

# 20장: 엔트로피와 열역학 제2법칙

Entropy and the Second Law of Thermodynamics

## 이번 장에서 배울 내용

- 비가역 과정(irreversible process) 과 시간의 방향
- 엔트로피(entropy) 의 정의:  $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$
- 이상기체의 엔트로피 변화 공식
- 열역학 제2법칙 :  $\Delta S \geq 0$
- 열기관(heat engine) 과 카르노 기관(Carnot engine)
- 냉동기(refrigerator) 와 성능계수(COP)
- 엔트로피의 통계적 해석 :  $S = k \ln W$

## 20.1 비가역 과정과 엔트로피

### 시간에는 방향이 있다

계란이 바닥에 떨어져 깨진다. 깨진 계란이 저절로 복원되는 일은 없다.

뜨거운 커피가 식는다. 식은 커피가 저절로 다시 뜨거워지지 않는다.

이런 **되돌릴 수 없는 과정** 을 **비가역 과정(irreversible process)** 이라 한다.

핵심 질문: 에너지 보존 법칙(열역학 제1법칙)은 역방향도 허용하는데, 왜 자연은 한 방향으로만 진행할까?

답: **엔트로피(entropy)** 라는 새로운 물리량이 방향을 결정한다.

## 엔트로피의 정의

계가 초기 상태  $i$ 에서 최종 상태  $f$ 로 변할 때, **엔트로피 변화 (change in entropy)** 는:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

- $\delta Q_{\text{rev}}$ : 같은 초기·최종 상태를 잇는 가역 과정에서 계에 전달되는 미소 열량
- $T$ : 그 순간 계의 온도 (켈빈)
- 단위: J/K

**핵심:** 이 적분은 **가역 과정(reversible process)** 을 따라 계산해야 한다.

## 엔트로피 공준 (Entropy Postulate)

고립계에서 비가역 과정이 일어나면, 계의 엔트로피  $S$ 는 증가한다. 가역 과정에서는 일정하다.

비가역 과정의 엔트로피 변화를 구하려면:

1. 같은 초기 상태  $i$ 와 최종 상태  $f$ 를 연결하는 **가역 과정** 을 찾는다
2. 그 가역 과정에 대해  $\int_i^f \delta Q_{\text{rev}}/T$ 를 계산한다
3. 엔트로피는 상태 함수이므로, 비가역 과정의  $\Delta S$ 와 같다

# 자유 팽창의 엔트로피 변화

## 자유 팽창 (Free Expansion) – 비가역 과정



$$\Delta S = nR \ln 2 > 0 \text{ -- 엔트로피 증가!}$$

이상기체의 자유 팽창: 마개를 열면 기체가 진공으로 퍼져나간다.

- 일:  $W = 0$  (진공에 대한 팽창)
- 열:  $Q = 0$  (단열 용기)
- 내부에너지 변화:  $\Delta E_{\text{int}} = 0 \rightarrow$  온도 불변

## 자유 팽창의 엔트로피. 가역 과정으로 계산

자유 팽창은 비가역이므로 직접 적분할 수 없다. 같은  $i, f$ 를 연결하는 **등온 팽창** (가역)을 이용하자.

등온 과정에서  $T$ 가 일정하므로:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

등온 팽창에서 기체가 흡수하는 열:

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

따라서:

$$\Delta S = \frac{nRT \ln(V_f/V_i)}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

부피가 2배가 되면 ( $V_f = 2V_i$ ):

$$\Delta S = nR \ln 2 = (1.00)(8.314)(\ln 2) = +5.76 \text{ J/K}$$

$\Delta S > 0$ . 엔트로피가 증가했다!

## 등온 과정의 엔트로피 변화

등온 과정에서는  $T$ 가 일정하므로 적분이 간단하다:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (\text{등온 과정})$$

온도 변화  $\Delta T$ 가 작을 때의 근사:

$$\Delta S \approx \frac{Q}{T_{\text{avg}}}$$

여기서  $T_{\text{avg}}$ 는 과정의 평균 온도이다.

## 엔트로피는 상태 함수

엔트로피는 압력, 부피, 온도처럼 **상태 함수(state function)** 이다.

- 계의 현재 상태에만 의존한다
- 그 상태에 도달한 경로에 무관하다

증명: 열역학 제1법칙  $dE_{\text{int}} = \delta Q - \delta W$ 에서 이상기체에 대해:

$$\delta Q_{\text{rev}} = p dV + nC_V dT$$

$p = nRT/V$ 를 대입하고  $T$ 로 나누면:

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T}$$

양변을 적분하면:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

## 이상기체의 엔트로피 변화 공식

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

이 공식은 이상기체의 임의의 두 상태 사이의 엔트로피 변화를 준다.

- 첫째 항: 부피 변화에 의한 기여
- 둘째 항: 온도 변화에 의한 기여

**등온 과정** ( $T_f = T_i$ ):  $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$

**등적 과정** ( $V_f = V_i$ ):  $\Delta S = nC_V \ln(T_f/T_i)$

**등압 과정**:  $V_f/V_i = T_f/T_i$  (이상기체 법칙)이므로  $\Delta S = nC_p \ln(T_f/T_i)$

## 예제: 두 구리 블록의 열평형

질량  $m = 1.5 \text{ kg}$ 인 구리 블록 L ( $T_{iL} = 60^\circ \text{C} = 333 \text{ K}$ )과 R ( $T_{iR} = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$ )을 단열 용기에 넣으면 최종 평형 온도  $T_f = 40^\circ \text{C} = 313 \text{ K}$ 이 된다. 구리의 비열:  $c = 386 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ .

블록 L의 엔트로피 변화:

$$\Delta S_L = mc \ln \frac{T_f}{T_{iL}} = (1.5)(386) \ln \frac{313}{333} = -35.86 \text{ J/K}$$

블록 R의 엔트로피 변화:

$$\Delta S_R = mc \ln \frac{T_f}{T_{iR}} = (1.5)(386) \ln \frac{313}{293} = +38.23 \text{ J/K}$$

전체 엔트로피 변화:

$$\Delta S = \Delta S_L + \Delta S_R = -35.86 + 38.23 = +2.4 \text{ J/K} > 0 \checkmark$$

## 20.2 열역학 제2법칙

### 제2법칙의 엔트로피 표현

고립계에서 과정이 일어나면:

$$\Delta S \geq 0$$

- **비가역 과정** :  $\Delta S > 0$  (엔트로피 증가)
- **가역 과정** :  $\Delta S = 0$  (엔트로피 불변)

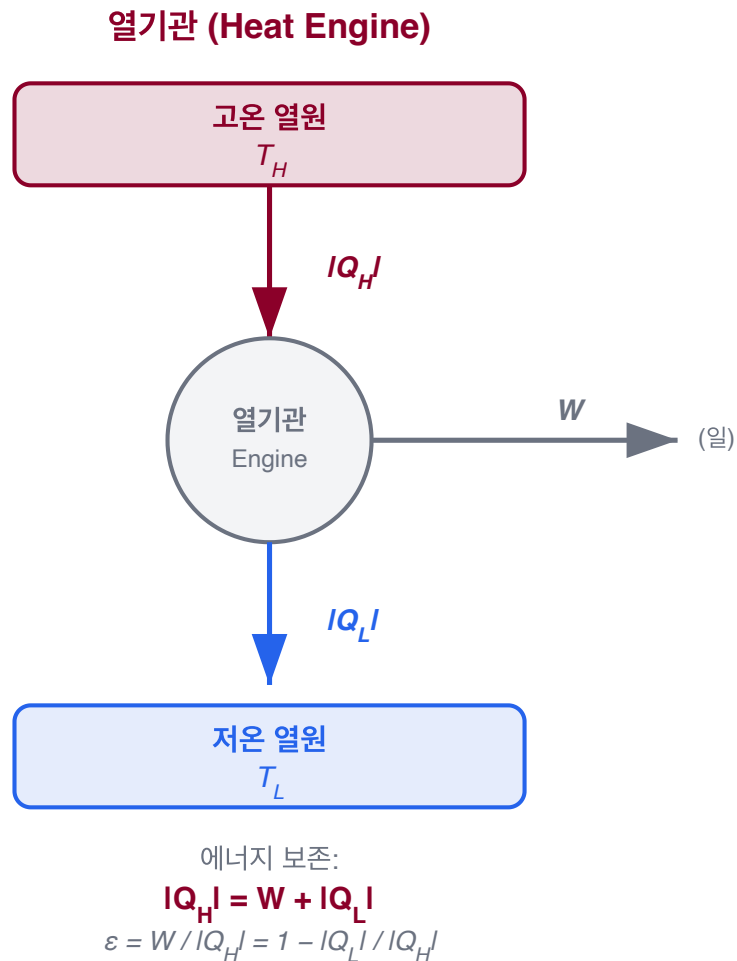
엔트로피는 보존되지 않는다! 에너지와의 핵심적 차이:

- **에너지** : 보존된다 (제1법칙)
- **엔트로피** : 비가역 과정에서 항상 증가한다 (제2법칙)

실제 세계의 과정은 마찰, 열전도 등으로 인해 거의 항상 비가역이다.  
따라서 우주의 엔트로피는 계속 증가한다.

## 20.3 열기관

### 열기관이란?



**열기관(heat engine)** 은 열에너지를 역학적 일로 변환하는 장치이다.

자동차 엔진, 화력 발전소, 제트 엔진. 모두 열기관이다.

## 열기관의 작동 원리

1. 고온 열원 ( $T_H$ )에서 열  $|Q_H|$ 를 흡수한다
2. 그 중 일부를 일  $W$ 로 변환한다
3. 나머지 열  $|Q_L|$ 을 저온 열원 ( $T_L$ )으로 방출한다

에너지 보존 (열역학 제1법칙):

$$W = |Q_H| - |Q_L|$$

**열효율(thermal efficiency) :**

$$\varepsilon = \frac{W}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

## 20.4 카르노 기관

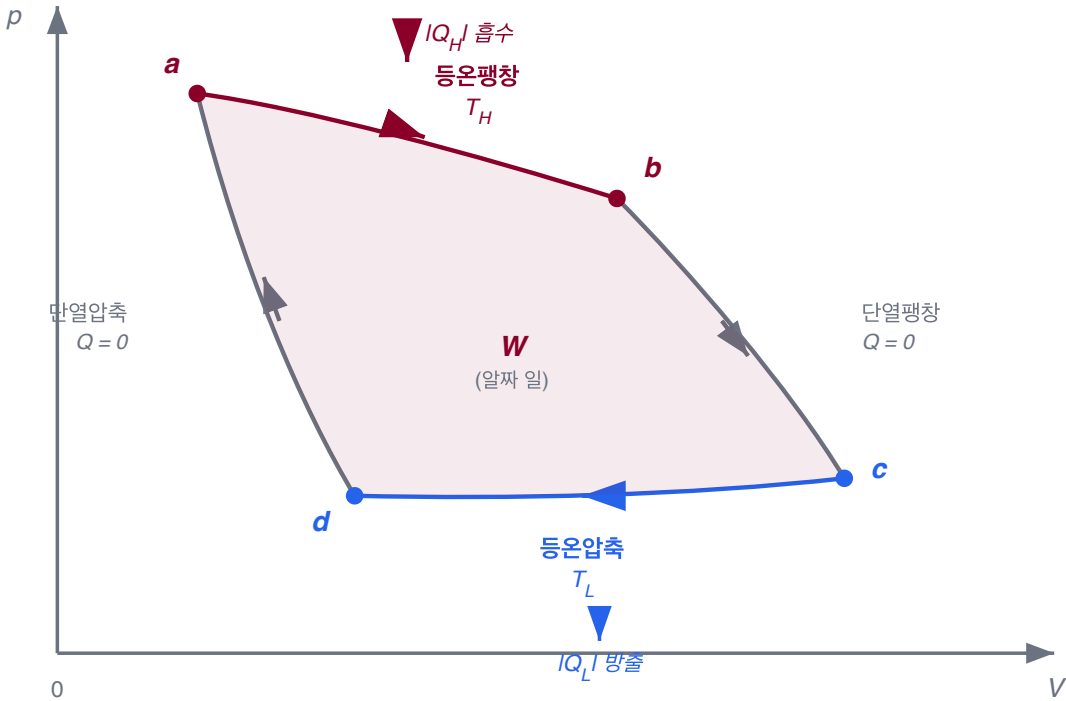
### 카르노 기관이란?

프랑스 공학자 니콜라 사디 카르노(N. L. Sadi Carnot, 1824)가 제안한 **이상적 열기관**이다.

**이상적 열기관에서는 모든 과정이 가역이며, 마찰이나 난류 등 에너지 낭비가 없다.**

카르노 기관은 두 열원 사이에서 작동하는 열기관의 **이론적 최대 효율**을 달성한다.

# 카르노 순환의 네 과정



$$\epsilon = W/Q_H = 1 - T_L/T_H$$

## 과정 1: 등온 팽창 ( $a \rightarrow b$ )

온도  $T_H$ 에서 기체가 등온 팽창한다.

- 고온 열원에서 열  $|Q_H|$ 를 흡수
- 기체가 팽창하면서 양의 일을 한다
- 온도 일정, 내부에너지 불변

$$Q_H = W_{ab} = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a}$$

## 과정 2: 단열 팽창 ( $b \rightarrow c$ )

기체가 단열 팽창하면서 온도가  $T_H$ 에서  $T_L$ 로 내려간다.

- $Q = 0$  (열 교환 없음)
- 기체가 팽창하면서 양의 일을 한다
- 내부에너지 감소, 온도 하강

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_L V_c^{\gamma-1}$$

### 과정 3: 등온 압축 ( $c \rightarrow d$ )

온도  $T_L$ 에서 기체가 등온 압축된다.

- 저온 열원에 열  $|Q_L|$ 을 방출
- 기체가 압축되면서 음의 일을 한다
- 온도 일정, 내부에너지 불변

$$|Q_L| = nRT_L \ln \frac{V_c}{V_d}$$

## 과정 4: 단열 압축 (d → a)

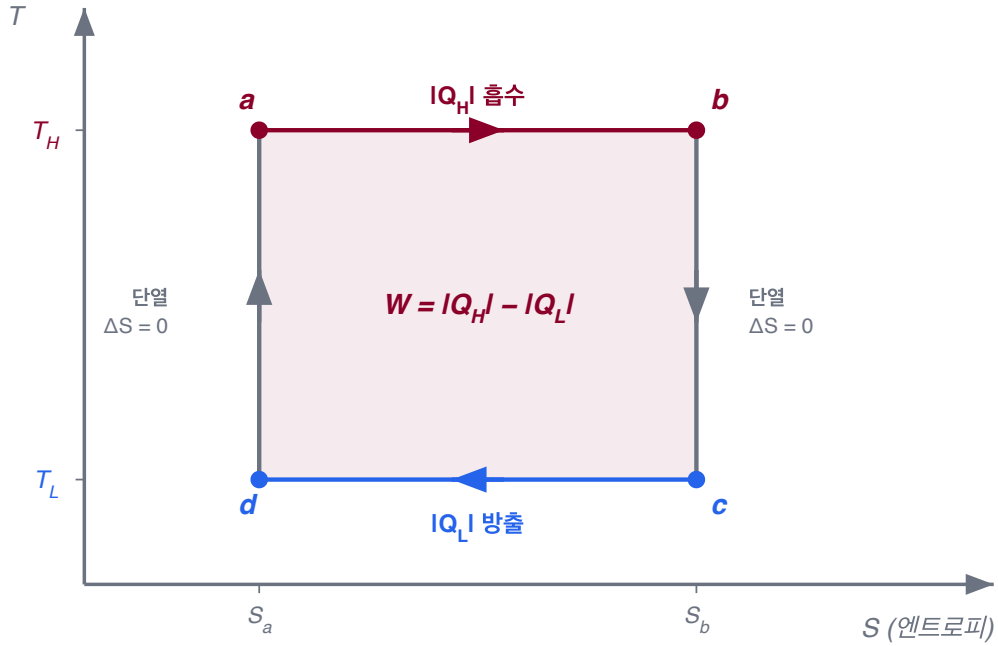
기체가 단열 압축되면서 온도가  $T_L$ 에서  $T_H$ 로 올라간다.

- $Q = 0$  (열 교환 없음)
- 기체가 압축되면서 음의 일을 한다
- 내부에너지 증가, 온도 상승

$$T_L V_d^{\gamma-1} = T_H V_a^{\gamma-1}$$

# 카르노 순환의 T-S 다이어그램

카르노 순환의 T-S 다이어그램



T-S 다이어그램에서 카르노 순환은 직사각형이 된다. 넓이가 알짜 일  $W$ 에 해당한다.

## 카르노 기관의 엔트로피 변화

한 순환에서의 엔트로피 변화:

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L}$$

엔트로피는 상태 함수이므로 한 순환 후  $\Delta S = 0$ :

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L}$$

따라서:

$$\frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H}$$

## 카르노 효율

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

- $T_L, T_H$ 는 반드시 **켈빈 온도** 를 사용
- $T_L < T_H$ 이므로  $\varepsilon_C < 1$ . **100% 효율은 불가능!**
- $T_L = 0$  K일 때만  $\varepsilon_C = 1$ 이지만, 절대 0도는 도달 불가

**예시:** 화력 발전소 ( $T_H = 850$  K,  $T_L = 300$  K):

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{300}{850} = 0.647 \approx 65\%$$

실제 효율은 비가역 과정으로 인해 약 30~40%이다.

## 완전 열기관은 불가능하다

열역학 제2법칙의 다른 표현:

고온 열원에서 흡수한 열을 전부 일로 변환하는 것은 불가능하다. (즉,  $|Q_L| = 0$ 인 열기관은 존재하지 않는다)

이것은  $\varepsilon = 1$ 인 열기관이 불가능하다는 의미이다.

또한, 어떤 실제 열기관도 같은 두 열원 사이에서 카르노 기관보다 높은 효율을 가질 수 없다.

시뮬레이션: 카르노 기관 시뮬레이션 카르노 순환 시뮬레이션

## 예제: 카르노 기관의 열역학량

카르노 기관이  $T_H = 850 \text{ K}$ ,  $T_L = 300 \text{ K}$  사이에서 작동하며, 매 순환마다  $W = 1200 \text{ J}$ 의 일을 한다.

(a) 효율:  $\varepsilon = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{300}{850} = 0.647 \approx 65\%$

(b) 고온 열원에서 흡수하는 열:  $|Q_H| = \frac{W}{\varepsilon} = \frac{1200}{0.647} = 1855 \text{ J}$

(c) 저온 열원에 방출하는 열:  $|Q_L| = |Q_H| - W = 1855 - 1200 = 655 \text{ J}$

## 예제: 카르노 기관의 열역학량 (계속)

(d) 엔트로피 변화 확인:

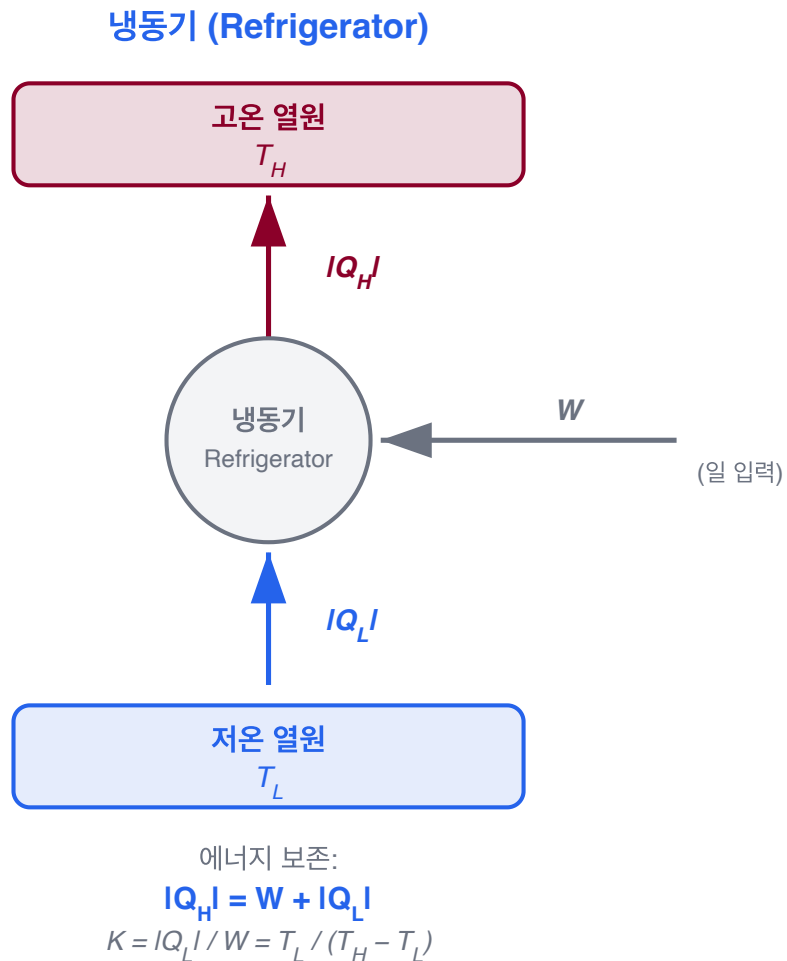
$$\Delta S_H = \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{1855}{850} = +2.18 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_L = -\frac{|Q_L|}{T_L} = -\frac{655}{300} = -2.18 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = 0 \checkmark \quad (\text{가역 과정})$$

## 20.5 냉동기

### 냉동기란?



**냉동기(refrigerator)** 는 열기관의 역과정이다.

- 외부에서 일  $W$ 를 투입하여
- 저온 열원에서 열  $|Q_L|$ 을 빼내고
- 고온 열원으로 열  $|Q_H|$ 를 방출한다

가정용 냉장고, 에어컨이 모두 냉동기이다.

## 성능계수 (COP)

냉동기의 효율을 나타내는 **성능계수(coefficient of performance)** :

$$K = \frac{\text{얻고자 하는 것}}{\text{대가}} = \frac{|Q_L|}{W}$$

에너지 보존  $|Q_H| = W + |Q_L|$ 을 대입하면:

$$K = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}$$

카르노 냉동기의 성능계수:

$$K_C = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

## 성능계수의 의미

가정용 에어컨:  $K \approx 2.5$

가정용 냉장고:  $K \approx 5$

$T_H$ 와  $T_L$ 이 가까울수록  $K$ 가 크다. 온도 차이가 작을수록 적은 일로 열을 이동시킬 수 있다.

## 완전 냉동기는 불가능하다

열역학 제2법칙의 또 다른 표현:

**일을 투입하지 않고 저온에서 고온으로 열을 전달하는 것은 불가능하다. (즉,  $W = 0$ 인 냉동기는 존재하지 않는다)**

## 실제 열기관의 효율 한계

카르노 효율이 최대인 이유를 증명하자.

효율이  $\varepsilon_X > \varepsilon_C$ 인 기관 X가 있다고 가정한다. 기관 X로 카르노 냉동기를 구동하면:

- 기관 X:  $|Q'_H|$ 를 흡수하고  $W$ 의 일을 한다
- 카르노 냉동기:  $W$ 를 받아  $|Q_L|$ 을 저온에서 빼내고  $|Q_H|$ 를 고온으로 방출

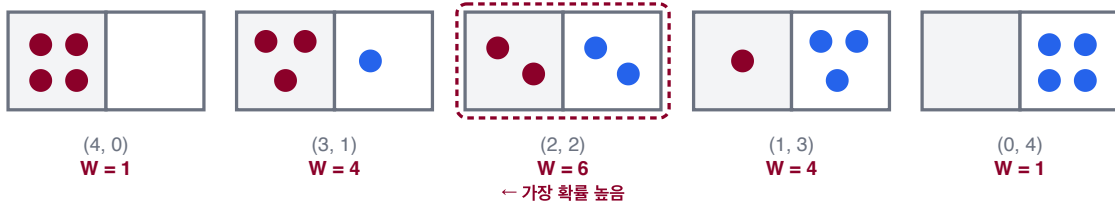
$\varepsilon_X > \varepsilon_C$ 이면  $|Q'_H| < |Q_H|$ 가 되어, 결과적으로 일 없이 저온에서 고온으로 열이 이동하는 셈이 된다. 이는 제2법칙에 모순!

따라서 **어떤 실제 열기관도 카르노 기관보다 효율이 높을 수 없다.**

# 20.6 엔트로피의 통계적 해석

## 미시상태와 거시상태

미시상태와 거시상태 — 4개 분자, 2칸 상자



다중도 (multiplicity)

$$W = N! / (n_1! \cdot n_2!)$$

전체 미시상태 수:  $1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 2^4 = 16$

볼츠만의 엔트로피 공식

$$S = k \ln W$$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  (볼츠만 상수)

## 다중도 (Multiplicity)

$N$ 개의 동일한 분자를 상자의 두 칸에 나누는 방법의 수:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

- $n_1$ : 왼쪽 칸의 분자 수
- $n_2 = N - n_1$ : 오른쪽 칸의 분자 수

**통계역학의 기본 가정:** 모든 미시상태는 동일한 확률을 가진다.

$N = 4$ 인 경우:  $(2, 2)$  배치의 다중도  $W = 6$ 이 가장 크다 → 가장 확률이 높다.

$N$ 이 매우 클 때 ( $N \sim 10^{23}$ ): 거의 항상  $n_1 \approx n_2 \approx N/2$ 에 있다.

## 볼츠만의 엔트로피 공식

1877년, 루트비히 볼츠만이 발견한 미시 세계와 거시 세계의 연결:

$$S = k \ln W$$

- $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K (볼츠만 상수)
- $W$ : 거시 상태에 대응하는 미시상태의 수 (다중도)

이 공식은 볼츠만의 묘비에 새겨져 있다.

## 자유 팽창의 엔트로피. 통계적 계산

$N$ 개 분자가 왼쪽 반쪽에 있을 때 다중도:  $W_i = 1$

$N$ 개 분자가 전체에 고르게 퍼질 때 다중도:  $W_f = 2^N$

엔트로피 변화:

$$\Delta S = k \ln W_f - k \ln W_i = k \ln 2^N - k \ln 1 = Nk \ln 2$$

$N = nN_A$ 이고  $kN_A = R$ 이므로:

$$\Delta S = nR \ln 2$$

열역학적 계산 ( $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) = nR \ln 2$ )과 정확히 일치한다!

## 엔트로피와 무질서

엔트로피는 흔히 "무질서의 척도"로 설명되지만, 더 정확하게는:

**엔트로피 = 거시상태에 대응하는 미시상태의 수의 로그**

다중도  $W$ 가 큰 상태 = 더 많은 미시적 배열이 가능한 상태 = 더 "확률이 높은" 상태

비가역 과정은  $W$ 가 작은 상태에서  $W$ 가 큰 상태로 진행한다.

자유 팽창 예:  $W = 1 \rightarrow W = 2^N$  (기체가 전체로 퍼지는 것이 압도적으로 확률이 높다)

## 100개 분자의 경우

(50, 50) 배치의 다중도:

$$W_{50,50} = \frac{100!}{50! 50!} \approx 1.01 \times 10^{29}$$

(100, 0) 배치의 다중도:

$$W_{100,0} = 1$$

50-50 분배가 100-0보다 약  $10^{29}$ 배 확률이 높다!

(50, 50) 배치에 해당하는  $\sim 10^{29}$ 개의 미시상태를 1나노초에 하나씩 센다면, 약  $3 \times 10^{12}$  년이 걸린다. 우주 나이의 약 200배.

실제 기체( $N \sim 10^{23}$ )에서 이런 요동이 일어날 확률은 사실상 0이다.

# Review & Summary

## 핵심 개념

개념	공식
엔트로피 변화 (정의)	$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$
등온 과정	$\Delta S = Q/T$
이상기체	$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$
열역학 제2법칙	$\Delta S \geq 0$ (고립계)

## 핵심 개념 (계속)

개념	공식
열효율	$\varepsilon = W/ Q_H $
카르노 효율	$\varepsilon_C = 1 - T_L/T_H$
성능계수 (냉동기)	$K =  Q_L /W$
카르노 COP	$K_C = T_L/(T_H - T_L)$
볼츠만 엔트로피	$S = k \ln W$

### 기억할 것:

- 엔트로피는 **상태 함수** 이다. 경로에 무관
- 비가역 과정의  $\Delta S$ 는 **같은 두 상태를 잇는 가역 과정** 으로 계산
- 카르노 효율은 **이론적 최대**. 실제 효율은 항상 이보다 낮다
- 엔트로피는 미시상태의 수와 연결된다:  $S = k \ln W$