 대입하면, 배향 무질서 결정에 대한 고전 분배 함수에 대한 표현을 얻는다.

$$Q_{cl} = \frac{1}{\Lambda^{3N} \Lambda_r^N \sigma_d^N \Omega^N} \int_{\frac{\Omega \sigma_d}{\sigma}} \int_{\frac{V}{N}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}^N d\omega^N \text{ 배향 무질서 결정} \quad (15)$$

배향 질서 결정을 가열하면 배향 무질서 결정으로 고체-고체 상전이를 일으키는데, 이 때의 온도를 전이 온도라고 한다. 작은 분자의 고체-고체 상전이는 일차 상전이로서, 밀도가 불연속적인 변화를 보이며, 이와 더불어 내부 에너지, 엔트로피 또한 불연속적으로 변화한다. 이론적으로 분자 동역학 또는 몬테카를로 시뮬레이션을 통하여 온도 변화에 따르는 상전이를 관찰할 수 있다[11-13]. 하지만, 통상의 분자 모사에서는 적은 숫자의 분자들을 사용함에 따라 유한한 크기 효과를 완전히 배제할 수 없고, 또 히스테리시스의 존재로 인하여 상전이를 나타내는 온도 범위를 대략적으로 추정할 수 있을 뿐이다. 따라서, 상전이의 정확한 예측을 위해서는 결정의 헬름홀츠 에너지를

Table 1. The change of entropy for orientational order-disorder transitions of fullerene crystals [12,13]

Experiment			Calculation		σ_d	$R \ln \sigma_d$
Substance	Transition temperature	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Transition temperature	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		
C ₆₀	260 K	19	257 K	18.1	60	34.0
C ₇₀	280 K	10.6	160 K	9.7	5	13.4

직접 계산하는 방법을 사용한다. 결정의 엔트로피는 내부 에너지와 헬름홀츠 에너지의 차이로서 구해진다.

$$S = \frac{E - A}{T} \quad (16)$$

상전이에 따르는 엔트로피 변화는 실험적으로 측정할 수 있으며, 상전이에 수반하는 잠열을 전이 온도로 나눈 값이다.

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_i} \quad (17)$$

배향 질서-무질서 전이를 보이는 결정에 대하여 식 (16)으로 계산된 엔트로피 변화량을 실험과 직접적인 비교가 가능하며, 그 과정에서 결정상에서 분자의 대칭수의 영향을 확인할 수 있다. Table 1에 플러린 결정에 대한 질서-무질서 상전이에 대한 엔트로피 변화를 비교하였다[12,13].

C₆₀ 결정은 260 K에서 배향 질서-무질서 전이를 나타낸다. 전이 온도 이하에서는 C₆₀ 분자가 결정 안에서 회전 운동을 하지 못하는 배향 질서를 나타내지만, 전이 온도 이상에서는 열 운동이 더 활발해지고 셀 부피도 증가하여, C₆₀ 분자가 결정 안에서 자유롭게 회전이 가능하게 되며, 실현되는 대칭 구조들의 숫자(대칭수)는 기액 상과 같은 60이다. 상전이에 따르는 엔트로피의 변화의 실험값은 19 J·mol⁻¹·K⁻¹이며, 몬테칼로 시뮬레이션에 의해 얻어진 예측값 18.1 J·mol⁻¹·K⁻¹과 거의 일치한다. 자유 에너지 계산에 의해 예측된 전이 온도는 257 K로서 실험값과 거의 같고, 독립적으로 수행된 NPTMC 시뮬레이션 결과와 부합한다[12]. 이러한 일치는 잘 조율된 역장과 자유 에너지의 정밀한 계산에 의해 얻어진 결과이며, 두 고체 상에서의 대칭수의 차이를 바르게 반영한 것이다. 대칭수 변화에 따르는 엔트로피 변화는 몰 당 $R \ln \sigma_d$ 이며 그 값이 34 J·mol⁻¹·K⁻¹로서 상당히 크다. 만약, 두 고체 상에 대해서 부주의하게 같은 대칭수를 부여하는 경우에는 엔트로피의 변화량이 52.1 J·mol⁻¹·K⁻¹로 잘못 추산되는데, 실험값과 크게 차이가 날 뿐만 아니라 전이 온도의 예측에도 수 십 도 이상의 큰 오차를 발생하게 된다.

C₇₀ 결정은 280 K에서 배향 질서-무질서 전이를 나타낸다. 전이 온도 이하에서 C₇₀ 분자는 결정 안에서 회전 운동이 제한되어 배향 질서를 나타내지만, 전이 온도 이상에서는 C₇₀ 분자가 결정 안에서 부분적으로 회전이 가능하게 된다. C₇₀ 분자는 타원체와 비슷한 형태를 가지며, 장축을 기준으로 72° 씩 회전할 때마다 같은 대칭 구조가 된다. 하지만 장축에 수직한 방향을 축으로 하는 180° 회전은 셀 공간이 협소하여 실제로 일어나지 않는다. 따라서, 배향 무질서 결정에서 실현되는 대칭 구조들의 수는 장축 회전에 의한 5 개이며, 이는 기액 상에서의 대칭수 10 보다 작다. 상전이에 따르는 엔트로피의 변화의 실험값은 10.6 J·mol⁻¹·K⁻¹이며, 몬테칼로 시뮬레이션과 식 (16)에 의해 얻어진 계산값 9.7 J·mol⁻¹·K⁻¹과 부합한다. 자유 에너지 계산에 의해 예측된 전이 온도는 180 K로서 실험값 260 K과 차이가 있는데, 이는 사용된 역장이 정밀하게 조율되지 않았기

때문이다. 하지만, 같은 역장을 사용한 NPTMC 시뮬레이션 결과와 서로 부합한다[13]. 대칭수 변화에 의한 엔트로피 변화는 몰 당 13.4 J·mol⁻¹·K⁻¹인데, 엔트로피 변화량의 실험값 10.6 J·mol⁻¹·K⁻¹보다 더 크다. 실험값(10.6 J·mol⁻¹·K⁻¹)과 계산값(9.7 J·mol⁻¹·K⁻¹)이 거의 일치한다는 사실은, 자유 에너지 계산에서 결정 내의 분자의 대칭수 변화가 바르게 고려되었음을 나타낸다.

6. 결 론

본 연구에서 엔트로피와 분자의 특성, 성분 및 상의 종류에 따르는 관련성을 고찰하였다. 같은 종류의 분자들에 대한 통계역학적 불구별성이 엔트로피의 크기 특성을 올바르게 표현하며, 양자역학적 불구별성과 항상 일치하지는 않는다는 것을 보이는 사례들 [(i) 콜로이드 용액, (ii) 고분자 용액, (iii) 동위원소 혼합물]을 설명하였다. 고전 통계역학의 범주 안에서 분자들의 불구별성의 원리를 합리적으로 도출하는 방안으로서, “같은 성분의 분자들은 서로 구별되지 않는다”는 기본 명제를 제시하였다. 이는 집스의 포괄적 미시 상태의 개념을 거시 열역학의 주요 기준으로서의 “성분”과 관련지은 것이다. 이 명제는 다원자 분자에 대해서 “한 분자의 같은 종류의 원자들은 서로 구별되지 않는다”는 명제로 확장이 되며, 이는 고전 통계역학의 범주에서 대칭수의 도입을 허용한다. 이 두 가지 명제들을 바탕으로 고전 통계역학의 분배 함수에서 분자수 계승 보정 및 대칭수 보정이 이루어진다.

기체 및 액체 상에서는 실험실 시간 척도 내에서 분자들의 교환이 물리적으로 이루어지는 반면에, 위치 및 배향 질서가 존재하는 완전한 결정성 고체 상에서는 분자들의 물리적 교환이 가능하지 않다. 결정에서는 분자의 병진 운동을 제한하는 위치 질서로 인하여 계의 형상 공간의 일부 영역만 시간에 따라 접근이 허용되므로, 결정성 고체를 에르고딕 가설을 따르지 않는 경우로 분류할 수 있다. 이는 ‘기체 또는 액체의 분자들은 서로 구별이 불가능하지만, 결정성 고체의 분자들은 구별이 가능해진다’는 (불)구별성의 변화라는 기존의 직설적인 설명에 비하여 물리적인 근거에 기반하는 설명이라 할 수 있다. 다원자 분자의 결정성 고체들 중에는 분자 배향의 질서가 일부분 또는 완전히 사라짐에 따라서, 고체-고체 상 전이를 나타내는 경우들이 있다. 최근의 C₆₀, C₇₀ 분자의 고체-고체 상전이에 대한 분자 시뮬레이션 결과로부터 고체 상전이에 대한 엔트로피 변화를 실험 결과와 정량적으로 비교할 수 있었다. 이는 고체 결정의 상 변화에 따르는 분자의 대칭수의 변화가 엔트로피에 미치는 영향이 고전 통계열역학의 범주 안에서 바르게 반영되었음을 뜻한다.

감 사

이 논문은 2019년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 지원되었습니다.

Nomenclature

A	: Helmholtz energy
E	: internal energy
f	: the degree of freedom
h	: Planck constant
H	: enthalpy
I	: inertia
k	: Boltzmann constant
m	: the mass of molecule
N	: the number of molecules
p	: momenta
\mathbf{p}	: momentum vector
P	: probability
q	: positions
Q	: canonical partition function
\mathbf{r}	: position vector
R	: gas constant
S	: entropy
T	: absolute temperature
U	: potential energy
V	: volume

Greek letter

Λ	: thermal wavelength
σ	: symmetry number
ω	: Euler angles
Ω	: microcanonical partition function, solid angle

References

- Gibbs, J. W., *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale University Press (1902).
- McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York (1976).
- Sekerka, R. F., *Thermal Physics*, Elsevier, Amsterdam (2015).
- Ben-Naim, A., *A Farewell to Entropy*, World Scientific, Singapore (2008).
- Swendsen, R. H., "Statistical Mechanics of Colloids and Boltzmann's Definition of the Entropy," *Am. J. Phys.*, **74**, 187-190 (2006).
- Swendsen, R. H., "How Physicists Disagree on the Meaning of Entropy," *Am. J. Phys.*, **79**, 342-348(2011).
- Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press(1953).
- Nagle, J. F., "Regarding the Entropy of Distinguishable Particles," *J. Stat. Phys.*, **117**, 1047-1062(2004).
- Gray, C. G. and Gubbins, K. E., *Theory of Molecular Fluids - Vol 1: Fundamentals*, Oxford University Press, New York (1984).
- Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular Simulation 2nd ed.*, Academic Press (2002).
- Sprik, M., Cheng, A., and Klein, M. L., "Modeling the Orientational Ordering Transition in Solid Fullerene (C_{60})," *J. Phys. Chem.*, **96**, 2027-2029(1992).
- Chang, J. and Sandler, S. I., "Free Energy of the Solid C_{60} Fullerene Orientational Order-disorder Transition," *J. Chem. Phys.*, **125**, 054705(2006).
- Kim, M., Chang, J., and Sandler, S. I., "Monte Carlo Simulations for the Free Energies of C_{60} and C_{70} Fullerene Crystals by Acceptance Ratio Method and Expanded Ensemble Method," *J. Chem. Phys.*, **140**, 084110(2014).

Authors

Jaeeon Chang: Professor, Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Korea; changjaee@uos.ac.kr