

05

비가역 현상과 엔트로피

학습 목표 열의 이동, 기체의 확산과 같은 비가역 현상을 엔트로피를 이용해 설명할 수 있다.

“한번 었지른 물은 다시 주워 담지 못한다.”라는 속담이 있다. 이처럼 돌이킬 수 없는 현상에는 무엇이 있을까?



비가역 현상

그림 II-26의 (가)와 같이 물풍선이 터지면서 사방으로 흩어진 물은 아무리 기다려도 다시 모이지 않는다. 또 그림 (나)와 같이 불에 탄 장작은 저절로 타기 전으로 돌아가지 않는다. 대부분의 자연 현상은 항상 일정한 방향으로 변화가 일어나며 반대 방향으로서는 저절로 일어나지 않는다. 이처럼 변화의 방향이 특정한 방향성을 갖는 것을 **비가역 현상**이라고 한다.



그림 II-26 비가역 현상의 예

열이 이동하는 것도 일정한 방향성이 있는 비가역 현상이다. 그림 II-27과 같이 고온인 물체 A와 저온인 물체 B를 접촉하면 열은 항상 고온인 A에서 저온인 B로 이동한다. 열이 이동하면서 A는 온도가 점점 낮아지고, B는 온도가 점점 높아지며, 시간이 지나면 A, B의 온도가 같아지는 열평형 상태가 된다. 그리고 A, B가 처음의 온도로 돌아가는 일은 저절로 일어나지 않는다.



그림 II-27 열의 이동과 열평형 상태

열의 이동과 엔트로피

열이 항상 온도가 높은 물체에서 온도가 낮은 물체로 이동하는 것처럼 자발적으로 일어나는 비가역 현상의 방향성을 보다 정량적으로 이해하기 위해서는 **엔트로피**라는 개념이 필요하다. 엔트로피는 계의 열역학적 상태를 나타내는 물리량의 하나이다. 클라우지우스는 절대 온도가 T 인 열역학적 계가 Q 만큼 열을 흡수할 때 그 계의 엔트로피 증가량 ΔS 를 다음과 같이 정의했다.

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

클라우지우스는 고립계에서 열역학적 변화는 고립계 전체의 $\Delta S > 0$ 인 방향으로만 일어난다고 설명했다. 이를 통해 열의 이동의 방향성을 설명할 수 있다.

그림 II-28과 같이 절대 온도가 T_A, T_B 인 두 열원 A, B를 접촉한 경우를 살펴보자. 이때 $T_A > T_B$ 이고, 열은 A, B 사이에서만 이동한다. 그림 (가)에서처럼 열이 고온에서 저온으로 Q 만큼 이동한다면 A, B의 전체 엔트로피 변화량은 $\Delta S > 0$ 이므로 저절로 일어날 수 있다. 한편 그림 (나)에서처럼 열이 저온에서 고온으로 Q 만큼 이동한다면 A, B의 전체 엔트로피 변화량은 $\Delta S < 0$ 이므로 저절로 일어날 수 없다. 즉, 열은 엔트로피가 증가하는 방향인 고온에서 저온으로 이동하는 것이다.

(가)		(나)	
A(T_A)	B(T_B)	A(T_A)	B(T_B)
Q만큼 감소 (-Q)	Q만큼 증가 (+Q)	Q만큼 증가 (+Q)	Q만큼 감소 (-Q)
엔트로피	변화	엔트로피	변화
ΔS_A	$\Delta S_A = -\frac{Q}{T_A}$	ΔS_A	$\Delta S_A = +\frac{Q}{T_A}$
ΔS_B	$\Delta S_B = +\frac{Q}{T_B}$	ΔS_B	$\Delta S_B = -\frac{Q}{T_B}$
전체 ($\Delta S_A + \Delta S_B$)	$\Delta S = Q\left(-\frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B}\right) > 0$	전체 ($\Delta S_A + \Delta S_B$)	$\Delta S = Q\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) < 0$

그림 II-28 열의 이동과 엔트로피 변화

스스로 확인

- 열이 이동하는 것은 비가역 현상이 아니다. (○, ×)
- 자연에서는 엔트로피가 (증가, 감소)하는 방향으로 열역학적 변화가 일어난다.

클라우지우스
(Clausius, R. J. E., 1822~1888)
독일의 물리학자. 열역학 제2법칙을 수립하고, 엔트로피의 개념을 창안해 열역학 이론과 분자론 발전에 큰 공헌을 했다.

*** 고립계**
외부와 물질 및 에너지 교환이 불가능한 계이다.

엔트로피와 카르노 기관
카르노 기관의 각 단계에서 엔트로피 변화는 다음과 같다.
• 등온 팽창: $+\frac{Q_1}{T_1}$
• 단열 팽창: $0(Q=0\text{이므로})$
• 등온 압축: $-\frac{Q_2}{T_2}$
• 단열 압축: $0(Q=0\text{이므로})$
카르노 기관은 한 번 순환하는 동안 엔트로피 변화의 합이 0인 이상적인 열기관이므로 $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$ 에서 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ 이다.

볼츠만
(Boltzmann, L. E., 1844~1906)
독일의 물리학자. 볼츠만 분포를 도입하고 엔트로피 공식을 발견해 통계 역학과 열역학의 기초를 세웠다.

기체의 확산과 엔트로피

볼츠만은 열 현상이 한 방향으로만 일어나는 까닭이 계를 이루는 수많은 구성 입자가 무질서한 운동을 하기 때문인 것으로 생각했다. 이를 바탕으로 엔트로피를 새롭게 해석했다. 즉, 엔트로피는 무질서의 척도이며, 자연에서 자발적으로 일어나는 변화는 확률이 높은 방향, 즉 무질서도가 증가하는 방향으로 진행된다고 설명했다. 볼츠만이 설명한 엔트로피의 의미를 다음 활동을 하면서 알아보자.

디지털
해보기

탐구 능력

볼츠만이 설명한 엔트로피의 의미 알아보기

준비물

- 뚜껑이 있는 상자
- 종이
- 스마트 기기
- 가위
- 사인펜

1. 종이를 같은 크기로 잘라 만든 카드에 앞, 뒤를 표시하고 상자에 넣는다.
2. 상자의 뚜껑을 닫고 흔든 뒤, 뚜껑을 열고 각 카드가 보이는 면의 조합을 찾아 ○ 표시한다.

조합	1회	2회	3회	4회	5회	6회	7회	8회
(앞, 앞, 앞, 앞)								
(앞, 앞, 앞, 뒤)								
(앞, 앞, 뒤, 뒤)								
(앞, 뒤, 뒤, 뒤)								
(뒤, 뒤, 뒤, 뒤)								

3. 2를 7 회 더 반복한다.

4. **공유** 결과를 온라인 플랫폼에 공유하고 공유한 결과를 모은 뒤, 경우의 수에 따라 나누어 각 경우의 수에 대한 확률을 계산한다.

- 상자를 흔들었을 때 나올 수 있는 확률이 가장 높은 조합은 무엇인지 설명해 보자.
- 카드가 모두 한 면만 보일 때와 다른 면이 섞여 보일 때 중 무질서도가 더 높은 상태는 어느 것인가?

상자를 흔들어 4 장의 카드에서 앞면 또는 뒷면이 나오는 경우의 수는 총 $2^4=16$ 이다. 이 중에서 모두 앞면이나 뒷면일 경우의 수, 즉 질서 있는 상태일 경우의 수는 2이고, 앞면과 뒷면이 섞여 있을 경우의 수, 즉 무질서한 상태일 경우의 수는 14이다. 따라서 무질서한 경우의 확률이 크다. 카드의 수가 많아지면 질서 있는 상태일 확률은 더 작아지고, 무질서한 상태일 확률은 더 커진다.

그림 II-29의 (가)와 같이 밀폐된 상자의 A 지점에 입자 4 개로 이루어진 향수를 한 방울 떨어뜨렸다. 이 계를 그림 (나)와 같이 2 개의 구역 ㉠, ㉡으로 나누어 생각해 보자. 향수 입자는 자유롭게 이동할 수 있으므로 향수 입자의 크기를 무시하면 입자 1 개가 ㉠에 있을 확률은 $\frac{1}{2}$ 이다. 따라서 4 개의 입자가 두 구역 중 ㉠에 모여 있을 확률은 $(\frac{1}{2})^4$ 이다. N 개의 입자가 한 구역에 모여 있을 확률은 $(\frac{1}{2})^N$ 이므로, 입자의 수가 매우 많아지면 모든 입자들이 원래 있던 곳으로 모일 확률은 0에 가까워진다.

한편 확률이 가장 높은 상태는 두 구역에 각각 같거나 비슷한 수의 입자가 들어 있는 경우이다. 자연 현상은 자발적으로 확률이 가장 높은 상태로, 즉 엔트로피가 증가하는 방향으로 변화가 진행된다. 따라서 향수 입자는 계 내에서 골고루 섞이고 확산되며, 처음 있던 곳으로 저절로 돌아가지 않는다.

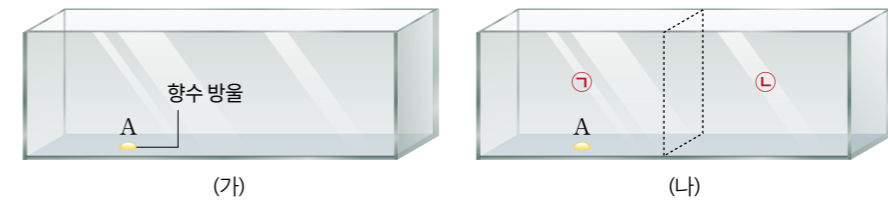


그림 II-29 밀폐된 상자에서 향수 입자의 이동

열의 이동이나 기체의 확산과 같은 자연 현상의 방향성은 **열역학 제2법칙**으로 설명하며, 열역학 제2법칙은 다음과 같이 표현할 수 있다.

열역학 제2법칙의 여러 가지 표현

- 고립계에서 입자들은 엔트로피가 증가하는 방향으로 변화가 일어나며, 그 반대 방향으로의 변화가 일어나지 않는다.
- 모든 자연 현상은 무질서한 정도가 증가하는 방향으로 일어난다.
- 두 물체가 접촉해 있을 때 열은 온도가 높은 물체에서 낮은 물체로 자발적으로 이동한다.

스스로 확인

- 1 기체의 확산은 엔트로피가 (증가, 감소)하는 방향으로 발생한다.
- 2 볼츠만의 엔트로피 개념은 무질서의 척도를 의미한다. (○, ×)
- 3 ()은/는 자연 현상의 방향성을 설명하는 법칙이다.

스스로 정리

공유 주변에서 볼 수 있는 여러 가지 현상을 엔트로피와 관련지어 설명하는 네 칸 만화로 그려 공유 플랫폼에 공유해 보자.