

물리교육에서 엔트로피 개념의 도입 방법

문정혁* · 강영봉** · 박규은**

An Introducing Method of Concept of Entropy in Physics Education

Moon, Cheong-Hyok* · Kang, Young-Bong** · Park, Kyu-Eun**

Abstract

The difficulties involved in teaching the concept of entropy in the form of Clausius, which is the common practice in physics education today, are discussed and, as an alternative to this, the concept of entropy in the form of Boltzmann, which is using the number of quantum state, is suggested. This form of entropy is shown to be not only nearer to the core of the concept, but also much easier to grasp and more apt to stimulate the student's interest.

A few examples, ie, the laws of Thermodynamics, and equation of state of an ideal gas, are included in order to show the fruitfulness and very general application of this relation.

I. 서 론

엔트로피는 회랍어의 '변화'라는 뜻의 단어에서 유래하는데 1865년에 Rudolf Clausius 가 처음으로 사용하였다.¹⁾ 그리고 엔트로피의 법칙은 다음과 같이 설명되고 있다. "물질과 에너지는 한 방향으로만, 즉 사용할 수 있는 것으로부터 사용할 수 없는 것으로, 혹은 이용할 수 있는 것으로부터 이용할 수 없는 것으로, 또는 질서화 된 것으로부터 무질서화 된 것으로 변화한다."²⁾

* 포항 송도중학교

** 제주대학교 사범대학 과학교육과

엔트로피의 법칙을 열역학 제2법칙이라 한다. 이 법칙은 한 마디로, “모든 엔트로피는 끊임없이 증대되는 것이다.”라고 설명할 수 있다. 여기서 엔트로피의 증대란 사용할 수 없는 에너지의 증가를 의미한다. 본 논문에서는 엔트로피의 물리적 개념에 접근하기 위한 방법을 제시하려 한다. 그리고 엔트로피의 성질에 대한 열역학 제2법칙에 대해서는 본 논문에서 제시한 방법을 이용하여 유도해 보겠다.

많은 사람들이 엔트로피라는 용어에 접하게 되지만 엔트로피의 물리적인 의미를 명확히 이해하는 것은 쉬운 일이 아니다. 그래서 여러 과학자들이 엔트로피를 짧은 문장으로 표현하여 일반인들에게 엔트로피의 의미를 전달하려고 노력하여 왔다. 엔트로피를 설명하기 위한 표현은 열역학적인 견해에서 설명하는 경우와 통계역학적인 견해에서 설명하는 경우에 따라 다르다.^{3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)} “열평형에 도달할 때 까지만 증가하는 물리량으로 자유롭게 얻을 수 없으며, 일정하게 정하여진 방향으로의 에너지의 흐름이다. 그리고 작업의 형태로 사용될 수 없는 전체 에너지의 일부를 가늠하는 측정치이다.”³⁾의 표현은 열역학적인 견해에서 설명한 것이며, “단지 허용된 상태의 편리한 척도이다.”⁵⁾ “원자들의 무질서 정도의 척도이다.”⁶⁾ 등은 통계역학적인 견해에서 설명한 것들이다.

이상과 같이 엔트로피에 대한 표현들을 살펴 보았는데 일부는 일반인을 상대로 표현하였다기 보다는 오히려 엔트로피에 대한 물리적인 정의식을 말로 표현한데 지나지 않으며, 또 어떤 것은 너무 추상적인 표현을 사용하여 설명하기도 하였다.

본 논문에서는 위에서의 표현들처럼 일반인을 상대로 한 경우보다 물리학을 시작하려는 초보자들이나 물리학에 관심이 있는 학생들을 대상으로 하여 엔트로피 개념에 접근할 수 있는 방법을 제시해 보겠다.

물리학을 시작하는 초보자들이 엔트로피의 물리적인 의미를 이해하는 것은 쉬운 일이 아니다. 그리고 대부분의 물리학 교재에서는 엔트로피의 통계적인 의미에 대해서는 다루지 않고 있으며, 비록 다룬다고 하여도 미약한 형편이다.^{4, 6, 10, 11)} 그래서 본 논문에서는 물리학에 관심이 있는 학생들이 가능한 한 쉽게 이해할 수 있도록, 계를 구성하는 요소들의 배열방법의 수를 이용하여 양자상태수를 유도하고 이것을 이용하여 엔트로피의 개념에 쉽게 접근할 수 있는 방법을 제시해 보겠다.

엔트로피에 대한 개념은 1865년에 Clausius에 의해 다음과 같이 도입되었다.¹⁰⁾

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1-1)$$

여기서 T는 절대온도이고 dQ는 열원과 미시계가 열적 접촉을 하고 있을때에 전달되는 에너지의 미분값을 나타내며 dS는 그때의 엔트로피의 미분값을 나타낸다. 이로부터 12년

후인 1877년에 Ludwig Boltzmann은 다음과 같은 엔트로피에 대한 또 하나의 정의식을 제시하였다.¹⁰⁾

$$S = k_B \log \Omega \quad (1-2)$$

여기서 k_B 는 Boltzmann 상수이며 Ω 는 계에 허용된 상태수, 다시 말하면 계의 한 거시적 상태에 대한 분자들의 배열방법의 수이다.

(1-1)식에서 dQ 는 계의 상태를 나타낼 수 있는 상태함수가 아니다. 즉, 그 상태가 어떠한 경로를 거쳤는지에 관련되는 물리량이다. 이에 반해 dS 는 상태함수이며 경로에 무관하다. 즉, 어떠한 가역적인 한 순환과정을 마쳤을 때에 엔트로피에 대한 변화는 항상 0이다. 이와 같이 엔트로피에 대한 Clausius형태인 (1-1)식은 상태함수가 아닌 물리량을 상태함수인 물리량으로 표현할 수 있다는데 큰 의의가 있다. 그러나 초보자가 엔트로피의 뜻을 이해하려면 절대온도의 의미를 설명할 수 있어야 하며, 가역과정과 비가역과정의 의미를 알아야 하며, 상태함수의 수학적 물리적 의미를 분명히 파악해야만 한다. 비록 이상의 내용을 이해할 수 있다고 해도 열량의 변화를 절대온도로 나눈 물리량의 물리적 의미를 이해한다는 것은 쉽지 않다.

한편 (1-2)식은 (1-1)식과는 다른 방향에서 엔트로피 개념을 도입하고 있다. (1-2)식에서 Ω 는 한 거시 상태에 대한 요소들의 허용된 상태수, 즉 미시적 거동인 것이다. (1-2)식과 같이 정의된 엔트로피의 개념을 이해하기 위해서는 다음의 두가지 문제점만 해결하면 된다. 즉, 한 거시적 상태에 대응되는 요소들의 허용된 상태수의 의미와 왜 \log 를 취하는지를 알면 된다. 계의 거시적 상태는 계를 구성하는 요소들의 미시적 거동에 따라 결정된다. 그리고 요소들의 미시적 거동은 통계적인 방법을 사용하여 알 수 있으며 이를 연구하는 학문이 통계 물리학이다. 이런 측면에서 (1-1)식을 엔트로피에 대한 열역학적 정의라 할때 (1-2)식을 통계역학적 정의라 할 수 있다. 엔트로피에 대한 두 가지 형태의 정의식 (1-1)식과 (1-2)식을 비교할 때에 통계역학적인 정의식이 더 간단하고 이해하기 쉬우며 엔트로피 개념의 핵심에 더욱 접근하고 있음을 알 수 있다.

상태라는 용어는 고전역학에서는 별로 사용하지 않지만, 입자의 운동에 대하여 임의의 시각에서 위치좌표와 운동량을 주면 운동법칙에 의하여 그 운동이 결정되는 것을 알고 있다. 양자역학에서는 어떤 시각의 파동함수를 알면 그 운동은 파동방정식으로부터 알 수 있다. 파동함수를 상태함수라고 말하기도 하므로¹²⁾ 입자의 상태는 파동함수, 또는 그것과 같은 내용을 의미하는 양자수에 의하여 규정된다고 할 수 있다. 그러므로, 양자수에 대응되는 고전역학적인 물리량인(x, y, z, p_x, p_y, p_z)를 가지고 입자의 상태를 나타낼 수 있다.

N개의 입자로 된 계를 역학적으로 상태를 규정할 때, 이 상태를 열역학적 상태와 구별하여 역학적 상태 또는 미시적 상태라 하고, 이것에 대하여 열역학적 상태를 거시적 상태라 한다.¹²⁾

엔트로피의 통계적인 의미를 알기 위해서는 한 거시적 상태에 대응하는 요소들의 허용된 양자상태수를 알아야 하는데 양자상태수의 개념을 설명하는 데는 다양한 접근방법이 있다.¹³⁾ 그러한 방법의 예들을 보면 다음과 같다.

첫째로 파동함수를 이용하여 상태밀도를 구하고 상태수를 구하는 방법이 있다.^{14), 15)} 하지만 이 방법은 입자의 파동함수와 파동방정식을 알아야 하기 때문에 양자역학을 이해하지 못하는 초보자들이 이해하기란 쉽지 않다. 둘째로 전자의 스핀을 이용하여 상태수를 유도한다.¹⁶⁾ 전자는 스핀이 $+1/2$ 과 $-1/2$ 을 갖고 있어 하나의 전자에 대해서는 두가지의 배열상태가 존재한다. 많은 전자들이 존재할 경우에는 배열방법을 가지고 상태수를 유도한다. 셋째로 동전을 이용하여 설명하기도 하는 데¹⁷⁾, 동전 한 개의 배열은 2개 뿐이므로 전자의 스핀을 가지고 설명하는 것과 근본적으로는 유사하다. 그리고 카드놀이를 이용하여 엔트로피와 입자들의 요동을 연관지어 설명하는 방법도 있다.¹⁸⁾ 그리고 두 종류의 다른 줍살, 윗놀이 등을 예로 하여 한 거시 상태에 따르는 미시 상태수를 설명한 경우도 있다.¹⁹⁾ 이것을 이용한 실제 수업에 있어서 엔트로피 개념에 대한 학생들의 성취도는 80% 이상이었다. 즉, 엔트로피 개념에 대한 접근 방법에서 Boltzmann형태가 유용하다는 것을 보여주고 있다.

본 논문에서는 위와는 다른 방법으로, 수학과 물리학에 약간의 기초 지식이 있는 학생들을 대상으로 하여 엔트로피 개념을 도입하기 위한 모델을 제시하려 한다. Boltzmann형태로 정의되는 엔트로피의 개념에 접근하기 위해서는 계의 상태에 대한 이해가 요구된다. 여기서는 상태수에 대하여 1차원에서 한 입자의 배열방법의 수를 구하는 모델을 도입하여 6차원 위상공간에서의 양자상태수에 접근할 수 있는 새로운 방법을 제시하겠다. 그리고 이러한 접근 방법의 유용성을 보이기 위하여 몇 가지 열 및 통계역학적 법칙들에 대하여 적용하여 볼 것이다.

II 장에서는 한 거시적 상태를 구성하는 요소들의 배열방법에 대한 새로운 모델을 도입하여 1차원에서의 배열방법의 수에 대하여 소개하고 성질을 알아보겠다. 그리고 이러한 방법으로 6차원 위상공간에서의 양자상태수를 이용하여 엔트로피를 정의한 다음에 엔트로피의 성질을 다루겠다. III 장에서는 II 장에서 정의된 통계역학적 정의식을 이용하여 열역학적 정의식을 유도할 수 있음을 보이고 열역학적 법칙들을 계의 미시적 거동과 연관시켜 설명할 수 있음을 보이겠다. 그리고 이상기체 경우의 상태방정식을 유도하겠다. 마지막으로 IV 장에서는 앞장에서 다룬 내용들을 논의하겠다.

II. 배열방법의 수와 엔트로피

이 장에서는 양자상태수의 개념에 접근하기 위하여 I 장에서 열거한 지금까지 알려진 방법들과는 다르게 1차원에서의 배열방법의 수를 구하는 방법을 새롭게 제시하고, 차원을 확장하여 2차원과 3차원에서의 한 입자의 배열방법의 수를 유도해 보겠다. 그리고 이러한 방법을 이용하여 6차원 위상공간에서의 양자상태수로 엔트로피를 정의하고, 이 정의식을 이용하여 한 계의 상태가 변할 때의 엔트로피의 변화에 대하여 알아 보겠다.

한 계의 거시상태에 대응하는 미시상태의 전부가 그 거시상태를 연구하는데 관계가 있는 것은 아니다. 관계있는 미시상태들만을 따로 생각하여 이들을 '허용된 상태'라는 용어로 표현한다.¹²⁾ 그리고 한 계의 존재 가능한 모든 배열들이 동등할 때 그 계의 배열방법의 수를 배열상태수라고 한다. 이러한 배열상태의 단위가 6차원 위상공간에서 불확정성을 만족하는 '양자상자'인 경우에 유한 영역에 갇혀있는 6차원 위상공간 내의 입자에 허용된 양자상자수를 양자상태수라 한다.

1. 배열방법의 수

길이가 L 되는 줄 위에 새 한 마리가 날아와 앉을 경우, 어떠한 조건도 주어지지 않으면 어느 위치에 새가 앉을지 알 수 없다. 즉, 새가 앉는 지점에 대한 불확정의 정도가 최대가 될 것이다. 새가 앉는데 필요한 최소한의 길이를 λ 라 하면 줄을 L/λ 의 마디로 나눌 수 있고 새는 L/λ 개 마디의 어디엔가 앉을 수 있다. 새가 L/λ 개 마디의 어디엔가 앉을 수 있는 배열가능성의 수를 배열방법의 수라 한다. 마디의 수가 클 때 즉, 배열방법의 수가 클 때 줄의 특정 마디에 새가 앉을 확률은 오히려 작다. 그러므로 줄의 길이가 길면 배열방법의 수가 커지고, 확률은 배열방법의 수에 반비례한다.

그림 1과 같이 길이 L_x 에 비해 매우 작은 간격 λ 로 균일하게 나누어져 있는 L_x/λ 개의 매듭이 있는 줄에서 하나의 입자가 줄 어디엔가 있을 수 있는 배열방법의 수를 Ω_x 라 하면 Ω_x 는 줄의 길이에 비례한다. 그러므로 하나의 입자가 차지하는 길이를 λ 라 하면 $\Omega_x = L_x / \lambda$ 가 된다. 그리고 어떤 특정 지점에 입자가 위치할 확률 $P(x)$ 는 존재 가능한 배열방법의 수 Ω_x 에 반비례할 것이며 $P(x) = 1/\Omega_x$ 로 표현할 수 있다.

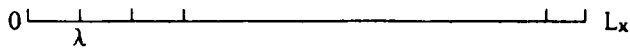


그림 1. L_x / λ 개의 매듭으로 되어 있는 줄.

이러한 사실은 2차원 이상으로 확장이 가능하다. 그림 2와 같이 면적요소가 λ^2 인 $L_x L_y$ / λ^2 개로 이루어진 2차원에서, 계의 면적이 $L_x L_y$ 인 경우에 하나의 입자가 면적 $L_x L_y$ 의 어디엔가 위치하고 있다면 그 입자의 배열방법의 수 Ω_A 는 면적의 크기에 비례한다. 면적 $L_x L_y$ 는 하나의 입자가 차지하는 면적요소 λ^2 으로 이루어져 있으며 그 수는 $L_x L_y / \lambda^2$ 이 된다.

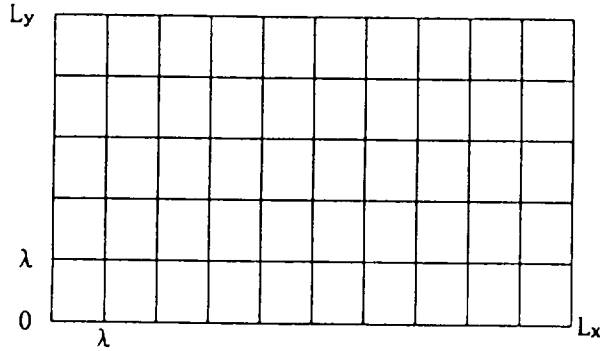


그림 2. 면적요소가 λ^2 인 $L_x L_y / \lambda^2$ 개로 이루어진 면적 $L_x L_y$.

하나의 입자가 차지하는 면적요소 λ^2 의 크기가 일정하면 면적 $L_x L_y$ 가 클수록 면적 요소의 수 Ω_A 는 클 것이다. 따라서 하나의 입자가 특정 면적요소 λ^2 에 위치할 확률은 오히려 작아진다. 즉, 위치에 대한 확률 $P(A)$ 는 Ω_A 에 반비례하며, 확률분포 $P(x)$, $P(y)$ 가 통계적으로 무관하면 $P(A) = P(x)P(y)$ 가 된다.

3차원에서도 마찬가지로 부피가 $V = L_x L_y L_z$ 인 상자속에 기체 분자가 운동하고 있다면 상자의 어디엔가 존재할 분자의 위치에 대한 배열방법의 수 Ω_V 는 상자의 부피 V 에 비례한다. 하나의 분자가 3차원 공간에서 차지하는 최소 부피를 λ^3 이라 하면 부피 $L_x L_y L_z$ 는 $L_x L_y L_z / \lambda^3$ 개의 작은 부피요소로 나눌 수 있으므로 한 분자가 부피 $L_x L_y L_z$ 인 상자 내의 어딘가에 존재할 수 있는 배열방법의 수 Ω_V 가 된다. Ω_V 가 클수록 특정 부피요소에 분자가 위치할 확률 $P(V)$ 는 작아질 것이며, 확률분포 $P(x)$, $P(y)$, $P(z)$ 가 통계적으로 무관하면 분자가 특정한 위치에 있을 확률은 $P(V) = P(x)P(y)P(z)$ 로 주어진다.

이상에서 알 수 있듯이 2차원과 3차원에서 한 질점의 위치에 대한 배열방법의 수를 1차원에서의 위치에 대한 배열방법의 수로 표현하면

$$\Omega_A = \Omega_x \Omega_y, \quad \Omega_V = \Omega_x \Omega_y \Omega_z \quad (2-1)$$

가 된다.

2. 엔트로피의 정의

여러 개의 동일한 입자들로 이루어진 열역학적 계에서, 각 입자들의 위치와 운동량을 하나의 점으로 함께 나타낼 수 있는 좌표공간인 위상공간(phase space)을⁶⁾ 선정하여 계를 구성하고 있는 요소들의 위치와 운동량을(X, P_x)의 2차원 위상공간에서 나타내 보겠다.

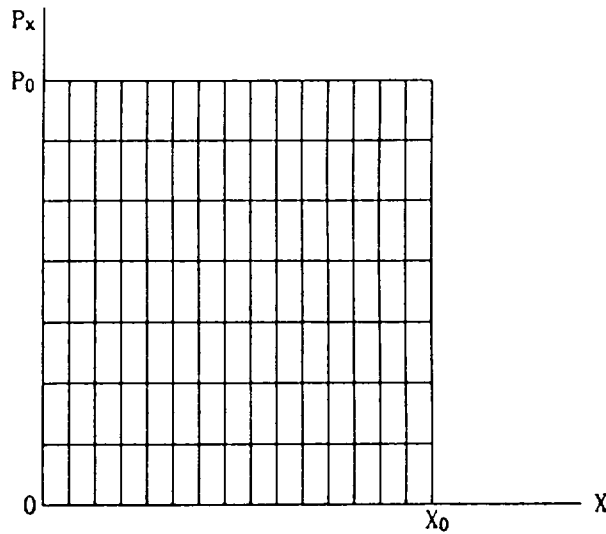


그림 3. (X, P_x)의 2차원 위상공간.

그림 3과 같이 한 입자의 위치와 운동량이 $0 \leq X \leq X_0, 0 \leq P_x \leq P_0$ 인 경우만 허용된다면, 그리고 면적 X_0P_0 에 비해 매우 작은 면적 h 로 균일하게 나눌 수 있는 경우, 이때 위치와 운동량 공간에서 한 입자의 배열방법의 수는 면적 X_0P_0 에 비례하며 운동량이 위치에 무관할 경우 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Omega_{X_0P_0} = \Omega_{X_0} \Omega_{P_0} = \frac{X_0 P_0}{h} \quad (2-2)$$

차원을 확장하면 6차원 위상공간 (x, y, z, p_x, p_y, p_z)에서 한 입자의 위치와 운동량에 대한 배열방법의 수는 2차원 공간에서의 똑같은 방법으로 쓸 수가 있다. 즉,

$$\Omega_{RP} = \Omega_R \Omega_P \quad (2-3)$$

가 된다. 여기서 $\Omega_R = \Omega_x \Omega_y \Omega_z$, $\Omega_P = \Omega_{p_x} \Omega_{p_y} \Omega_{p_z}$ 이다.

V_R 을 위치 공간의 부피 (xyz), V_P 를 운동량 공간의 부피 ($P_x P_y P_z$)라 하고 6차원 부피 $V_R V_P$ 가 총 부피에 비해 아주 작은 부피 h^3 으로 균일하게 나누어져 있다면 (2-3) 식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Omega_{RP} = \frac{V_R V_P}{h^3} \quad (2-4)$$

(2-2) 식에서 h 가 Planck상수이면 Werner. Heisenberg의 불확정성 원리에 의해 한 입자의 배열방법의 수인 $\Omega_{X_0 P_0}$ 는 면적 $X_0 P_0$ 에 허용된 양자상태수가 된다. 왜냐하면 불확정성 관계식은 (X, P_x)의 2차원 공간에서 위치와 운동량을 정하려 할 때 특정한 한점을 찾을 수 없음을 의미하며 그대신 $\Delta X \Delta P_x = h$ 인 사각형 내의 어딘가에 있다고 할 수가 있기 때문이다.^{5, 8, 10)} 다시 말하면 입자는 면적이 $\Delta X \Delta P_x = h$ 인 2차원 '양자상자' 혹은 '양자상태' 내의 어딘가에 있다고 말할 수 있음을 의미하므로 2차원 위상공간에서 입자 하나가 차지하는 양자상태는 h 이기 때문이다. 똑같은 의미에서 (2-4) 식은 6차원 위상공간의 부피 $V_r V_p$ 내의 양자상태수를 나타낸다.

실제로 우리가 다루고자 하는 거시계의 허용된 상태수는 극히 크고 다루기 힘든 수이며 대략 10^{24} 정도의 수이다.^{8, 17)} 그래서 Ω 보다는 $\log \Omega$ 가 정량적인 계산을 하기 위하여 훨씬 편리함으로 엔트로피 S 를 다음과 같이 정의하여 사용하기로 한다.

$$S = k_B \log \Omega \quad (2-5)$$

여기서 k_B 는 거시계에 대하여 연구할 때 편리한 단위를 주기 위해 넣은 것이다.

N 개의 입자로 이루어진 이상기체의 경우에 한 분자의 위치에 대한 지식은 다른 분자의 위치에 대한 어떠한 정보도 제공하지 못한다. 즉, 각 입자의 위치와 운동량에 대한 확률은 '통계적으로 무관하다.'고 할 수 있다. 그래서 거시계의 허용된 양자상태는 각 입자의 양자상태의 곱으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \cdots \Omega_N \quad (2-6)$$

그리고 각 입자의 상태수가 같다면, 즉, $\Omega_1 = \Omega_2 = \dots = \Omega_N$ 면

$$\Omega = (\Omega_i)^N \quad (2-7)$$

가 된다. (2-6) 식의 양변에 \log 를 취하면

$$\log \Omega = \log \Omega_1 + \log \Omega_2 + \dots + \log \Omega_N \quad (2-8)$$

가 되고, 이는 (2-5) 식에 의해

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_N \quad (2-9)$$

으로 주어진다.

만약 동일한 N개의 입자로 이루어진 열역학적 부분계 A_1 이 허용된 상태수 Ω_1 을 갖고, 어떤 다른 부분계 A_2 가 동일한 N개의 입자로 구성되어 있으며 Ω_2 의 허용된 상태수를 갖는다면 결합계 ($A_1 + A_2$)의 전체 허용된 상태수는 (2-6) 식에 의해

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad (2-10)$$

가 되며, 정의식을 사용하면 결합계의 전체 엔트로피는

$$S = S_1 + S_2 \quad (2-11)$$

가 된다. (2-11) 식은 엔트로피가 크기 변수(extensive variable)임을 나타내고 있다.

3. 엔트로피의 변화

거시계가 한 상태에서 다른 상태로 변했을 때의 엔트로피 변화는 (2-5) 식에 의해

$$\Delta S = S - S_0 = k_B \log \frac{\Omega}{\Omega_0} \quad (2-12)$$

로 주어진다. 여기서 S_0 , S , Ω_0 , Ω 는 각각 계의 처음과 나중 상태에서의 엔트로피와 허용된 상태수이다.

(2-12) 식에서 $\Omega = \Omega_0$ 일 경우

$$S - S_0 = k_B \log 1 = 0 \quad (2-13)$$

이 되어 상태수의 변화가 없을 경우 엔트로피의 변화도 없음을 알 수 있다. 이 경우 두 계는 '평형상태'를 이루고 있다고 한다. 즉, 평형상태에서 이루어지는 과정은 엔트로피의 변화가 없이 이루어진다.

1몰의 동일한 입자로 이루어진 이상기체의 엔트로피의 변화는 (2-7) 식과 (2-12) 식을 이용하면

$$S - S_0 = R \log \frac{\Omega}{\Omega_0} \quad (2-14)$$

로 쓸 수 있으며, 여기서 R은 기체상수이며 $\Omega = \Omega_1$ 이다. 운동량이 위치에 무관하게 결정되면 한 입자의 상태수는 (2-13) 식에 의해 $\Omega_V = \Omega_R \Omega_P$ 로 쓸 수 있다. 그래서 (2-14) 식은

$$\begin{aligned} S - S_0 &= R \log \frac{\Omega_R \Omega_P}{\Omega_{R0} \Omega_{P0}} \\ &= R \log \frac{\Omega_R}{\Omega_{R0}} + R \log \frac{\Omega_P}{\Omega_{P0}} \\ &= (S_R - S_{R0}) + (S_P - S_{P0}) \end{aligned} \quad (2-15)$$

가 된다. 여기서 S_R 과 S_P 를 각각 위치 엔트로피(configurational entropy)와 운동량 엔트로피(momentum entropy)라 한다.¹¹⁾

일정한 부피에서 뜨거워지는 이상기체의 경우 위치 엔트로피는 변하지 않으므로 계의 전체 엔트로피의 증가는

$$S - S_0 = R \log \left(\frac{\Omega_P}{\Omega_{P0}} \right) = S_P - S_{P0} \quad (2-16)$$

이다. 이 값은 양의 값을 갖는다. 왜냐하면 운동량은 온도의 증가와 함께 증가해야 하기 때문이다. 다음으로 일정한 온도 하에서 기체가 단지 부피 V_0 에서 V 로 증가했다면 엔트로피의 변화는

$$S - S_0 = R \log \left(\frac{V}{V_0} \right) = S_R - S_{R_0} \quad (2-17)$$

이다. (2-17) 식은 이상기체의 부피가 변화하는 경우에 엔트로피의 변화를 나타내는 잘 알려진 열역학적 표현식이다.^{5, 16)}

Ⅲ. 물리법칙에의 응용

여기에서는 앞에서 다룬 엔트로피의 상태수에 대한 접근 방법을 가지고 열역학의 몇 가지 법칙과 이상기체의 상태방정식, 그리고 진공에서의 자유팽창 등에 적용하여 보겠다.

1. 열역학 제 법칙

앞에서 살펴본 (2-7), (2-16), (2-17) 식들은 엔트로피의 변화가 입자수, 내부 에너지, 그리고 체적의 변화와의 관계를 보여주고 있다. 즉,

$$S = S(E, V, N) \quad (3-1)$$

으로 쓸 수 있다.

엔트로피 S 가 거시적 변수인 내부 에너지 E , 부피 V , 입자수 N 으로 표현할 수 있음을 이용하여 열역학 법칙들을 진술할 수 있다. 그림 4와 같이 두개의 부분계 B_1 과 B_2 가 단지 열적 상호작용을 통하여 열의 이동이 있는 경우,

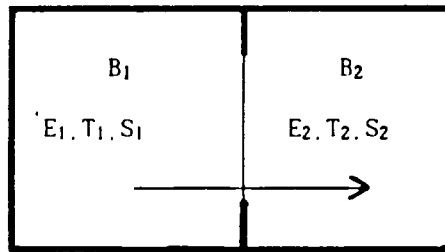


그림 4. 두 개의 부분 계 B_1 과 B_2 가 열적 상호작용을 하는 경우

B_1 계와 B_2 계의 엔트로피 S_1 과 S_2 는 단지 에너지 E_1 과 E_2 만의 함수이며 각 계의 부피와 입자수는 일정하다. 즉,

$$S_1 = S_1(E_1), \quad S_2 = S(E_2) \quad (3-2)$$

로 주어진다. 만약 부분계 B₁에서 B₂로 ΔE 의 에너지양이 이동되었다면 고립된 결합계 (B₁+B₂)의 엔트로피의 변화 ΔS 는

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left[\left(\frac{dS_1}{dE_1} \right)_{v,N} \Delta E_1 - \left(\frac{dS_2}{dE_2} \right)_{v,N} \Delta E_2 \right] \\ &= \left[\left(\frac{dS_1}{dE_1} \right)_{v,N} - \left(\frac{dS_2}{dE_2} \right)_{v,N} \right] \Delta E\end{aligned}\quad (3-3)$$

으로 표현된다. 여기서 에너지 보존법칙에 의하여 $\Delta E_1 = -\Delta E_2 = \Delta E$ 이다. (2-13)에서 보았듯이 평형상태에서 엔트로피의 변화는 없으므로 두 부분계 사이의 열 접촉 후의 평형 상태 즉, 열적평형상태에서 (3-2) 식은

$$\left(\frac{dS_1}{dE_1} \right)_{v,N} = \left(\frac{dS_2}{dE_2} \right)_{v,N}\quad (3-4)$$

의 관계가 있다. (3-4) 식은 열평형상태에서 두 개의 부분계가 $\left(\frac{dS}{dE} \right)_{v,N}$ 을 가지는 계의 어떤 성질이 존재한다는 사실을 보여주고 있다. 열의 전달에 대한 경험적인 사실을 고려할 경우, 절대온도 T가

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{dS}{dE} \right)_{v,N}\quad (3-5)$$

으로 정의되는 물리량임을 알 수 있다. 또 (3-5) 식은 엔트로피에 대한 거시적 변수로 표현된 정의식인

$$dS = \frac{dE}{T}\quad (3-6)$$

로 어려움 없이 쓸 수 있다. 여기서 에너지 변화 dE는 단지 열 접촉을 통하여 이루어지며, 열량의 변화 dQ와 동일하다. 그리고 (3-4), (3-5) 식을 이용하면 열역학 제0법칙, 제3법칙을 편리하게 설명할 수 있다.

열은 따뜻한 계에서 차가운 계로 이동한다는 경험적 사실을 고려할 경우, 만약 $T_1 > T_2$ 이면 (3-3) 식은 $\Delta S > 0$ 을 의미한다. 이 결과와 열평형상태에서의 엔트로피의 변화에 대한 결과($\Delta S_{\text{열평형}} = 0$) 으로부터 다음과 같이 정리할 수 있다. '어떤 고립된 두 부분계가 상호 작용을 한 후 평형상태로 접근하거나 또는 평형상태일 때 결합계의 엔트로피는 감소하지

않는다.' 즉,

$$\Delta S \geq 0 \tag{3-7}$$

과 같이 표현된다. 그리고 이것을 열역학 제2법칙이라 한다. 이와 더불어 엔트로피와 계를 구성하는 요소들의 미시적 거동을 기술하는 상태수와의 관계식에서 볼 때 엔트로피의 증가는 바로 상태수의 증가를 의미한다. 즉, 상호작용하는 결합계의 상태수는 항상 증가한다고 할 수 있다. 이와 같이 엔트로피의 정의식 (2-5) 식을 이용하면 보다 명확하게 엔트로피의 통계적인 의미와 열역학 제2법칙을 설명할 수 있다.

온도 개념에 있어서 중요한 열역학 제0법칙은 다른 영역이 상당히 발전할 때까지도 거의 깨닫지 못하고 있었으며, 제0법칙이란 독특한 명칭을 갖게 된 것도 이 때문이다.¹⁾

열 접촉을 하고 있는 두 부분계 사이에서 열의 이동이 일어나지 않는 경우에 이들은 서로 '열평형상태에 있다'고 한다. 일반적으로 고립계는 충분히 오랜 시간이 지나면 열평형이 도달한다. 계 B₁과 B₂가 열평형상태에 있고, B₂와 B₃가 열평형상태에 있으면 B₁과 B₃는 열평형상태에 있다. (3-4) 식과 (3-5) 식에서 열적인 접촉을 하고 있는 같은 온도의 두 계에 대해 우리는 아래와 같은 관계식을 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V,N} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(S_1+S_2)}{\partial E_1}\right)_{V,N} = 0 \tag{3-8}$$

(3-8) 식은 평형상태에서 결합계의 엔트로피는 최대가 됨을 보여준다.

이제 두 계 B₁, B₂가 세번째 계 B₃와 평형 상태에 있게 된다면

$$T_1 = T_2, \quad T_2 = T_3 \tag{3-9}$$

일 것이다. 여기서

$$T_1 = T_2 \text{이고 } T_2 = T_3 \text{이면 } T_1 = T_3 \tag{3-10}$$

라는 대수정리가 존재한다. 이 사실을 우리는 열역학 제0법칙이라고 한다.²⁰⁾

열역학 제3법칙은 절대영도에서의 엔트로피에 관계된다. 일정한 압력에서 고체가 절대영도에서 그 녹는점보다 낮은 어떤 온도 T까지 변하는 경우, 엔트로피의 변화는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3-11)$$

여기서 S_T, S_0 는 각각 절대 온도 T 와 0 에서의 엔트로피이며 C_p 는 정압비열이다. (3-11)식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3-12)$$

C_p 는 양수이므로 (3-12)식에서의 적분도 양의 값이 된다. 따라서 엔트로피는 온도가 상승함에 따라 증가하게만 된다. 그러므로 절대영도에서 엔트로피는 가능한 대수학적인 최소값 S_0 이 되며, 이 보다 높은 온도에서 엔트로피는 S_0 보다 더 크게 된다.²¹⁾ 이러한 결과를 계의 허용된 상태수로 설명하여 보면, 계에 허용된 상태수는 내부에너지에 따라 증가하는 함수이므로 계로부터 에너지를 제거해 나가면 계에 허용된 상태수도 감소하게 된다. 계의 허용된 상태수가 한 개가 될 때까지 에너지를 계속해서 제거해 나갈 수 있다고 하면 이 점에서 그 계는 가장 낮은 에너지를 갖는 어떤 상태에 있게 되며, 더 이상 떨어질 수 있는 낮은 상태가 없기때문에 더 이상 에너지를 방출할 수는 없을 것이다. 따라서 이 계로부터 더 이상의 에너지를 제거할 수는 없다. 이 계의 에너지는 영점 에너지 기준 준위에 도달하였으며, 온도는 '절대영도'가 되어야 한다. 이때는 계의 배열이 확정되었으므로 허용된 상태수가 하나 뿐이며 엔트로피에 대한 정의식 (2-5)식에 의해 엔트로피는 0이 된다. 즉,

$$S = k_B \log 1 = 0 \quad (3-13)$$

이다. 즉, 외부 매개 변수들이 어떤 값을 갖게 되더라도 온도가 0으로 가면 계의 엔트로피는 0으로 간다. 이러한 사실을 우리는 열역학 제3법칙이라 한다.^{1, 5, 8, 16, 17)}

2. 이상기체의 상태방정식

"이상기체"란 분자들의 크기가 무한히 작고, 완전 탄성충돌하는 기체를 말한다.⁵⁾ 서로 떨어져 있는 이상기체는 상호작용이 없어서 그들의 에너지는 전적으로 운동에너지 뿐이다. 질량 m , 운동량 p 를 가지는 이상기체 한 분자의 에너지는 운동에너지 뿐이므로 다음과 같이 주어진다.

$$E = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (3-14)$$

각각의 분자가 3개의 자유도를 가지므로 N개의 분자를 가지는 기체는 모두 3N개의 자유도를 가진다.

앞에서 보았듯이 6차원 공간의 어떤 영역에 한정된 한 입자가 갖는 가능한 양자상태 수는 그 영역의 크기에 비례한다. 즉, 위치와 운동량 공간에서의 부피에 비례한다.

$$\Omega_{\text{이입자}} = \Omega_R \Omega_P = \frac{1}{h^3} V_R V_P \quad (3-15)$$

N개 입자를 가진 계에 허용된 서로 다른 상태수는 (2-6) 식에 의해 각 입자의 허용된 상태수의 곱이 되므로

$$\begin{aligned} \Omega_{N \text{개입자}} &= \prod_{i=1}^N \Omega_i \\ &= \prod_{i=1}^N \Omega_{Ri} \Omega_{Pi} \\ &= \prod_{i=1}^N \frac{1}{h^3} V_{Ri} V_{Pi} \end{aligned} \quad (3-16)$$

이 된다. 여기서 Ω_{Ri} , Ω_{Pi} 및 V_{Ri} , V_{Pi} 는 각각 i번째 입자의 위치와 운동량 공간에서의 배열 방법의 수 및 부피를 나타낸다. 그리고 V_{Ri} 및 V_{Pi} 는 6차원 부피요소 $d^3r_i d^3p_i$ 를 이용하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$V_{Ri} V_{Pi} = \iint d^3r_i d^3p_i \quad (3-17)$$

가 된다. 여기서 적분의 한계는 기체가 가지는 부피 V와 전체 에너지 E에 의해 결정된다. 따라서 (4-3) 식은

$$\Omega_{N \text{개입자}} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{h^3} \right) \iint d^3r_i d^3p_i \quad (3-18)$$

가 되며, 운동량이 위치에 무관하므로 체적 적분을 하면

$$\Omega_{N \text{개입자}} = \left(\frac{1}{h^{3N}} \right) V^N \int \prod_{i=1}^N d^3p_i \quad (3-19)$$

가 된다. 또한

$$P_{1x}^2 + P_{1y}^2 + P_{1z}^2 + P_{2x}^2 + \dots + P_{Nz}^2 = 2mE \quad (3-20)$$

이므로 (3-19) 식에서 운동량에 대한 적분은 반지름이 $(2mE)^{1/2}$ 인 3N차원에서 구의 표면에 대한 적분과 동일하다. 3N차원에서 구의 표면적은 반지름의 $(3N-1)$ 승에 비례하고 $3N \gg 1$ 이므로 3N에 비해 1을 무시할 때 N개 입자를 가진 이상기체의 허용된 상태수는

$$\Omega_N \text{ 개입자} \propto V^N (2mE)^{3N/2} \quad (3-21)$$

이 된다. $(2m)^{3N/2}$ 는 비례상수이므로, N개 입자의 이상기체에 허용된 상태수는

$$\Omega_{\text{이상기체}} = (\text{상수}) V^N E^{3N/2} \quad (3-22)$$

로 쓸 수 있다. 계의 엔트로피는 (2-5) 식으로 정의되므로, 이상기체의 엔트로피는

$$\begin{aligned} S_{\text{이상기체}} &= k_B \log \Omega \\ &= (\text{상수}) + Nk_B \log V + 3/2 Nk_B \log E \end{aligned} \quad (3-23)$$

로 표현된다. 이제 제1법칙에서 유도된 잘 알려진 관계식

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \quad (3-24)$$

을 (3-24) 식의 결과에 적용하면

$$\frac{1}{T} = \frac{3/2 Nk_B}{E} \quad (3-25)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V} \quad (3-26)$$

를 얻는다. 이들은 일반적인 표현으로 아래와 같이 쓰여진다.

$$E = \frac{3N}{2} k_B T \quad (3-27)$$

$$PV = Nk_B T \quad (3-28)$$

(3-28) 식을 “이상기체의 법칙”이라고 부른다.^{5, 22)}

이와같이 이상기체의 양자상태수를 구할 수 있을 때, 엔트로피의 정의식을 사용하여 이상기체의 상태방정식을 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

물리학을 시작하는 초보자들에게 엔트로피의 개념을 설명하는 데는 Clausius 형태와 Boltzmann 형태가 있다. 엔트로피 개념 접근에 용이한 Boltzmann 형태를 이해하기 위해서는 양자상태수의 개념과 log를 취하는 이유, 그리고 왜 Boltzmann 상수 k_B 를 곱해 주는지를 알아야 한다. 그런데 상태수의 개념을 설명하는 데는 다양한 접근 방법이 있다.

본 논문에서는 엔트로피의 통계적 의미를 설명하는 데 필요한 양자상태수의 개념에 접근하기 위하여, 1차원에서 한 입자의 배열방법의 수를 구하는 방법을 연구하여 2차원, 3차원으로 확장하고, 이러한 방법을 이용하여 6차원 위상공간에서의 양자상태수를 구하는 모델을 제시하였다. 그리고 이러한 접근 방법을 이용한 엔트로피의 정의식으로 엔트로피의 성질과 변화에 대해서도 다루었다.

본 논문에서 연구한 접근 방법이 서론에서 알아본 여러 다른 접근 방법들과 비교했을 때 다음의 몇 가지 이유들로 인하여 물리학을 시작하는 초보자들이 손쉽게 접근할 수 있으리라고 기대된다.

첫째, 배열방법의 수에 대한 개념에 접근하는데에는 간단한 도형의 개념만 알고 있으면 된다.

둘째, 양자역학에 대한 지식이 없더라도 배열방법의 수를 이용하여 양자상태수의 개념을 알 수 있다.

셋째, 위상공간에서의 양자상태수에 대한 개념에 접근하는 과정에서 이와 비슷한 1차원, 2차원, 3차원의 공간을 사용한 배열방법의 수를 먼저 소개하기 때문에 개념접근에 일관성이 있다.

넷째, 엔트로피를 위치 엔트로피와 운동량 엔트로피로 나누어 취급할 수 있기 때문에 열물리학의 여러 가지 법칙들을 쉽게 유도해낼 수 있다.

그리고 이 방법의 유용성을 보이기 위하여 여러 가지의 열 및 통계역학의 문제들 즉, 열역학의 몇 가지 법칙과 이상기체의 상태방정식 등에 대하여도 알아 보았다.

이외에도 양자상태수를 이용한 엔트로피의 정의식으로부터 미시상태들의 정준분포와 Maxwell-Boltzmann의 분자 속도분포 등을 쉽게 이끌어 낼 수 있다. 열 및 통계물리학의

초보자들에게는 엔트로피의 용어로서 질서와 무질서의 의미를 설명하는 것이라든가, 엔트로피와 온도 그리고 에너지 용어로 설명 가능한 얼음의 녹음 등과 같은 현상들에 대한 정성적인 논의가 제시될 수도 있다. 또한 Schrodinger의 음 엔트로피 용어로서 생태계의 특성을 설명하는 것 역시 엔트로피에 대한 흥미를 쉽게 유발시킬 수 있을 것이고, Helmholtz의 자유 에너지의 개념을 설명하는 한 가지 방법으로 제시될 수 있을 것이다.

참고 문헌

- 1) 전학제, 김기수, 성백능, 조병하, 최신 이화학대사전(증보판), 법경출판사, p. 761. 777, (1990).
- 2) 김용정 역, (J. Rifkin저), 엔트로피 I, 원음사, p. 18, (1991).
- 3) 홍동선 역, (E. Jantsch저), 자기 조직하는 우주, 범양사출판부, p. 52, (1989).
- 4) R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, The Feynman lectures on physics, Voll, Addison-Wesley. Reading, pp. 44-3~44-13, (1965).
- 5) 강우형, 엄정인, 김인묵, 홍종배 역, (K. Stowe저), 열 및 통계물리학, 이우출판사, pp. 22~24. 89~121, (1987).
- 6) D. Halliday and R. Resnick, Fundamental of Physics(3rd ed), John Wiley, pp. 509~528, (1988).
- 7) 유기룡 역, (I. Prigogine and I. Stengers저), 혼돈속의 질서, 민음사, p. 306, (1990).
- 8) F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill. Inc, p. 119, (1961).
- 9) 이호연 역, (H. Pagels저), 우주의 암호, 범양사출판부, p. 128, (1989).
- 10) 장 희익, 물리교육 제7권 제1호, p. 21, (1989).
- 11) M. Castans, Am. J. Phys, p. 521, May, (1983).
- 12) 조순탁, 통계물리학, 교학연구사, pp. 106~110, (1983).
- 13) H. U. Fuchs, Am. J. Phys, Vol. 55, No. 3, p. 215, March, (1989).
- 14) R. Eisberg and R. Resnick, Quantum Physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles(2nd ed), John Wiley and Sons, p. 455, (1985).
- 15) S. Gasiorowicz, Quantum Physics, John Wiley and Sons, p. 348, (1974).
- 16) C. Kittel and H. Kroemer, Thermal Physics(2nd ed), W. H. Freeman and

- Company, pp. 56~74, (1980)
- 17) F. Reif, Statistical Physics : Berkeley Physics Course, Vol. 5, McGraw-Hill. Inc, pp. 102~135, (1967).
 - 18) W. G. Zinman, Am. J. Phys, Vol. 41, p. 1284, November, (1973).
 - 19) 송희성, 양자역학, 교학 연구사, pp. 74~80, (1987).
 - 20) S. C. Luckhardt and J. O. Kessler, Am. J. Phys, Vol. 39, p. 1396, (1971).
 - 21) 황정의, 정종재, 김양 역, (G. W. Castelton저), 물리화학, 희중당, pp. 155~183, (1991).
 - 22) R. F. Fox, Am. J. Phys, Vol. 50, No9, p. 804, (1982).