

제14장 엔트로피와 열역학 제2법칙

14-1 가역과정과 비가역과정

14-2 카르노(Carnot) 순환과정

14-3 엔트로피

14-4 열역학 제2법칙

14-5 열기관과 냉동기관

자연에서 일어나는 어떤 거시적인 과정도 시간에 대해 한 쪽 방향을 선호 한다. 따라서 이 자연의 법칙에는 시간의 비대칭성이 포함되어야 한다. 하지만 우리가 아직까지 배운 자연법칙은 시간에 대해 완벽하게 대칭적이다. 미시적인 질점에 대한 뉴턴의 역학법칙, 이를 보정한 현대의 양자역학과 상대성 이론 모두 시간에 대해서는 대칭적이다. 이는 수많은 입자들이 모인 거시적인 다체계에서는 전혀 새로운 종류의 자연법칙이 있다는 것을 시사한다. 시간에 대해 비대칭적인 이 현상론적 자연법칙을 열역학 제2법칙이라 부른다.

이 장에서는 열역학 제2법칙을 추상적이지만 가장 간단히 표현하기 위해서 다체계에서만 정의되는 새로운 물리량인 엔트로피(entropy)를 정의하고 이 물리량이 내포하고 있는 의미를 알아본다. 또한 열기관과 냉동기관을 통해 열역학 제2법칙이 실질적으로 의미하는 바를 알아본다.

14-1 가역과정과 비가역과정

한 여름에 방금 배달되어 온 우유를 냉장고 속에 집어 넣어 보자. 처음에 우유는 따뜻하겠지만 온도가 서서히 내려가 오래지 않아 냉장고 내부의 온도와 같아질 것이다. 다시 말해 밀폐된 냉장고 내부의 공기와 우유가 서서히 열평형을 이루게 된다. 왜 이런 과정이 자연스럽게 일어날까? 반대 과정, 즉 열평형을 이루고 있는 우유가 뜨거워지고 냉장고 내부의 온도는

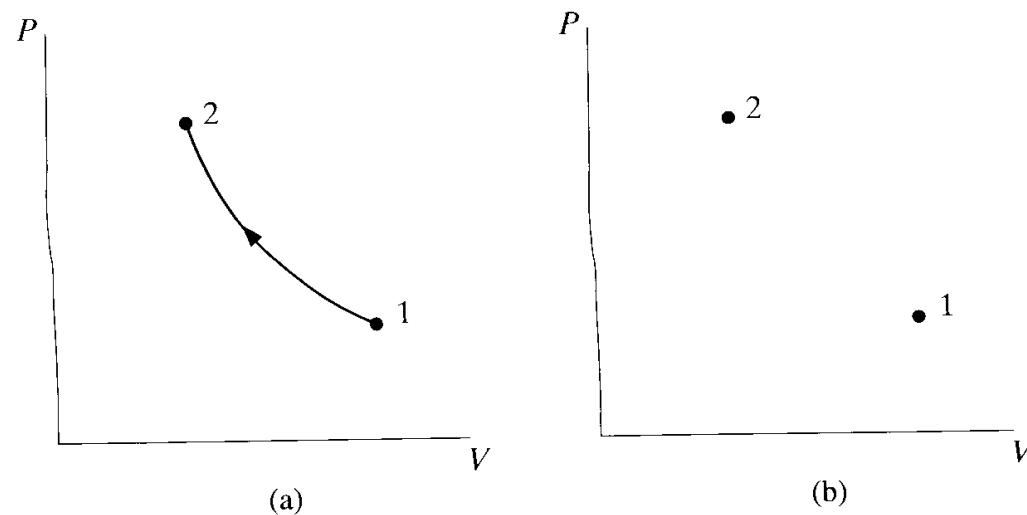
218 제14장 엔트로피와 열역학 제2법칙

더 차가워지는 과정은 왜 자연스레 일어나지 않을까? 열은 온도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 자연스럽게 흘러가고 그 반대 과정은 자연스레 일어나지 않는다. 이 두 과정은 에너지가 보존되므로 열역학 제1법칙에 위배되지 않으며, 따라서 두 과정 모두 자연스럽게 일어날 가능성은 있다. 그렇다면 자연에 열역학 제1법칙 이외에 또 다른 법칙이 존재하여 이러한 과정들을 일어나지 못하게 막고 있는 것일까?

커피 잔에 담겨있는 커피를 차 스푼으로 저으면 소용돌이 모양으로 돌다가 곧 잠잠해 진다. 이 때 커피의 온도를 재보면 아주 조금이지만 온도가 올라갔음을 발견할 수 있다. 소용돌이 모양으로 나타나는 커피의 역학적 에너지(대부분 운동에너지)가 커피의 온도를 올리는 열에너지로 전환된 것이다. 이 반대 과정, 즉 잠잠하던 커피의 온도가 내려가고 저절로 소용돌이가 만들어지는 과정은 왜 자연스레 일어나지 않는가? 역학적 에너지는 모두 열에너지로 자연스레 전환될 수 있는데, 왜 그 반대 과정은 자연스레 일어나지 않을까? 여기에도 자연의 어떤 새로운 법칙이 관여하고 있는 것일까?

제12장에서 논의한 열역학적 과정 중에 **가역 과정**(reversible process)과 **비가역 과정**(irreversible process)의 차이점을 알아보자. 그림 12.3으로 돌아가 원통 속에 들어있는 기체를 상태 1에서 상태 2로 압축시키는 열역학적 과정을 생각하자. 먼저 피스톤을 아래로 미는 힘을 아주 조금씩 증가시켜 기체를 아주 천천히 압축시키자. 기체를 압축시키는 속도가 아주 느리다면 기체는 위에서 미치는 압력에 매 순간마다 거의 균형을 이루게 되며, 접촉하고 있는 열저장체의 온도와 항상 평형을 유지하게 될 것이다. 즉 기체에 압력계를 붙여 압축과정 동안 기체의 압력을 측정한다면, 압력계의 바늘이 위에서 미치는 압력과 같은 속도로 서서히 증가되는 것을 볼 수 있다. 또한 기체의 온도는 열저장체와 항상 평형을 이루어 열저장체의 온도와 항상 같을 것이다. 열역학적 과정동안 기체는 외부와 항상 거의 평형을 이루어 기체의 부피는 물론 압력과 온도도 항상 잘 측정될 수 있다. 따라서 이 압축과정은 $P-V$ 도표 상에 전 과정이 유일하게 그려질 수 있다(그림 14.1a). 이렇게 시스템이 외부와 항상 거의 열역학적 평형을 이루면서 변화가 일어나는 열역학적 과정을 **준정적 과정**(quasistatic process)이라 부른다. 이런 준정적 과정 동안에는 시스템의 모든 거시적 양들이 잘 정의되기 때문에 그 반대과정을 정확하게 추적해 낼 수 있다. 즉 피스톤을 아래로 미는 힘을 압축시켰던 방법과 정확히 반대로 아주 조금씩 감소시키면 $P-V$ 도표 상에서 기체는 정확히 같은 경로를 따라 처음 상태 1로 돌아갈 것이다. 이렇게 <역과정을 정확하게 추적할 수 있는 열역학적 과정>을 **가역과정**이라 부른다.

압축시키는 동안 외부에서 기체에 한 일만큼, 팽창하면서 기체가 외부에 똑같은 양의 일을 하기 때문에, 압축과 팽창, 전 과정 동안 기체가 외부에 한 알짜 일은 없다. 또 압축과정동안 기체가 열저장체에 내놓은 열만큼, 팽창과정동안 열저장체로부터 똑같은 양의 열을 흡수하기



[그림 14.1] (a) 가역과정 (b) 비가역과정

때문에, 압축과 팽창과정 동안 기체가 외부로부터 흡수한 알짜 열도 없다. 따라서 1에서 2로, 그리고 다시 1로 되돌아오는 역과정 후에 기체의 상태는 물론 변화되지 않았으며, 또한 외부의 상태도 정확히 원상태로 돌아오게 된다. 즉 가역과정은 준정적 과정이며, 역과정을 통해 외부에 아무런 흔적도 남기지 않는 과정이다.

이번에는 피스톤을 급속히 밀어내리는 과정을 생각해 보자. 이 과정 동안에는 기체가 불안정하게 되며 외부와 열평형을 이루지 못한다. 물론 압축시킨 후 조금 기다리면 열평형에 이르게 될 것이다. 처음 상태 1과 나중 상태 2는 열평형 상태에 있기 때문에 모든 거시적인 양들이 잘 정의된다. 즉 압력, 온도, 부피 모두 측정이 가능하다. 하지만 1에서 2로 가는 과정 동안에는 기체가 평형 상태에 있지 않기 때문에 압력이나 온도가 정확히 정의되지 않는다. 기체에 부착되어 있는 압력계의 바늘은 이 과정 동안 심하게 진동을 하다가 나중상태의 압력으로 수렴되어 간다. 뿐만 아니라 이 과정 동안에 압력계에 나타난 급변하는 압력값은 이 기체의 평균 압력을 대표하지 못한다. 또다른 압력계를 기체의 다른 쪽에 부착해 놓았다면 이 압력계의 바늘은 전혀 다른 방식으로 심하게 진동할 것이다. 이 기체가 외부와 평형을 이루고 있지 못하기 때문에 기체 내부의 압력은 위치에 따라 다를 수 있기 때문이다. 즉 기체의 압력은 이런 급속한 과정(비준정적 과정) 동안에는 유일하게 정의되지 않는다. 기체의 온도를 측정해도 같은 결론을 얻을 것이다. 따라서 이 과정은 $P-V$ 도표상에 처음 상태와 나중 상태를 제외하고는 유일하게 그려질 수 없다(그림 14.1b). 그러므로 이 과정의 역과정을 추적한다는 것은 불가능하며 이런 과정을 비가역과정이라고 부른다. 역과정이 유일하게 정의되지 않으므로, 1에서 2로 또다시 1로 되돌아 오는 역과정을 거치면 외부에 해준 알짜 일이 정확히 영이 되지 않고 또 흡수한 알짜 열도 영이 되지 않기 때문에 역과정 후에도 외부에 흔적

을 남기게 된다.(물론 흡수한 열량과 외부에 해준 일의 차이 $Q-W$ 는 경로에 관계없이 일정하므로 이 값은 역과정을 거친 후에 영이 된다.)

결론적으로 준정적 과정은 모두 가역과정이며, 이 과정은 역과정 후에 시스템과 외부에 아무런 흔적을 남기지 않는 과정이다. 반대로 비준정적 과정은 모두 비가역과정이며, 이 과정은 역과정 후에 외부에 흔적을 남기는 과정이다. 자연에서 일어나는 대부분의 과정은 비가역과정이다. 엄밀히 말해서 완전한 준정적 과정이란 있을 수 없다. 하지만 우리가 실제로 존재하지 않는 이상기체를 도입하여 실제 기체의 성질을 근사적으로 알아낼 수 있듯이, 보다 다루기 쉬운 가역과정을 공부함으로써 실제로 자연에서 일어나는 과정들 중에 준정적 과정에 가까운 과정들에 대한 정보를 얻어낼 수 있다. 마치 질점에 대한 뉴턴의 법칙을 공부하여 실제로는 질점이 아닌 포탄의 궤적을 계산하는 것과 같은 이치이다.

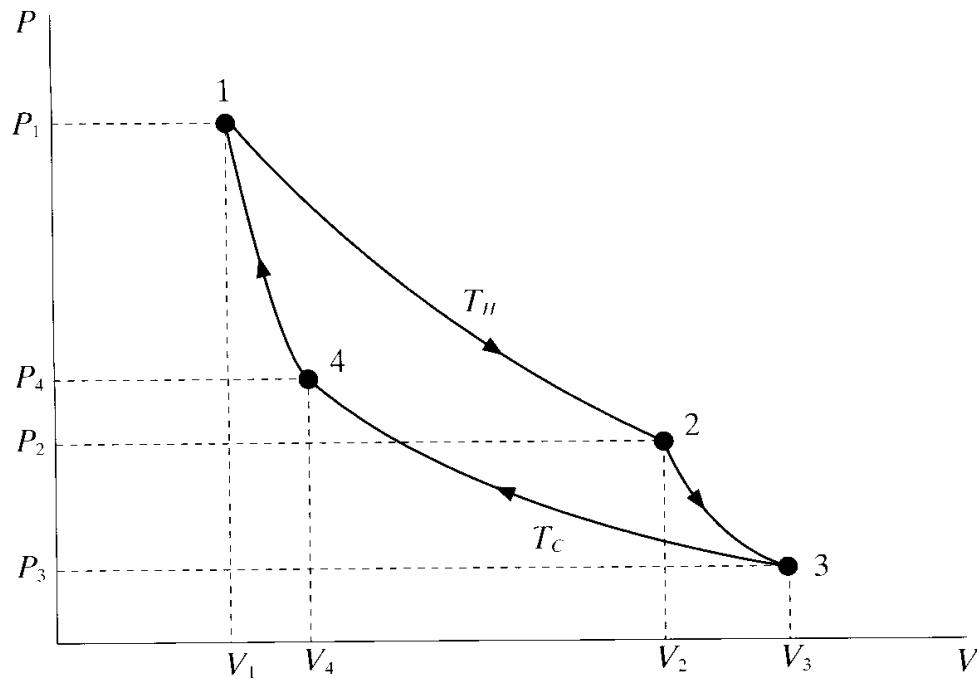
14-2 카르노(Carnot) 순환과정

1824년 프랑스 과학자 카르노(Carnot N.: 1796~1832)에 의해 제안된 가역 순환과정을 공부해 보자. 이 카르노 순환과정은 두 개의 가역 등온과정과 두 개의 가역 단열과정으로 이루어져 있다. 그림 12.3의 용기에 담겨있는 이상기체의 부피, 압력, 온도를 V_1, P_1, T_H 으로 조정해 놓자(상태 1). 먼저 피스톤을 서서히 들어 올려 기체의 부피를 팽창시켜 V_2, P_2, T_H 의 상태 2로 변화시키자. 이 등온과정동안 기체의 압력은 줄어든다. 다음, 열저장체를 떼어 놓고 열절연체로 원통의 바닥을 폐쇄시킨 후에 또다시 기체를 서서히 팽창시켜 V_3, P_3, T_C 의 상태 3으로 변화시키자. 이 단열과정동안 기체의 압력은 줄어들고 온도는 내려간다 ($T_C < T_H$). 원통 바닥의 열절연체를 떼어내고 온도를 T_C 로 조정한 열저장체를 붙인 다음 피스톤에 서서히 압력을 가해 기체의 부피를 줄여 V_4, P_4, T_C 의 상태 4로 변화시키자. 이 등온과정동안 기체의 압력은 상승한다. 다시 열저장체를 떼어놓고 열절연체로 바닥을 폐쇄한 후 기체를 서서히 압축시켜 기체를 처음 상태 1로 복귀시키자. 이 단열과정동안 기체의 압력과 온도는 모두 상승한다. 이 순환과정이 그림 14.2에 그려져 있다. 물론 이 모든 과정들은 준정적 과정들이다.

이 순환과정동안 기체가 외부에 한 일과 열저장체로부터 흡수한 열을 생각해 보자. 처음 등온과정($1 \rightarrow 2$) 동안 기체는 외부에 일(W_H)을 하며 열저장체로부터 열(Q_H)을 흡수한다. 즉 W_H 와 Q_H 는 모두 양의 값을 가진다. 등온과정에서 이상기체의 내부에너지는 변화가 없으므로, 열역학 제1법칙에 의해 $W_H = Q_H$ 이 된다. 따라서 식 (13.21)에 의해 Q_H 는

$$Q_H = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (14.1)$$

이 된다. 여기서 n 은 기체의 몰수이다. 마찬가지로 두 번째 등온과정 ($3 \rightarrow 4$) 동안 기체가 흡



[그림 14.2] 카르노 순환과정

수한 열량 Q_C 는

$$Q_C = nRT_C \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (14.2)$$

이 된다. 이 과정 동안에 기체의 부피는 줄어 들었으므로($V_4 < V_3$), Q_C 와 W_C 는 모두 음의 값 을 가진다. 두 번의 단열과정 동안에는 열교환이 없고 단지 외부에 일을 한다. 외부에 한 일은 식 (13.28)으로부터 계산할 수 있다. 등온과 단열과정을 모두 합친 전체 순환과정 동안 기체가 외부에 한 총 일은 순환과정 곡선으로 둘러싸인 내부의 넓이이며, 기체가 외부로부터 흡수한 총 열량은 Q_H 와 Q_C 를 더한 양이다.

등온과정 동안 압력과 부피의 관계는 이상기체 상태 방정식으로부터 쉽게 유도할 수 있다. 즉 $P_1V_1 = P_2V_2$ 이며 $P_3V_3 = P_4V_4$ 이다. 단열과정 동안 압력과 부피의 관계는 식 (13.27)로부터 $P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma$ 이며 $P_4V_4^\gamma = P_1V_1^\gamma$ 이다. 이 네 관계식으로부터 압력들을 소거하여 부피들만의 관계식을 유도하면,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3} \quad (14.3)$$

을 얻는다. 이 식을 식 (14.1)과 (14.2)에 대입하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \quad (14.4)$$

이 식이 의미하는 바가 무엇일까? 카르노 순환과정 동안 외부로부터 흡수한 열은 Q_H +

Q_C 이므로 영이 아니다. 물론 외부에 한 총 일도 영이 아니며 흡수한 총 열량과 같다. 열과 일은 경로에 의존하므로 순환과정 동안 총 일이나 총 흡수 열량이 영이 될 필요는 없다. 하지만 내부에너지와 같이 시스템의 상태에만 의존하는 물리량들은 초기 상태로 되돌아 오는 임의의 순환과정 후에도 초기 상태와 같은 값을 가진다. 즉 내부에너지의 변화량을 순환과정 동안 모두 더하면 영이 되어야 한다.

$$\sum_{\text{순환과정}} \Delta E = 0 \quad (14.5)$$

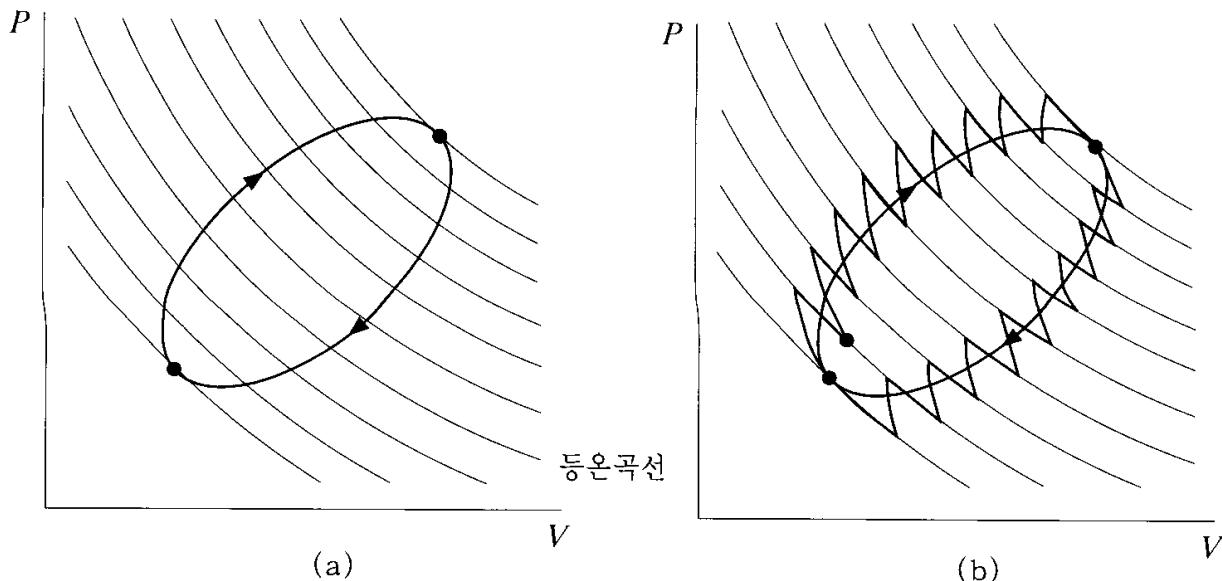
식 (14.4)는 내부에너지에 대한 윗 식과 매우 유사하다. 카르노 순환과정을 아주 짧은 구간들로 구분해놓고 각 구간마다 기체가 흡수한 열량과 기체온도의 비율 Q/T 를 측정한다고 하자. 구간의 길이를 무한히 작게하면 흡수한 열량도 매우 작고 온도도 유일하게 정의될 것이다. 이 비율을 카르노 순환과정 동안 모두 합해보자. 등온 과정 동안에는 온도가 일정하게 유지되므로 등온과정 전 구간 동안에 기체가 흡수한 총열량을 온도로 나누어 주면 된다. 따라서 두 번의 등온과정 동안 이 비율을 모두 합하면 바로 식 (14.4)의 원편이 된다. 단열과정 동안에는 온도가 변화한다. 하지만 열교환이 전혀 없으므로 Q/T 는 항상 영이다. 따라서 식 (14.4)의 원편은 카르노 순환과정 전 구간 동안 Q/T 를 모두 합한 결과이다. 즉

$$\sum_{\text{카르노 순환과정}} \frac{Q}{T} = 0 \quad (14.6)$$

Q/T 를 가역 순환과정 동안 모두 합하면 영이 된다는 사실은 카르노 순환과정이라는 특수한 순환과정일 때만 성립하는 것일까? 아니다. 이 사실은 어떤 가역 순환과정에서도 항상 성립한다. 하지만 등온과정이나 단열과정이 아닌 열역학 과정 동안 Q/T 를 계산하는 일은 쉽지 않다. 온도 T 가 계속 변화하기 때문에 적분을 통해서 계산해야 한다. 카르노 순환과정은 Q/T 를 계산하기에 가장 간단한 순환과정이다. 우리가 이 장에서 특별히 카르노 순환과정을 고려한 이유가 바로 이 때문이다. 다음 절에서는 임의의 가역 순환과정을 수많은 카르노 순환과정으로 분해하여 식 (14.6)이 어떤 가역 순환과정에서도 성립한다는 사실을 보일 것이다.

14-3 엔트로피

임의의 가역 순환과정을 생각해 보자(그림 14.3a). 이 순환과정은 수많은 카르노 순환과정들의 집합체로 볼 수 있다. 먼저 수많은 등온곡선을 이 순환과정 곡선 위에 그린 후, 그림 14.3b처럼 적당히 선정한 짧은 단열곡선들로 이 등온곡선들을 연결한다. 이렇게 해서 수많은 길쭉한 모양의 카르노 순환과정들을 만들어 낼 수 있다. 또한 결과로 나타난 지그재그 모양의 폐곡선(그림 14.3b의 굵은 선)은 등온곡선들을 그림에서 보다 더 촘촘하게 그리면 점점

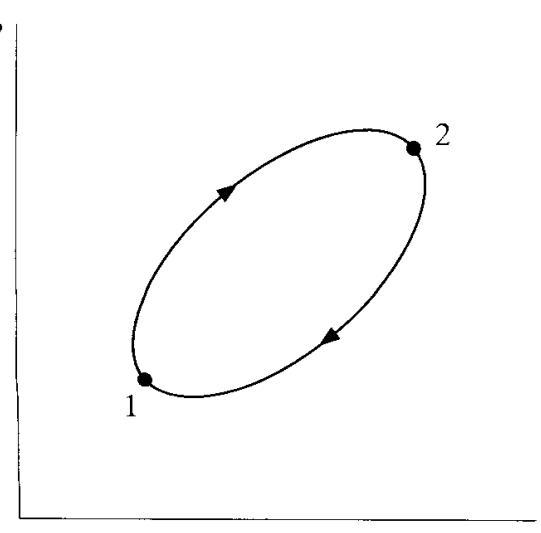


[그림 14.3] (a) 순환과정과 등온곡선들 (b) 수많은 카르노 순환과정들로 분해

더 순환과정 곡선에 근접할 것이며 등온곡선들 사이의 온도차이를 무한히 작게 하는 극한에서는 이 순환곡선과 일치하게 될 것이다. 즉 <임의의 가역 순환과정은 수많은 등온과정과 단열과정들의 집합체>이다. 이 순환과정 동안 Q/T 를 모두 합하면 어떻게 될까? 이 값은 그림 14.3b에 있는 수많은 카르노 순환과정들에서 계산한 Q/T 를 모두 합한 것과 일치한다. 이것은 서로 인접한 카르노 순환과정들의 Q/T 를 합산할 때 이 두 카르노 순환과정들이 공유하고 있는 등온 곡선에서의 Q/T 는 서로 반대방향으로 계산되기 때문에 상쇄되어 결국 아무런 기여를 하지 않기 때문이다. 따라서 임의의 가역 순환과정에서 총 Q/T 는 카르노 순환과정과 마찬가지로 영이된다.

$$\sum_{\text{순환과정}} \frac{Q}{T} = 0 \quad (14.7)$$

이 결과를 식 (14.5)와 비교해 볼 때, Q/T 라는 양이 어떤 상태함수의 변화량이 될 것이라고 짐작할 수 있다. 그림 14.4처럼 이 순환과정을 둘로 나누어 보자. 즉 상태 1에서 2로 또 다시 1로 돌아오는 과정으로 나누자. 이렇게 두 과정으로 나누어 Q/T 를 각각 합해 본다면 이 두 값은 윗식을 만족시키기 위해서는 크기가 같고 부호만 다를 것이다. 두 번째 과정의 역과정을 생각해 보자. 이 역과정 동안에는 흡수한 열량 Q 의 부호만 반대가 되므로, 이 과정 동안 Q/T 를 합해 본다면 두 번째 과정에서 계산한 것과 크기는 같고 부호만 바뀔 것이다. 따라



[그림 14.4] 순환과정

224 제14장 엔트로피와 열역학 제2법칙

서 이 역과정 동안 Q/T 의 합은 첫 번째 과정에서 얻은 값과 일치하게 될 것이다. 이 두 과정(첫 번째 과정과 두 번째 과정의 역과정)은 서로 전혀 다른 열역학적 과정이지만 둘다 상태 1에서 2로 바꾸는 과정이라는 점에서 공통점이 있다. 어떠한 순환과정에 대해서도 식 (14.5)은 항상 성립하므로 상태 1에서 2로 가는 어떤 또 다른 과정을 생각해도 Q/T 를 계산한 값은 모두 경로에 관계없이 동일하다. <어떤 물리량이 경로에 관계없이 항상 동일>하다는 말은 12.4절에서 논의한 내부에너지처럼 <시스템의 상태에만 의존하는 어떤 수학적 함수가 있다는 것을 의미>하며 이 함수를 엔트로피(entropy)라 부른다. 두 상태의 엔트로피 S 의 차이는 다음 식에 의해 정의된다.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_{1 \rightarrow 2} \frac{Q}{T} \quad (14.8)$$

상태 1에 있는 시스템의 엔트로피와 상태 2에서의 엔트로피의 차이는 두 상태를 연결해주는 어떤 가역과정을 통해서 계산해도 같은 결과를 준다. 하지만 자유팽창과 같이 비가역 과정을 통해 Q/T 를 직접 계산하는 것은 무의미하며 틀린 결과를 주게 된다. 위의 식을 열의 미소량을 도입해 적분형태로 쓰면,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (14.9)$$

이 된다.

상태함수인 엔트로피는 시스템의 어떤 상태를 말해주는 양인가? 압력, 부피, 온도, 내부에너지 등 다른 상태함수들이 말해주는 바는 앞에서 미시적으로 공부하였다. 기체의 압력은 미시적인 기체 입자들이 충돌에 의해 용기 벽에 전해주는 충격량을 평균적으로 계산해서 얻어졌으며, 내부에너지는 입자들의 운동에너지와 위치에너지의 총합으로 이해할 수 있었다. 그러면 엔트로피는 어떤 미시적인 양에 관계하고 있는 것일까? 이 문제에 대해 체계적으로 답변하기 위해서는 통계역학에 관한 자세한 논의가 필요하다. 통계역학은 기초물리학의 수준을 넘어서므로 여기서는 다루지 않겠지만, 몇가지 예를 통해 이 문제를 논의해 보자.

먼저 위에서 논의한 가역과정을 생각해 보자. 식 (14.8)이나 (14.9)에서 보듯이 시스템이 외부로부터 열을 흡수하면($Q > 0$) 그 시스템의 엔트로피는 증가한다. 예를 들어 카르노 순환 과정 중 상태 1에서 상태 2로 가는 등온 팽창과정 중에 시스템의 엔트로피는

$$\Delta S = \frac{Q_H}{T_H} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (14.10)$$

만큼 증가한다. 시스템에 어떤 미시적인 변화가 일어났기 때문에 엔트로피가 증가했을까? 등온과정에서는 내부에너지의 변화가 없으므로 이상기체의 운동에너지에는 아무런 변화가 없다. 즉 13.3절에서 논의한 맥스웰 속력분포는 변화가 없다. 그러면 어떤 다른 미시적인 변화

가 생긴 것일까? 변화는 앞 식에서 보듯이 기체의 부피가 늘어났기 때문에 기체 입자들이 있을 수 있는 자리가 처음보다 늘어났다는 점이다. 기체 입자들이 있을 수 있는 자리가 많아지면 기체입자들은 확률적으로 좀 더 무질서하게 분포될 것이다. 따라서 <엔트로피의 증가는 시스템의 무질서도의 증가>와 관련이 있다.

[참고]

좀더 간단한 예를 들어보자. 가벼운 탁구공들을 어항 물속에 넣어보자. 물표면이 탁구공들로 꽉 찰 때 까지 탁구공을 채워 넣는다. 이 탁구공들은 질서정연하게 배열되어 있는 것처럼 보일 것이다. 이번에는 이 어항 속의 탁구공들을 물을 받은 욕조 속에 그대로 부어넣자. 탁구공들은 넓어진 욕조 물 위에 떠다니기 시작할 것이며 어항 속에 있을 때보다 좀 더 무질서한 모양새를 보일 것이다. 이들을 호수 속에 버리면 더 옥 더 무질서해 보일 것이다. 즉 있을 수 있는 위치가 많아질수록 시스템은 더욱 무질서해 보인다. 블쓰만 (L. Boltzmann)은 시스템의 무질서도를 엔트로피로 정의했다. 이 관계식은

$$S = k_B \ln \Omega \quad (14.11)$$

로 쓰여지며 여기서 Ω 는 시스템이 있을 수 있는 총 미시적 상태수이다. 시스템이 있을 수 있는 상태가 많아지면 무질서도는 증가하며, 미시적인 무질서도와 열역학적 상태함수인 엔트로피와의 관계식인 (14.11)가 통계역학의 가장 기본적인 방정식이다.

카르노 순환과정 중 상태 2에서 상태 3으로 가는 단열 팽창과정중에 시스템의 엔트로피는 변화하지 않는다. 외부로부터 흡수한 열이 없기 때문에 식 (14.8)에 따라 엔트로피의 변화량은 영이다. 그러면 이 단열과정 중에 시스템의 미시적 상태수는 변화하지 않았을까? 부피가 늘어났으므로 입자들이 있을 수 있는 위치가 많아졌는데 왜 무질서도는 증가하지 않을까? 이 문제는 등온과정보다 훨씬 미묘하다. 이 단열과정 중에는 부피는 늘어났지만 기체의 온도가 내려가 내부에너지에는 감소한다. 내부에너지의 감소에 따라 기체 입자들의 평균속력이 줄어들어 기체 입자들이 가질 수 있는 속력의 범위가 축소된다. 즉 맥스웰 속력분포곡선이 뾰족해져 더많은 입자들이 비슷한 속력을 가지게 된다. 따라서 기체 입자들의 위치에 대한 미시적 상태수는 늘어나지만 속력에 대한 미시적 상태수는 줄어들어 이들이 서로 상쇄되어 결국 전체 미시적 상태 수는 변하지 않는다. 이들이 어떻게 정확히 상쇄될 수 있는 가는 통계역학적인 계산이 필요하므로 여기서는 다루지 않겠다.

14-4 열역학 제2법칙

■ 가역과정

먼저 가역과정을 생각해 보자. 식 (14.8)이나 (14.9)은 가역과정인 경우에만 성립되는 식이다. 이 식에 의하면 시스템이 외부로부터 열을 흡수했는지 또는 외부로 열을 방출했는지에 따라 시스템의 엔트로피는 증가할 수도 있고 감소할 수도 있다. 시스템을 둘러싸고 있는 외

부의 엔트로피는 가역과정 동안 어떻게 변화할까? 가역과정이란 시스템과 외부가 매순간마다 평형을 이루며 진행되는 준정적 과정이다. 시스템이 열을 흡수하면 그만큼 외부가 열을 방출한 것이고 열을 주고 받을 때 시스템과 외부의 온도는 동일하기 때문에 가역과정 동안 시스템의 엔트로피가 증가했다면 외부의 엔트로피는 정확히 같은 양만큼 줄어들게 된다. 따라서 어떤 <가역과정 동안에도 시스템과 외부를 합친 전체의 엔트로피는 변화하지 않는다.>

우리가 주어진 시스템의 엔트로피, 즉 무질서도를 줄이려면 외부의 엔트로피, 즉 무질서도를 높여야만 가능하다. 그러므로 아무 대가 없이 무질서한 시스템을 질서있게 만들수는 없다.

[참고]

이런 의미에서 가역과정에서 엔트로피의 변화는 사회학에서 이야기하는 제로섬(zero sum) 게임이다. 인간사회의 발전은 문화, 기계문명 등 모두 질서화, 조직화에 초점이 맞추어져 있다. 이는 인간사회가 아닌 자연계에 무질서를 떠넘기는 작업이다. 인간들의 편의성을 위해서는 어느 정도 질서화가 필요하지만 현대가 안고 있는 문제가 바로 그로 인해 생긴 환경문제이다. 물론 인간사회의 발전과정이나 자연에서 실제로 일어나는 대부분의 과정들은 비가역 과정들이다. 혹시 이런 비가역 과정 중에는 시스템과 외부를 합친 전체 엔트로피가 감소하는 과정은 없을까? 불행하게도 자연의 법칙은 비가역과정 동안 전체 엔트로피는 언제나 증가한다고 가르치고 있다. 이 법칙을 열역학 제2법칙이라 부른다.

■ 비가역과정

대표적인 비가역과정들을 통해 과연 비가역 과정동안 전체 엔트로피가 증가하는지 알아보자. 비가역과정 동안 엔트로피가 어떻게 변화하는지를 알려 주는 식을 우리는 가지고 있지 않다. 하지만 엔트로피는 상태함수이기 때문에 처음 상태와 나중 상태가 모두 평형상태로 잘 정의된다면 이를 우회적으로 계산할 수 있다. 처음 상태와 나중 상태를 연결하는 가역과정을 한가지 선택하여 이를 통해 엔트로피의 변화를 계산할 수 있다. 어떤 다른 경로를 선택해도 계산 결과는 같기 때문에 가장 간단한 경로를 선택하는 것이 편리하다.

먼저 12.4절에서 논의한 자유팽창 과정을 생각해 보자. 그림 12.5에서와 같이 A방에 있던 이상기체가 진공상태인 B방으로 분산되어가는 과정이다. 외부와 평형을 이루면서 서서히 진행되는 준정적 과정이 아니기 때문에 이 과정은 비가역과정이다. 12.4절에서 논의한 바와 같이 이 과정 동안 기체가 흡수한 열도 없으며 외부에 해 준 일도 없다. 따라서 내부에너지의 변화가 없으며 기체의 온도도 변하지 않는다. 이 과정은 단열과정이기 때문에 식 (14.8)에 따라 엔트로피의 변화도 없다고 잘못 생각하기 쉽다. 하지만 식 (14.8)이 가역과정에만 적용되는 식이라는 것을 기억한다면 이런 오류에 빠지지 않을 것이다.

그러면 처음 상태와 나중 상태를 연결짓는 어떤 가역과정을 생각하는 것이 편리할까? 두

상태의 온도(T)가 같기 때문에 같은 팽창과정을 생각하는 것이 편리하다. 또한 이 과정은 카르노 순환과정에서 이미 계산을 했었다. 즉 식 (14.10)에 따라 엔트로피의 증가량은 $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ 이다. 여기서는 특별히 등온과정으로 계산했지만 어떤 다른 가역과정을 선택하여 계산해도 같은 결과를 얻는다. 어떻든 V_2 가 V_1 보다 크기 때문에 엔트로피는 증가한다. 이 자유 팽창 과정동안 기체의 엔트로피는 증가했지만 외부의 엔트로피는 어떻게 됐을까? 이 과정 동안 기체가 외부에 해 준 일도 없고, 열도 전해 주지 않았으며, 외부의 부피 변화도 없었으므로 외부의 상태는 이 과정에 의해 전혀 변하지 않았다. 따라서 외부의 엔트로피 변화는 없다. 그러므로 <외부와 시스템을 합친 전체 엔트로피는 이 비가역 과정 후에 증가>되었다.

또 하나의 간단한 예를 들어보자. 서로 온도가 다른 두 물체를 접촉시켜 보자. 이들은 곧 열평형에 이를 것이다. 접촉 전과 접촉 후의 엔트로피는 어떻게 변화했을까? 이 과정에서 외부와 열교환은 없으며 두 물체 간에도 열교환만 있을 뿐 입자들의 교환이나 다른 교환은 없다고 가정하자. 온도 차이가 아주 미세하지 않는 한 이 과정도 우리가 제어할 수 없는 비가역 과정이다. 따라서 처음 상태와 나중 상태를 연결해 주는 한 가역과정을 선택하여 계산해야 한다.

물체 1의 처음 온도를 $T + \Delta T$ 라 하고 물체 2의 처음 온도를 $T - \Delta T$ 라 하자. 이 두 물체가 온도가 다른 것 이외에는 구성물질, 크기 등, 모든 면에서 동일하다면 접촉 후에 이 두 물체는 온도 T 에서 평형을 이룰 것이다. 먼저 물체 1을 같은 온도의 열저장체에 접촉시켜 놓고 열저장체의 온도를 서서히 가역적으로 T 까지 내리자. 이 동안 물체 1은 열저장체에 열을 방출할 것이다. 물체 1의 엔트로피는 얼마나 감소했을까? 이 과정동안 물체의 온도가 서서히 변하기 때문에 식 (14.9)를 사용하자. 먼저 열량의 미소변화는 어떻게 표현할 수 있을까? 물체의 온도가 dT 만큼 변화했다면 식 (12.10)에 따라 열량의 미소변화 dQ 는 $mc dT$ 와 같다. 여기서 m 은 물체의 질량이며 c 는 비열이다. 따라서 물체 1의 엔트로피 변화량 ΔS_1 은 식 (14.9)에 의해

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T+\Delta T}^T \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T}{T+\Delta T} \quad (14.12)$$

이 된다. ΔS_1 이 음수이므로 물체 1의 엔트로피는 감소했다.

이번에는 물체 2에 같은 온도의 열저장체에 접촉시켜 놓고 열저장체의 온도를 서서히 가역적으로 T 까지 올려보자. 같은 방법으로 물체 2의 엔트로피의 변화량을 계산해 보면,

$$\Delta S_2 = \int_{T-\Delta T}^T \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T}{T-\Delta T} \quad (14.13)$$

이 된다. 물체 2는 열저장체로부터 열을 흡수하므로 엔트로피는 증가한다($\Delta S_2 > 0$). 전체 엔트로피는 각각 물체의 엔트로피의 합이므로 전체 엔트로피의 변화량 ΔS 는

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln \frac{T}{T^2 - (\Delta T)^2} \quad (14.14)$$

이 된다. 따라서 $\Delta S > 0$ 이 되며 이 비가역과정 동안 전체 엔트로피는 증가되었다. 자유팽창과 마찬가지로 이 비가역과정 동안에도 엔트로피는 증가한다는 사실을 알았다. 사실 어떤 비가역과정을 계산해도 시스템과 외부를 포함한 총 엔트로피는 항상 증가한다는 사실을 알 수 있으며, 이를 열역학 제2법칙이라 한다.

■ 열역학 제2법칙

열역학 제2법칙은 가역과정을 포함한 모든 열역학적 과정에 따르는 엔트로피의 변화 방향을 말해 주는 법칙이다. 한 평형 상태에서 또 다른 평형상태로 가는 어떤 비가역 열역학적 과정에서도 시스템과 외부의 총 엔트로피는 시간이 지나감에 따라 항상 증가하며, 가역과정인 경우에는 변하지 않는다.

$$\Delta S_{\text{전체}} = \Delta S_{\text{시스템}} + \Delta S_{\text{외부}} \geq 0 \quad (14.15)$$

따라서 외부 환경을 포함한 전체의 무질서도를 낮추는 방법은 자연계에 존재하지 않는다. 우리가 자유팽창의 역과정인 자유압축과정을 자연계에서 찾아 볼 수 없는 이유가 바로 여기에 있다. 방안에 있는 기체 입자들이 스스로 한 쪽 구석에 모이는 경우를 본 적이 없으며, 또한 열접촉을 하고 있는 두 물체가 스스로 한 물체의 온도는 높아지고 한 물체의 온도는 낮아지는 경우를 본 적이 없다. 만약 이런 일이 외부에 아무런 변화를 주지 않고 일어난다면 총 엔트로피가 감소하게 되겠지만, 아직까지 총 엔트로피가 감소하는 과정을 발견한 적이 없다. 주어진 시스템의 엔트로피는 가역과정이나 비가역과정을 통해 감소시킬 수 있지만, 대신 외부에 변화가 일어나게 되며 외부의 엔트로피는 적어도 시스템의 감소된 엔트로피의 양보다 더 증가하게 된다.

열역학 제2법칙은 거시적인 자연현상에 대한 관찰로부터 발견된 법칙이다. 이 법칙은 우리가 알고 있는 미시적인 자연법칙으로부터 유도되지 않는다. 하지만 미시적 자연법칙과 상치되지는 않는다. 시간의 대칭성이 미시적으로 유지된다고 하더라도 거시적으로도 유지되어야 할 이유는 없기 때문이다.(이 문제에 대해 오랫동안 논쟁이 있어왔지만 여기서는 이 논쟁에 대해 소개하지 않겠다.) 물체의 속력이 거의 빛의 속력에 가까운 극소수의 사례에서 뉴턴의 역학법칙의 오류가 발견되어 아인슈타인의 상대성이론이 뉴턴의 법칙을 대체했듯이, 이 열역학 제2법칙도 만약 총 엔트로피가 감소하는 과정이 아주 극소수이지만 발견된다면 새로운 법칙으로 대체되어야 할 것이다.

14-5 열기관과 냉동기관

열역학 제2법칙이 실제적인 열기관이나 냉동기관들에 대해 무엇을 이야기 하는지 알아보자. 열기관은 열에너지를 기계적인 에너지로 바꾸는 기관이다. 화력발전소에서 기름을 태워 얻은 열에너지를 기계에너지로 바꾸어 주는 터빈이나, 기차나 자동차의 엔진들이 이런 열기관들이다. 냉동기관은 기계적 에너지를 사용하여 물체의 온도를 낮추어 주는, 즉 물체의 열에너지를 빼앗는 기관이다. 이런 기관들이 연속적으로 작업을 계속하기 위해서는 순환과정이 필요하다. 즉 한 번 순환과정 동안 적당량의 열에너지를 기계에너지로 바꾸어 준후 또다시 원상태로 복귀해야만 계속해서 일을 할 수 있다. 이런 순환과정 동안 열에너지를 외부에 빼앗기지 않고 모두 다 기계에너지로 바꿀 수 있을까? 또 냉동기관의 경우, 일을 하지 않고도 물체의 열에너지를 빼앗을 수 있을까? 이런 기관을 **완전 기관**(perfect engine)이라 부른다. 만약 이런 기관이 존재한다면 사실상 각 가정집에 있는 냉장고나 에어컨들이 일을 할 필요가 없으므로 전기료 걱정을 할 필요가 없게 될 것이다. 또 바다의 열에너지를 아무 대가 없이 모두 기계에너지로 바꿀 수 있다면 현대의 에너지 문제는 완전히 사라지게 될 것이다. 인간의 기술이 부족해서 이런 완전 기관을 아직 못 만드는 것일까. 아니면 자연법칙에 의해 근본적으로 한계가 지워지고 있는 것일까? 이 문제에 대한 답은 불행하게도 후자이다. 이 한계를 지워주는 자연법칙이 바로 열역학 제2법칙이다. 이 절에서는 열기관과 냉동기관의 효율이 어떤 한계를 갖고 있는가를 알아본다.

■ 열기관

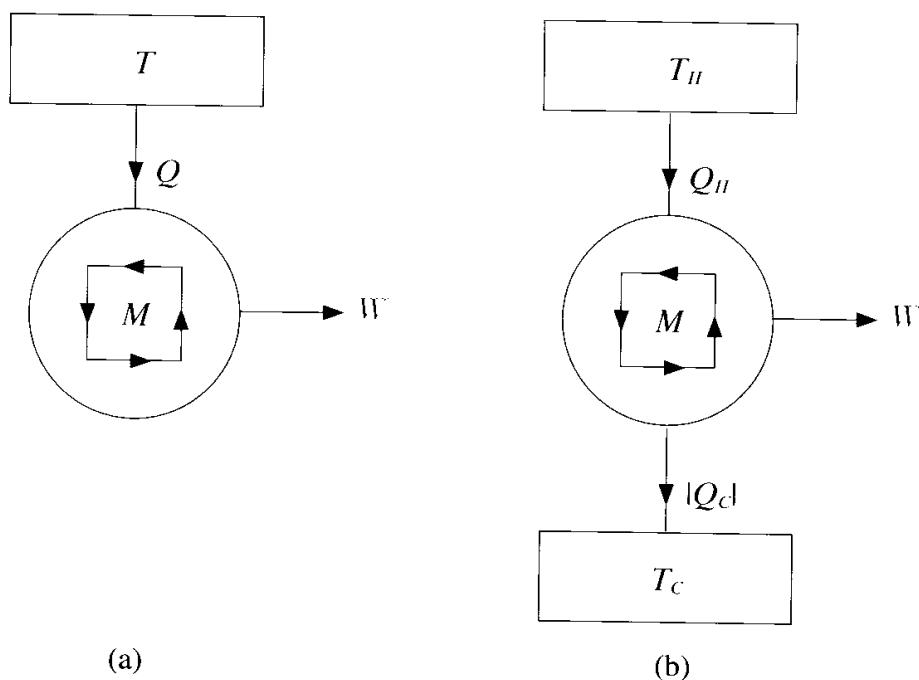
잔 속의 커피를 막대기로 저어놓고 기다리면 오래지 않아 커피의 소용돌이 운동은 멈추게 된다. 즉 커피를 저음으로써 생긴 역학적 에너지가 모두 열에너زي로 대기와 커피 속으로 방출되었다는 뜻이다. 이렇게 기계적인 에너지는 아무런 손실없이 모두다 열에너지를 바꿀 수 있다. 하지만 그 반대되는 과정, 즉 열에너지를 아무 손실없이 기계에너지로 바꾸어 주는 열기관이 존재할까?

먼저 그럼 12.3의 원통 속에 들어있는 이상기체의 등온 팽창과정을 생각해 보자. 이 과정 동안 이상기체는 열저장체로부터 열 Q 를 흡수하고 외부에 W 만큼의 일을 한다. 이상기체의 내부에너지는 변하지 않았으므로 열역학 제1법칙에 의해 $Q = W$ 가 된다. 열저장체로부터 흡수한 열만큼 손실없이 외부에 일을 해 주었으니까 이 피스톤이 달린 이상기체는 완전 열기관이 아닐까? 그렇지 않다. 이상기체의 부피가 늘어났으므로 이 열기관은 이 과정 후에 원래 상태로 돌아 오지 못했다. 즉 이 과정은 이상기체의 상태가 원상태로 돌아오는 순환과정이

아니므로 원상태로 되돌아 오는 과정이 필요하다.

완전 열기관이 가능하다고 가정해 보자. 그림 14.5a에 완전 열기관의 개략적인 설계도가 그려져 있다. 이 기관은 한 순환과정 동안 온도가 T 인 열저장체로부터 Q 만큼의 열에너지를 빼앗아서 W 만큼의 일을 해주는 기관이다. 이 기관은 순환과정 후에 원상태로 복귀해야 하므로 순환과정후 기관의 상태함수들은 변화되지 않았다. 즉 기관의 내부에너지의 변화는 없으며 또한 기관의 엔트로피도 변화하지 않는다. 시스템과 외부의 총 엔트로피는 어떻게 되었을까? 물론 시스템(기관)의 엔트로피는 변하지 않았기 때문에 총엔트로피는 외부, 즉 열저장체의 엔트로피 변화만을 계산하면 된다. 열저장체는 온도가 T 인 등온상태에서 열량 Q 를 방출했으므로 엔트로피 변화는 $-Q/T$ 가 된다. 즉 열저장체의 엔트로피는 줄어든다. 따라서 총 엔트로피는 이 순환과정 후에 줄어들게 되며, 이는 열역학 제2법칙에 명백히 위반된다. 따라서 완전 열기관은 있을 수 없다.

그러면 완전하지는 않지만 열역학 제2법칙에 위배되지 않는 실제적인 열기관이란 어떤 것일까? 완전 열기관이 존재하지 않는다는 말은 열저장체로부터 흡수한 열에너지를 모두 일로 바꾸지 못하고 외부에 일부를 누출한다는 뜻이 된다. 그림 14.5b에 실제적인 열기관의 개략적인 설계도가 그려져 있다. 이 기관은 한 순환과정 동안 높은 온도(T_H)의 열저장체로부터 Q_H 만큼의 열에너지를 흡수하여 W 만큼의 일을 해주고 낮은 온도(T_C)의 열저장체로 $|Q_C|$ 만큼의 열을 방출하는 기관이다. $Q_H(Q_C)$ 는 기관이 높은(낮은) 온도의 열저장체로부터 흡수한 열로 정의하며, 이 경우 $Q_H(Q_C)$ 는 양(음)의 값을 가진다. 이 기관도 순환과정 후에 원상태로 복귀해



[그림 14.5] (a) 완전 열기관 (b) 실제적인 열기관

야 하므로 기관의 내부에너지와 엔트로피는 변화하지 않는다. 따라서 열역학 제1법칙에 의해 $Q_H - |Q_C| = W$ 이다. 이런 실제 열기관의 열효율(thermal efficiency) e 를 다음과 같이 정의한다.

$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H} \quad (14.16)$$

따라서 열효율은 1보다 항상 작으며, $|Q_C|$ 가 영이 아닌한 $e = 1$ 인 완전 열기관을 만들 수 없다. 한 순환과정 후 총 엔트로피의 변화량을 계산해 보자. 총 엔트로피는 두 열저장체의 엔트로피 변화량을 합해야 한다. 그러므로 열역학 제2법칙에 따라,

$$\Delta S_{\text{전체}} = \frac{(-Q_H)}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} \geq 0 \quad (14.17)$$

이 된다.

이 조건은 열효율에 어떤 한계를 줄까? 위의 두 식을 조합하면 열효율에 대한 다음의 부등식을 쉽게 얻을 수 있다.

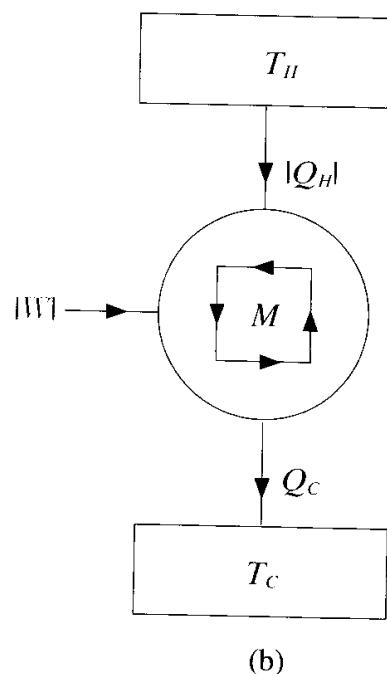
$$e \leq e_{\text{이상}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (14.18)$$

따라서 실제 기관의 효율 e 는 $e_{\text{이상}}$ 보다 커질 수 없다. 즉 실제 기관의 열효율은 완전 기관의 열효율인 1이 될 수 없다. 위의 부등식에서 등호는 $\Delta S_{\text{전체}} = 0$ 일 때 성립하므로 <최대효율은 가역과정일 때 얻어진다.> 가역 순환과정을 수행하는 기관을 이상기관(ideal engine)이라 부르며 이상기관의 효율 $e_{\text{이상}}$ 이 실제 기관이 얻을 수 있는 최대의 효율이 된다. 앞에서 논의한 카르노 가역 순환과정을 수행하는 기관도 이상기관의 하나이다. 식 (14.4)를 이용하여 열효율의 정의식인 (14.16)에 대입하면 카르노 기관의 열효율이 $e_{\text{이상}}$ 과 같다는 사실을 쉽게 발견할 수 있다. 카르노 순환과정이 아닌 어떠한 가역 순환과정을 수행하는 기관도 카르노 기관과 마찬가지로 이상기관이다. 하지만 실제 기관은 빠른 시간 안에 많은 양의 일을 해야 하므로 한 순환과정에 걸리는 시간이 매우 짧다. (자동차 내연기관의 실린더가 한 번 순환과정을 하는데 걸리는 시간은 0.1초가 채 못된다.) 따라서 실제 기관은 모든 과정이 아주 서서히 일어나야 하는 가역 과정을 수행할 수 없으며, 매우 비가역적인 과정을 수행하게 된다. 이는 엔트로피의 증가가 크다는 뜻이며, 따라서 우리가 사용하는 실제 열기관의 효율은 별로 높지 않다.

■ 냉동기관

에어컨(air conditioner)은 건물 안의 차가운 공기로부터 열을 흡수하여 건물 밖의 뜨거운

232 제14장 엔트로피와 열역학 제2법칙



[그림 14.6] 냉동기관

대기로 열을 방출시키는 장치이다. 이처럼 냉동기관은 온도가 낮은 물체로부터 온도가 높은 물체로 열을 이동하게 하는 기관이다. 냉동기관이 아무 일도 하지 않고 열을 이동시킬 수는 없을까? 뜨거운 물체와 차가운 물체를 접촉시키면, 뜨거운 물체에서 차가운 물체로 열이 자연스럽게 흘러간다. 이러한 열의 이동을 위해서는 우리가 어떤 일도 할 필요가 없다. 그런데 반대로 열을 이동시키려면 왜 일이 필요할까?

그림 14.6에 냉동기관의 개략적인 설계도가 그려져 있다. 이 기관은 한 순환과정 동안 낮은 온도(T_C)의 열저장체로부터 Q_C 만큼의 열을 흡수하여 높은 온도(T_H)의 열저장체로 $|Q_H|$ 만큼의 열을 방출하는 기관이다. 여기서 Q_C 와 Q_H 는 기관이 열저장체로부터 흡수한 열로 정의하기 때문에, Q_C 는 양의 값을, Q_H 는 음의 값을 가진다. 이 기관도 순환과정 후에 원상태로 복귀해야 하므로 기관의 내부에너지와 엔트로피는 변화하지 않는다.

만약 이 과정 동안 외부에서 냉동기관에 아무런 일을 해줄 필요가 없다면 ($W=0$) 어떤 일이 일어날까? 먼저 열역학 제1법칙에 의해 에너지는 보존되므로 $Q_C = |Q_H|$ 이다. 총엔트로피의 변화량은 두 열저장체의 엔트로피의 변화량을 합하면 되므로,

$$\Delta S_{\text{전체}} = \frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{(-Q_C)}{T_C} = Q_C \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C} \right) < 0 \quad (14.19)$$

이 된다. 이는 열역학 제 2 법칙에 명백히 어긋난다. 따라서 완전 냉동기관은 있을 수 없으며, 외부에서 이 기관에 일을 해 주어야만 한다.

그림 14.6처럼 한 순환과정 동안 외부에서 이 기관에 $|W|$ 만큼 일을 해주었다고 하자. W 는 기관이 외부에 해준 일로 정의되므로 음의 값을 가진다. 따라서 열역학 제 1 법칙에 의해 $Q_C + |W| = |Q_H|$ 이 된다. 따라서 총 엔트로피의 변화량은

$$\Delta S_{\text{전체}} = Q_C \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C} \right) + \frac{|W|}{T_H} \quad (14.20)$$

이 된다. 열역학 제2법칙에 의해 $\Delta S_{\text{총합}} \geq 0$ 이므로, 외부에서 이 기관에 해 주어야 하는 일 $|W|$ 는

$$|W| \geq Q_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right) \quad (14.21)$$

이 된다. 즉 $|W|=0$ 인 완전한 냉동기관은 있을 수 없으며, 가장 좋은 냉동기관(이상기관)이

라 할지라도 윗식의 오른 편만큼의 일을 외부에서 해주어야만 한다. 이상 냉동기관은 가역과정을 수행하는 기관이며, 실제로 우리가 사용하는 냉동기관은 비가역과정을 수행하기 때문에 외부로부터 더 많은 일(에너지)을 필요로 한다.

연습 문제

[1] n 몰 이상기체의 부피를 V_1 에서 $2V_1$ 으로 증가시키려고 한다.

- (a) 온도 T 를 유지한 채 등온팽창을 한다면 이 기체가 외부에 한 일은 얼마인가?
- (b) 이 과정동안 엔트로피 변화는 얼마인가?
- (c) 등온팽창이 아니라 단열팽창을 한다면 엔트로피 변화는 얼마인가?

[2] 질량이 100 g이며 온도가 20°C 인 컵을, 온도가 100°C 인 물 200 g으로 채웠다. 컵을 이루는 물질의 비열은 $0.20 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ 라 한다.

- (a) 이 시스템의 최종온도는 얼마인가?
- (b) 평형에 이른 후 시스템의 엔트로피 변화량은 얼마인가?