

(Lecture 2) The Atomic View of Matter

1. The Atomic Concept

원자(= 물질의 구성 입자) 개념 →

그리스의 철학자 Democritus (c. 460 – 370 B.C.)

물질과 인간 영혼이 입자로 구성.

2. The View in Middle Ages and Renaissance

아리스토텔레스와 스토아 학파의 관점. → 물질과 공간이 연속적.

물질의 기본 특성 : 뜨거움, 차가움, 건조함, 습함

→ 이 네 특성의 서로 다른 배합으로 다른 물질 생성

→ 연금술(alchemy)의 기본 개념

3. Foundation of the Modern Quantitative Chemistry

i) A.L. Lavoisier (France) : 물질의 연소 과정 관찰

→ ‘화학반응에서 물질의 보존’되는 것으로 결론 (1789)

ii) J.L. Proust (France) : 일정성분비의 법칙 law of constant proportions (1799)

‘화합물 내의 성분 원소의 무게비는 그 표본에 관계없이 일정’

→ 화합물(compound)과 용액(solution), 합금(alloy), 혼합물(mixture) 등과의 구분

iii) J. Dalton (England) : 비례 배분의 법칙 law of multiple proportions (1804)

‘두 물질(A,B)이 여러 비율로 결합 가능할 때, 한 물질(A)의 질량을 일정하게 유지하면 여러 종류의 결합 화합물 내의 다른 물질(B)의 질량비는 작은 정수비로 나타남’

(예) methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), carbon monoxide(CO),

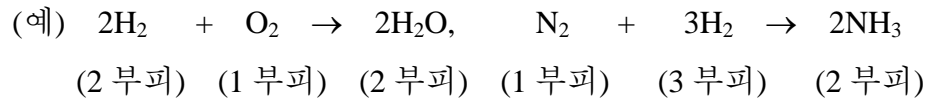
carbon dioxide (CO₂) etc.

→ ‘결합에 참여하는 기본 물질 = 불연속적인 개체 = 원자(atom)’로

설명

iv) Gay-Lussac (France) : 정수 부피비의 법칙 (1808)

‘일정 온도·압력 하에서 두 기체(A,B)가 결합하여 새로운 기체(C)를 생성할 때 세 기체의 부피비는 정수비로 나타남’



→ Dalton 의 원자설을 뒷받침.

(의문) 수증기 생성의 예에서 산소 기체의 원자가 수증기 2 부피의 생성에 참여하므로 쪼개어질 수 있는가? 원자는 불가분리성(indivisibility)이 있는가? 쪼개질 수 있다면 산소 원자 몇 개로?

v) Avogadro (Italy) : 아보가드로의 법칙(가설) (1811)

- elementary molecules = atoms
- constituent molecules = single element molecules
- integral molecules = compound molecules

‘동일 온도·압력 하의 모든 기체는 동일 부피 내에 동일한 분자수를 포함’

→ 암모니아 합성 반응에서 질소 기체 = 2 원자 분자

수증기 합성 반응에서 산소 기체 = 2 원자 분자

수증기 합성 반응에서 수증기 기체 = 수소 2 원자 + 산소 1 원자

→ 당시에는 인정되지 아니함

(반론) 수소 원자 2 개가 합쳐서 수소 분자가 될 수 있다면, 용기 내에 들어 있는 모든 수소 원자가 합쳐서 액체와 같은 상태로 되지 못할 이유?

vi) Cannizzaro (Italy) : 원자량에 관한 불일치 해결 (1858)

1850 년 경까지 원자량에 대한 상대적인 불일치 증가로 혼돈 상태

→ 원자론에 대한 회의

→ atomic mass(원자량), equivalent mass(화학당량), molecular mass(분자량)의 구분.

4. Molecular Mass, Atomic Mass

단일 분자, 원자의 질량? → 분자가 서로 다르더라도 동일수의 분자를 셀 수 있는 경우에는 상대적인 분자량의 결정 가능

- 수소 원자 기준 (Proust, 1815): 원자량 1
- 경원소의 (상대) 원자량 : 거의 정수, 중원소의 (상대) 원자량 : 정수에서 벗어남.

- 물리학자 : ^{16}O 기준. 화학자 : 자연존재비의 산소

→ 1961 년 기준원소 ^{12}C 로 통일.

→ 원자량(atomic weight) : ^{12}C 에 대한 질량상대비.

- 1 mole = $\frac{^{12}\text{C의 12g 내의 원자수}}{\text{동일한 원자수의 물질량}}$
= 아보가드로 수 (N_A)

당시 아보가드로 수는 절대값 보다 그 존재 자체가 중요

(예) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ 반응에서 질소 원자, 암모니아 분자의 수소 원자에 대한 상대 질량비 결정이 가능.

- 아보가드로 수 (N_A)의 절대 측정 : Loschmidt (1865), Perrin (1908)

$$N_A = 6.022\,136\,7(36) \times 10^{23} \text{ particles/mole}$$

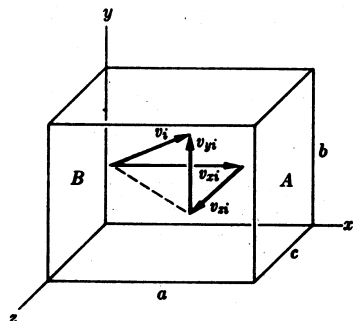
- 원자 질량 단위 (atomic mass unit) :

$$\begin{aligned} 1 \text{ u} &= 1\text{g} / N_A = 1.660\,540\,2(10) \times 10^{-24} \text{ g} \\ &= 931.494\,32(28) \text{ MeV}/c^2 \end{aligned}$$

5. Kinetic Theory of Gases

이상기체의 상태 방정식 $pV = nRT$: 실험식으로 시작 → 고전역학을 기체의 역학에 적용하기 시작(Daniel Bernoulli, 1738) → Kinetic theory of gases (Clausius, Maxwell, Boltzmann, Gibbs; mid 19C – early 20C) → 고전적 통계역학, 양자론적 통계역학으로 발전. → Pressure, temperature, entropy, heat capacity etc. (thermodynamic quantities) ← explanation in terms of average quantities for molecular properties in the gas

(예) N 개의 기체 분자를 포함한 용기. 기체 분자 간의 상호 인력 및 충돌을 무시하고 용기 벽면과의 탄성 충돌만을 고려.



$$\vec{v}_i = \vec{v}_{xi} + \vec{v}_{yi} + \vec{v}_{zi}, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

용기 벽면과의 탄성 충돌에 의해 충돌 전후의 속력 동일.

Momentum의 x-component 변화

$$(mv_{xi}) - (-mv_{xi}) = 2mv_{xi}$$

→ average force on the wall (yz-plane) by the i-th particle

$$F_i = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_{xi}}{2a/v_{xi}} = \frac{m}{a}v_{xi}^2$$

average pressure $P_i = \frac{F_i}{\text{area}} = \frac{F_i}{bc} = \frac{mv_{xi}^2}{abc} = \frac{mv_{xi}^2}{V}$

total average pressure due to all particles

$$P = \sum_{i=1}^N P_i = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{V} N \overline{v_{xi}^2}$$

mean square velocity $\overline{v^2}$

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2) = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

All directions (x, y, z) are identical. (isotropic, 등방) :

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \therefore \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2}$$

따라서 $P = \frac{m}{V} N \frac{1}{3} \overline{v^2}$ or $PV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n N_A \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n M \frac{\overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} U$

n : number of moles, M : molar mass

$U = nM \frac{\overline{v^2}}{2}$: total internal (translational) energy of gas

Ideal gas law $pV = nRT$, R : gas constant per mole = 8.31 (J K⁻¹ mole⁻¹)

Kinetic theory $pV = \frac{2}{3} U$

→ $U = \frac{3}{2}nRT$: internal energy of n-mole gas

→ internal energy per mole of gas $\frac{U}{n} = \frac{3}{2}RT = \frac{1}{2}M\overline{v^2}$

여기서 $M = N_A m$ (m : molecular mass)이므로

→ $\frac{1}{2}N_A \overline{mv^2} = \frac{3}{2}RT \rightarrow \frac{1}{2}\overline{mv^2} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}kT$

where $k = \frac{R}{N_A}$: Boltzmann constant

♣ Average kinetic energy of gas molecules in temperature T (K)

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

Change of internal energy of ideal gas w.r.t. temperature : $(dU/dT) = \frac{3}{2}nR$

Molar heat capacity at constant volume $C_V =$ 정적비열 = Heat required to raise the temperature of substance at constant volume = $(1/n)(dQ/dT)_V$

$dU = dQ - dW = dQ - pdV$ 이므로 (공급된 열량 dQ 에서 자체의 팽창에 이용된 일에너지 dW 를 제외한 나머지 에너지가 내부에너지 증가 dU 에 이용되며 이는 온도의 증가 또는 엔트로피의 증가로 나타남), 일정부피($dV=0$)의 경우 $dQ = dU \rightarrow$

$$C_V \equiv (1/n)(dQ/dT)_V = (1/n)(dU/dT)_V = 3R/2 = 2.97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ for ideal gas}$$

실온에서의 실험치 $C_V(\text{cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1})$:

Helium	He	3.00
Argon	Ar	3.00
Mercury	Hg	3.00
Hydrogen	H ₂	4.82
Oxygen	O ₂	4.97
Chlorine	Cl ₂	6.01
Ether	(C ₂ H ₅) ₂ O	30.8

6. Maxwell's Speed Distribution Law

Maxwell's assumption for deriving gas molecule's speed distribution

- i) Isotropic space : 속력 분포는 x-, y-, z-방향 모두에 대해 동일
- ii) Directional independence : x-방향의 속력 분포는 v_y, v_z 크기에 무관
- iii) Average kinetic energy : 절대온도 T 에 비례 ($\overline{E_k} = \frac{3}{2}kT$)

결과 : Maxwell speed distribution law (Maxwellian distribution)

$$\frac{\Delta N(v)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Delta v$$

N : total number of gas molecules

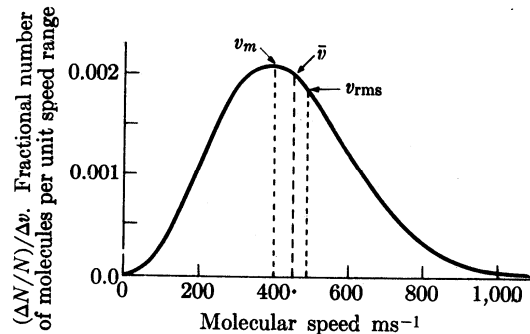
$\Delta N(v)$: 속력이 $[v, v+\Delta v]$ 구간에 속하는 분자수

T : gas temperature

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \quad \text{or}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3kT/m}$$

(exercise) $\Delta N(E)$: 운동에너지가 $[E, E+\Delta E]$ 구간에 속하는 분자수
 라면 Maxwell speed distribution 으로부터 $\Delta N(E)/N$ 를 구하라.



7. Boltzmann Distribution of Energy Occupation

- Faraday의 전해 법칙 (1833): “동일한 전하량이 서로 다른 전해질을 통과하더라도 전극에서 석출되는 물질의 질량은 해당 물질의 화학 당량 (chemical equivalent mass)에 비례한다.” → 이는 즉 1가 이온 1 mole을 전해질을 통해 석출하는데 드는 전하량이 일정하며 이를 Faraday 상수 F라 함. → $F = eN_A = 9.64867 \times 10^4$ Coulomb. → Dalton의 비례배분 법칙과 함께 원자론을 뒷받침함.

- 원자론에의 회의 : Wilhelm Ostwald, Ernst Mach

Ernst Mach – 실증론적 사고론자, “원자론은 간접적 또는 우회적인 추론에 근거한 증거만이 존재하므로 인식에 도움이 될 수는 있으나 원자의 실제 존재를 증명하지는 않는다.”

Wilhelm Ostwald – 에너지 관점 사고론자. “모든 존재는 에너지의 관점에서 설명 가능하다.” 1908년 Perrin의 Brown 운동 관찰 및 Avogadro 상수의 측정 발표 이후에야 원자의 존재 인정.

- Law of isothermal atmosphere

등온의 공기로 차있는 수직 기둥을 고려.

높이 y 에서의 압력(p)은 그 이상 높이의 기둥 내 분자 무게

→ $dw = (mgna)dy$, 여기서 $dw = dy$ 높이의 공기 기둥 조각 내의 분자 무게, $mg =$ 분자 하나의 무게, $n = n(y) =$ 높이 y 에서의 단위 부피당 분자수, $a =$ 공기 기둥의 단면적

→ $dw/a = -dp$ 이므로 $dp = -mgn(y)dy$: 압력은 y 가 증가하면서 감소.

→ 이상기체 방정식 $p = nkT$ 에서 $dp = kTdn$ 이므로 $-mgndy = kTdn$

→ $dn/n = -(mg/kT)dy$

→ $y = 0$ 에서 $n = n_0$ 로 두고 적분하면

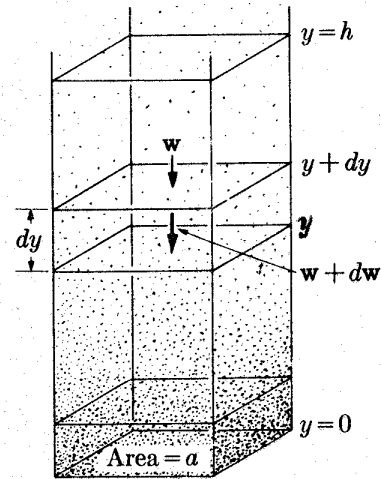
$$n(y) = n_0 \exp(-mgy/kT)$$

또는 압력으로 표현하면

$$p(y) = p_0 \exp(-mgy/kT) :$$

Law of atmosphere : 등온의 공기 기둥

내에 있는 분자 밀도의 수직 분포 및 압력의 수직 분포.



- Boltzmann Distribution of Energy Occupation

Law of atmosphere에 나타나는 factor = $\exp(-mgy/kT) = \exp(-E_p/kT)$

Maxwell speed distribution law에 나타나는 factor = $\exp(-mv^2/2kT) = \exp(-E_k/kT)$

→ 두 종류의 factor 들은 모두 Boltzmann distribution law 라는 통계역학으로부터 유도되는 일반식

$$n = n_0 e^{-(E-E_0)/kT}$$

의 일종으로서, 서로 다른 에너지 상태(E, E_0)에 놓인 분자 또는 입자 수의 분포를 기술함. 동일한 에너지 준위에는 균일하게 분포(a priori). 여기서 에너지 E 는 kinetic energy, potential energy 모두 포함 (total energy).

Bibliography :

(Classical text on thermodynamics)

1. M.W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, 3rd Ed. New York, McGraw-Hill Inc., 1951

(Intermediate text on statistical mechanics)

2. F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Tokyo, McGraw-Hill Inc., 1965

(Advanced text on statistical mechanics)

3. K. Huang, Statistical Mechanics, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1963
4. J. E. Mayer and M. G. Mayer, Statistical Mechanics, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1940