

엔트로피는 왜 로그인가: Gibbs 엔트로피에서 Boltzmann 인자까지

Abstract

이 문서는 통계역학의 핵심 식들인 $S = k_B \ln W$, $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$, 그리고 $P_i \propto \exp(-E_i/k_B T)$ 사이의 논리적 연결을 간결하게 정리한다. 핵심 질문은 두 가지이다. 첫째, 왜 엔트로피는 가능한 미시상태 수 W 자체가 아니라 $\ln W$ 에 비례해야 하는가? 둘째, 왜 작은 계의 열평형 확률은 Boltzmann 인자 $\exp(-E_i/k_B T)$ 로 주어지는가? 이 글은 엔트로피의 가산성(additivity)과 미시상태 수의 곱셈성(multiplicativity)에서 출발하여, Gibbs 엔트로피와 Boltzmann 엔트로피의 관계를 설명하고, 마지막으로 열원이 없는 미시상태 수와 엔트로피 감소를 통해 Boltzmann 인자의 기원을 유도한다.

1 서론: 이것은 신탁이 아니다

통계역학을 배울 때 $S = k_B \ln W$ 는 종종 출발점처럼 제시되고, 이어서 정준분포의 확률이

$$P_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1)$$

라고 주어진다고 배운다. 그러나 이러한 제시는 중요한 질문을 남긴다. 왜 엔트로피는 가능한 상태 수 W 자체가 아니라 그 로그인가? 그리고 왜 열평형의 확률 가중치는 바로 이 지수 함수인가? 이 문서의 목적은 이 두 질문에 하나의 연결된 논리로 답하는 데 있다.

핵심 아이디어는 다음과 같다. 가능한 미시상태 수는 독립적인 계를 합치면 곱해지지만, 열역학적 엔트로피는 더해져야 한다. 따라서 엔트로피는 W 자체가 아니라 곱셈 구조를 덧셈 구조로 바꾸는 함수, 즉 로그에 비례해야 한다. 또한 작은 계가 높은 에너지를 차지할수록 열원에 남는 에너지가 줄어들고, 그 결과 열원이 가질 수 있는 미시상태 수와 엔트로피가 감소한다. Boltzmann 인자는 바로 이 감소를 정량화한 결과이다.

2 엔트로피는 왜 로그인가

2.1 미시상태 수는 곱해지고 엔트로피는 더해진다

서로 독립인 두 계 A 와 B 를 생각하자. 계 A 의 가능한 미시상태 수를 W_A , 계 B 의 가능한 미시상태 수를 W_B 라고 하자. 그러면 결합계 $A+B$ 의 가능한 미시상태 수는 조합론적으로

$$W_{A+B} = W_A W_B \quad (2)$$

가 된다. 한편 열역학에서 엔트로피는 extensive quantity이므로, 서로 독립인 두 계를 합쳤을 때 엔트로피는

$$S_{A+B} = S_A + S_B \quad (3)$$

를 만족해야 한다.

따라서 엔트로피는 미시상태 수의 함수 $S(W)$ 로서 다음 조건을 만족해야 한다.

$$S(W_A W_B) = S(W_A) + S(W_B). \quad (4)$$

이 함수방정식을 만족하는 가장 자연스러운 함수는 로그 함수이다.

$$\ln(W_A W_B) = \ln W_A + \ln W_B. \quad (5)$$

즉,

$$S = C \ln W \quad (6)$$

의 형태가 요구된다.

Figure 1. Why entropy is a logarithm

Microstate numbers multiply, but thermodynamic entropy must add.

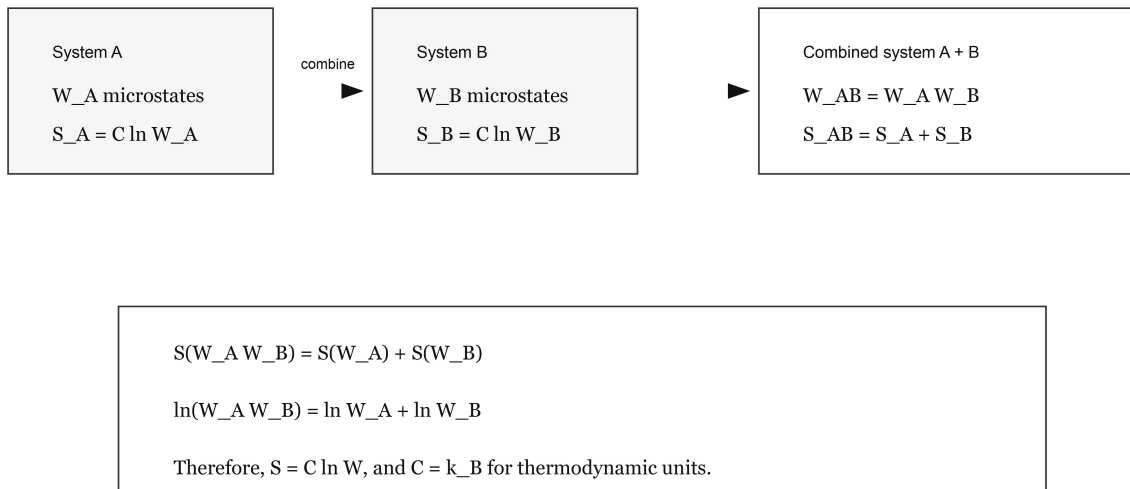


Figure 1: 독립적인 두 계 A와 B를 결합하면 가능한 미시상태 수는 곱해져 $W_{A+B} = W_A W_B$ 가 되지만, 열역학적 엔트로피는 더해져 $S_{A+B} = S_A + S_B$ 가 되어야 한다. 따라서 엔트로피는 W 자체가 아니라 곱셈 구조를 덧셈 구조로 바꾸는 함수에 비례해야 하며, 그 결과 $S = C \ln W$ 의 형태가 자연스럽게 요구된다.

2.2 상수 C는 왜 k_B 인가

식 (6)에서 $\ln W$ 는 무차원량이므로, 엔트로피의 단위 J/K를 갖기 위해서는 앞에 적절한 상수가 필요하다. 이 상수가 바로 Boltzmann 상수 k_B 이다. 따라서 통계역학적 엔트로피는

$$S = k_B \ln W \quad (7)$$

로 쓴다. 이 식은 임의의 공리라기보다, 미시상태 수와 열역학적 엔트로피를 일관되게 연결하기 위해 요구되는 가장 자연스러운 형태이다.

2.3 조금 더 엄밀한 유도

만약 함수 $f(x)$ 가 양의 실수에 대해

$$f(xy) = f(x) + f(y) \quad (8)$$

를 만족하고, 또한 연속적이거나 미분 가능하다고 가정하면, 잘 알려진 함수방정식의 해는

$$f(x) = C \ln x \quad (9)$$

뿐이다. 즉 로그 함수는 단순한 취향의 문제가 아니라, 가산성과 곱셈성을 동시에 만족시키는 유일한 자연스러운 선택이다.

3 Gibbs 엔트로피와 Boltzmann 엔트로피

3.1 등확률이 아닐 때의 더 일반적인 엔트로피

Boltzmann 엔트로피 $S = k_B \ln W$ 는 어떤 거시상태(macrostate)에 속한 미시상태들이 모두 동등하게 접근 가능하고, 동일한 확률로 취급될 수 있을 때 특히 자연스럽다. 그러나 일반적으로는 각 미시상태 i 가 서로 다른 확률 p_i 를 가질 수 있다. 이 경우 엔트로피는 단순히 상태 수 W 만으로는 충분히 기술되지 않으며, 확률분포 전체를 반영해야 한다.

그때 사용하는 더 일반적인 정의가 Gibbs 엔트로피이다.

$$S_G = -k_B \sum_i p_i \ln p_i. \quad (10)$$

이 식은 확률분포가 얼마나 퍼져 있는지, 다시 말해 계에 대한 불확실성이 얼마나 큰지를 정량화한다.

3.2 Gibbs 엔트로피에서 Boltzmann 엔트로피가 나오는 과정

이제 접근 가능한 미시상태가 총 W 개 있고, 이들이 모두 같은 확률을 가진다고 가정하자. 그러면

$$p_i = \frac{1}{W}, \quad i = 1, 2, \dots, W. \quad (11)$$

이를 Gibbs 엔트로피 식 (10)에 대입하면,

$$S_G = -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i \quad (12)$$

$$= -k_B \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \ln \left(\frac{1}{W} \right) \quad (13)$$

$$= -k_B \left[W \cdot \frac{1}{W} \cdot \ln \left(\frac{1}{W} \right) \right] \quad (14)$$

$$= -k_B \ln \left(\frac{1}{W} \right) \quad (15)$$

$$= k_B \ln W. \quad (16)$$

즉,

$$S_G = k_B \ln W = S_B. \quad (17)$$

따라서 Boltzmann 엔트로피는 Gibbs 엔트로피의 특수한 경우이다. 정확히 말해, 모든 접근 가능한 미시상태가 등확률일 때 Gibbs 엔트로피는 Boltzmann 엔트로피로 환원된다.

Figure 2. Boltzmann entropy as a special case of Gibbs entropy

Gibbs entropy describes a probability distribution; Boltzmann entropy follows when all accessible states are equally probable.

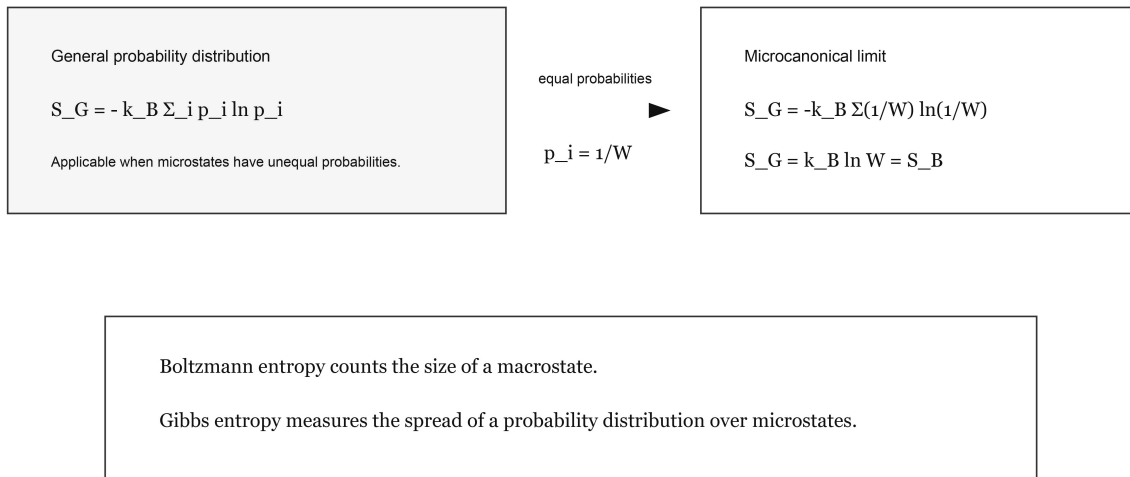


Figure 2: Gibbs 엔트로피 $S_G = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ 는 미시상태들 위에 놓인 일반적인 확률분포를 기술한다. 모든 접근 가능한 상태가 등확률 $p_i = 1/W$ 일 때, 이 식은 $S_G = k_B \ln W$ 로 단순화되며, 바로 Boltzmann 엔트로피가 된다. 즉 Boltzmann 엔트로피는 Gibbs 엔트로피의 특수한 경우이다.

3.3 두 엔트로피의 개념적 차이

Boltzmann 엔트로피는 하나의 거시상태가 얼마나 많은 미시상태와 양립 가능한지를 측정한다. 반면 Gibbs 엔트로피는 미시상태 위의 확률분포가 얼마나 퍼져 있는지를 측정한다. 전자는 “상태 수 세기”의 관점에 가깝고, 후자는 “확률분포의 불확실성”의 관점에 가깝다. 등확률의 경우에는 두 관점이 같은 식으로 만난다.

4 Boltzmann 인자의 엔트로피적 기원

4.1 우리가 생각하는 상황

이제 우리가 생각하는 상황은 다음과 같다.

$$\text{전체계} = \text{작은 계} + \text{열원}. \quad (18)$$

전체계는 고립되어 있어서 전체 에너지가 고정되어 있다.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{small}} + E_{\text{bath}}. \quad (19)$$

따라서 작은 계가 에너지를 많이 가지면, 열원은 그만큼 에너지를 덜 가져야 한다.

$$E_{\text{bath}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{small}}. \quad (20)$$

이 단순한 에너지 보존 조건이 정준분포의 출발점이다. 작은 계와 열원은 서로 독립적으로 에너지를 마음대로 가질 수 있는 것이 아니다. 작은 계가 특정 에너지를 차지하면, 열원에 남는 에너지는 자동으로 정해진다.

4.2 작은 계가 낮은 에너지를 가질 때

먼저 작은 계가 낮은 에너지 상태 E_1 에 있다고 하자.

$$E_{\text{small}} = E_1. \quad (21)$$

그러면 열원은

$$E_{\text{bath}} = E_{\text{tot}} - E_1 \quad (22)$$

만큼의 에너지를 가진다. 작은 계가 낮은 에너지만 가져갔기 때문에, 열원에는 비교적 많은 에너지가 남는다.

열원은 매우 많은 입자로 이루어진 큰 계이다. 따라서 열원이 에너지를 많이 가지고 있으면, 그 에너지를 자기 내부의 수많은 자유도에 나누어 주는 방법도 많다. 즉 열원의 가능한 미시상태 수가 크다.

$$W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_1) \quad (23)$$

이 값이 크다는 뜻이다.

4.3 작은 계가 높은 에너지를 가질 때

이번에는 작은 계가 더 높은 에너지 상태 E_2 에 있다고 하자.

$$E_2 > E_1. \quad (24)$$

그러면 열원은

$$E_{\text{bath}} = E_{\text{tot}} - E_2 \quad (25)$$

만큼의 에너지를 가진다. 작은 계가 에너지를 더 많이 가져갔기 때문에, 열원에 남은 에너지는 줄어든다.

$$E_{\text{tot}} - E_2 < E_{\text{tot}} - E_1. \quad (26)$$

열원에 남은 에너지가 줄어들면, 열원이 자기 내부에서 그 에너지를 분배할 수 있는 방법도 줄어든다. 따라서 보통

$$W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_2) < W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_1) \quad (27)$$

이다. 이것이 바로 “작은 계가 높은 에너지를 가질 때 열원이 잃는 미시상태 수”라는 말의 의미이다.

Figure 3. Why high-energy states of the small system are less probable

The total energy is fixed. If the small system takes more energy, the heat bath has less energy and fewer compatible microstates.

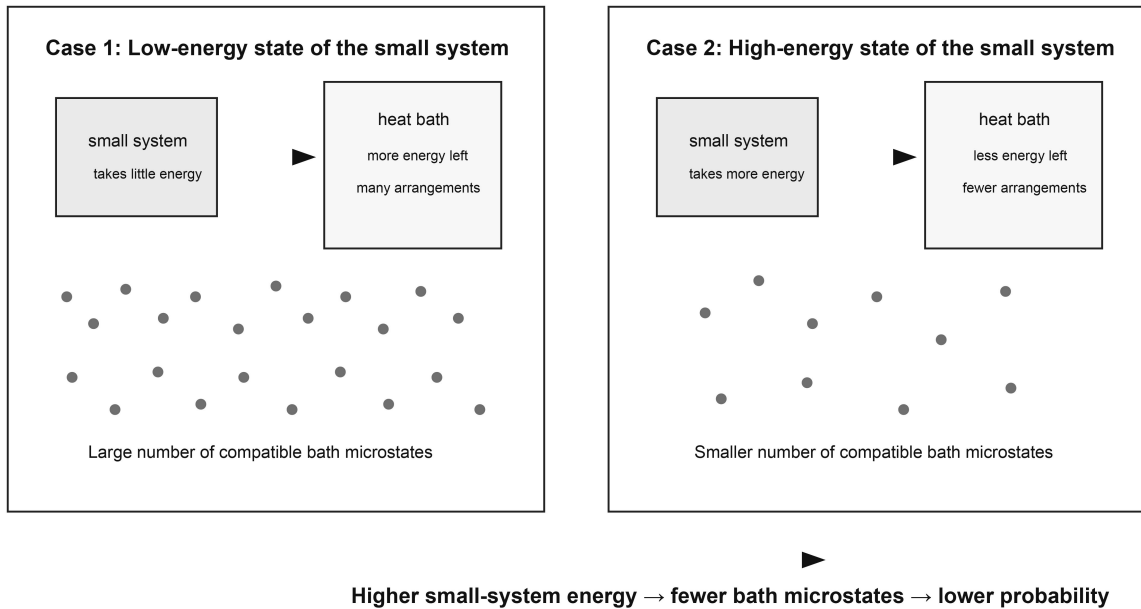


Figure 3: 작은 계와 열원을 합친 전체계의 에너지가 고정되어 있을 때, 작은 계가 낮은 에너지를 가지면 열원에 더 많은 에너지가 남고, 열원은 그 에너지를 내부 자유도에 배분할 수 있는 많은 미시상태를 가진다. 반대로 작은 계가 높은 에너지를 가지면 열원에 남은 에너지가 줄어들고, 열원의 가능한 미시상태 수도 감소한다. 그림 안에는 수식을 넣지 않고, 두 경우의 물리적 차이만을 시각적으로 표시하였다. 수식적 관계는 본문에서 $W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_2) < W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_1)$ 로 표현된다.

4.4 왜 이것이 작은 계의 확률을 결정하는가

작은 계가 어떤 상태 i 에 있을 확률은, 그 작은 계의 상태 하나만 보고 정해지는 것이 아니다. 전체계의 관점에서 보아야 한다.

작은 계가 상태 i 에 있을 때, 열원이 가질 수 있는 미시상태 수가 많으면, 전체계 입장에서는 그 경우가 더 많은 방식으로 실현될 수 있다. 그래서

$$P_i \propto W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_i) \quad (28)$$

이다. 이 문장이 정준분포 유도에서 가장 중요하다.

작은 계의 확률은 작은 계 자체의 상태 수가 아니라, 그 상태와 양립 가능한 열원의 상태 수에 비례한다. 낮은 에너지 상태가 더 자주 나타나는 이유는 그 상태가 그 자체로 특별히 “선호” 되기 때문이 아니라, 그 상태가 열원에게 더 많은 에너지를 남기고, 따라서 전체계가 실현될 수 있는 조합 수를 크게 만들기 때문이다.

4.5 간단한 숫자 예

전체 에너지가 100이라고 하자. 작은 계가 에너지 1을 가지면, 열원은 99를 가진다.

$$E_{\text{bath}} = 99. \quad (29)$$

작은 계가 에너지 10을 가지면, 열원은 90을 가진다.

$$E_{\text{bath}} = 90. \quad (30)$$

작은 계가 에너지 30을 가지면, 열원은 70을 가진다.

$$E_{\text{bath}} = 70. \quad (31)$$

열원은 입자가 매우 많은 큰 계이다. 따라서 에너지가 99일 때 내부적으로 에너지를 나누는 방법이 훨씬 많고, 에너지가 70일 때는 그보다 적다. 따라서 보통

$$W_{\text{bath}}(99) > W_{\text{bath}}(90) > W_{\text{bath}}(70) \quad (32)$$

이다. 그러므로 작은 계가 높은 에너지를 가지는 경우는 전체계 관점에서 가능한 조합 수가 적다. 그래서 확률이 낮다.

이 예는 실제 열원의 미시상태 수를 정확히 계산한 것은 아니지만, 정준분포의 물리적 방향을 보여준다. 작은 계의 에너지가 커질수록 열원에 남는 에너지가 줄어들고, 그 결과 열원이 가질 수 있는 미시상태 수가 감소한다.

4.6 엔트로피 감소라는 말의 의미

열원의 엔트로피는

$$S_{\text{bath}} = k_B \ln W_{\text{bath}} \quad (33)$$

이다. 작은 계가 낮은 에너지 E_1 을 가질 때 열원의 엔트로피는

$$S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_1) \quad (34)$$

이다. 작은 계가 높은 에너지 E_2 를 가질 때 열원의 엔트로피는

$$S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_2) \quad (35)$$

이다. 그런데 $E_2 > E_1$ 이므로,

$$E_{\text{tot}} - E_2 < E_{\text{tot}} - E_1. \quad (36)$$

열원이 가진 에너지가 줄었으므로, 보통 열원의 엔트로피도 줄어든다.

$$S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_2) < S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_1). \quad (37)$$

이것이 “열원의 엔트로피 감소”이다. 여기서 중요한 점은 작은 계가 높은 에너지 상태에 있을 때 작은 계가 직접적으로 별을 받는 것이 아니라는 점이다. 전체 에너지가 고정되어 있기 때문에, 작은 계가 더 많은 에너지를 차지하면 열원이 가질 수 있는 에너지와 미시상태 수가 줄어든다. 그 결과 전체계에서 그러한 경우가 덜 많이 실현된다.

4.7 이 감소량이 Boltzmann 인자를 만든다

작은 계가 에너지 E_i 를 가질 때,

$$P_i \propto W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_i) \quad (38)$$

이고,

$$W_{\text{bath}} = \exp\left(\frac{S_{\text{bath}}}{k_B}\right) \quad (39)$$

이므로,

$$P_i \propto \exp\left[\frac{S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_i)}{k_B}\right]. \quad (40)$$

이제 열원이 매우 크다고 생각하고, E_i 에 대해 테일러 전개하면,

$$S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_i) \simeq S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}}) - \left(\frac{\partial S_{\text{bath}}}{\partial E}\right) E_i. \quad (41)$$

열역학 관계

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (42)$$

를 사용하면,

$$S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E_i) \simeq S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}}) - \frac{E_i}{T} \quad (43)$$

이다. 따라서,

$$P_i \propto \exp\left[\frac{S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}})}{k_B}\right] \exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right]. \quad (44)$$

첫 번째 항은 모든 상태에 공통인 상수이다. 그래서 확률비를 결정하는 것은 두 번째 항이다.

$$P_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right). \quad (45)$$

즉, Boltzmann 인자는 다음과 같이 해석할 수 있다.

작은 계가 에너지 E_i 를 차지할 때 열원이 잃는 엔트로피의 효과가 Boltzmann 인자이다.

조금 더 직관적으로 말하면, 작은 계가 높은 에너지를 가질수록 열원에 남는 에너지가 줄어든다. 그러면 열원이 가질 수 있는 미시상태 수가 줄어든다. 전체계 입장에서는 그런 경우의 수가 적으므로, 작은 계의 높은 에너지 상태는 덜 자주 나타난다. 그 감소가 지수함수 형태로 나타난 것이 Boltzmann 인자이다.

4.8 중요한 정정: 높은 에너지가 무조건 “나쁜 상태”라는 뜻은 아니다

여기서 오해하면 안 되는 점이 있다. Boltzmann 인자는 에너지 E_i 를 가진 하나의 미시상태에 대한 가중치이다. 하지만 에너지 E 근처에 상태가 매우 많이 있으면, 전체 에너지 확률은

$$P(E) \propto \Omega_{\text{small}}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (46)$$

처럼 된다.

즉 두 효과가 경쟁한다. 첫째, 높은 에너지는 Boltzmann 인자 때문에 불리하다. 둘째, 그러나 높은 에너지 근처에 가능한 상태 수가 많으면 유리할 수 있다. 그래서 실제 에너지 분포는 단순히 가장 낮은 에너지에만 몰리지 않고, 온도에 따라 가장 그럴듯한 에너지 영역을 가진다. 이 점을 포함해야 정준분포를 단순히 “낮은 에너지 선호”로 오해하지 않을 수 있다.

5 결론

이 문서의 핵심 메시지는 세 가지로 요약할 수 있다.

- (1) 엔트로피가 W 자체가 아니라 $\ln W$ 에 비례하는 이유는, 가능한 미시상태 수는 독립계에 대해 곱해지지만 열역학적 엔트로피는 더해져야 하기 때문이다.
- (2) Gibbs 엔트로피 $S_G = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ 는 일반적인 확률분포를 다루는 더 넓은 개념이며, 모든 접근 가능한 상태가 등확률일 때 Boltzmann 엔트로피 $S_B = k_B \ln W$ 로 환원된다.
- (3) Boltzmann 인자 $\exp(-E_i/k_B T)$ 는 임의의 정의가 아니라, 작은 계가 높은 에너지를 가질수록 열원이 잃는 미시상태 수와 엔트로피 감소에서 유도되는 결과이다.

따라서 $S = k_B \ln W$ 와 $P_i \propto \exp(-E_i/k_B T)$ 는 외워야 할 개별 공식이 아니라, 하나의 통일된 통계역학적 사고방식의 서로 다른 표현으로 이해하는 것이 가장 자연스럽다.