

ANDRZEJ KOŁODZIEJ

ENTROPIA: TECHNIKA, NAUKA, INFORMACJA, ŻYCIE

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice
*ask@iich.gliwice.pl

W pracy przedstawiono problematykę entropii i II zasady termodynamiki. Historycznie, II zasada i pojęcie entropii zostały opisane w pracach Carnota, Clausiusa i Thompsona, zainspirowanych maszynami parowymi. Wprowadzony przez Maxwella *demon* był wstępem do fizyki informacji, rozwiniętej w pracach Bennetta i Landauera. Dla opisu zjawisk oddalonych od stanu równowagi powstała termodynamika nierównowagowa, wprowadzające pojęcie produkcji entropii, która, jako miara oddalenia od stanu równowagi, może być stosowana do optymalizacji procesów. Dla bardzo energetycznie intensywnych procesów biegnących w organizmach żywych Prigogine wprowadził pojęcie struktur dysypatywnych, znacznie oddalonych od stanu równowagi; są one elementem biofizyki. Entropia w biofizyce jest miarą intensywności procesów życiowych i określa czas życia.

Słowa kluczowe: entropia, II zasada termodynamiki, struktury dysypatywne

1. WSTĘP

Koniec XVIII w. to początki maszyn parowych, konstrukcji na tym etapie jeszcze prymitywnych i tworzonych intuicyjnie; były to zarazem pierwsze przypadki zamiany energii cieplnej w mechaniczną [1]. Pierwsze maszyny to parowe pompy wodne do usuwania wody z kopalń. Pompa Newcomena nie przetwarzała ruchu posuwistego tłoka parowego w obrotowy (co później wprowadzono w maszynie Watta), ale z tłokiem parowym był połączony tłok

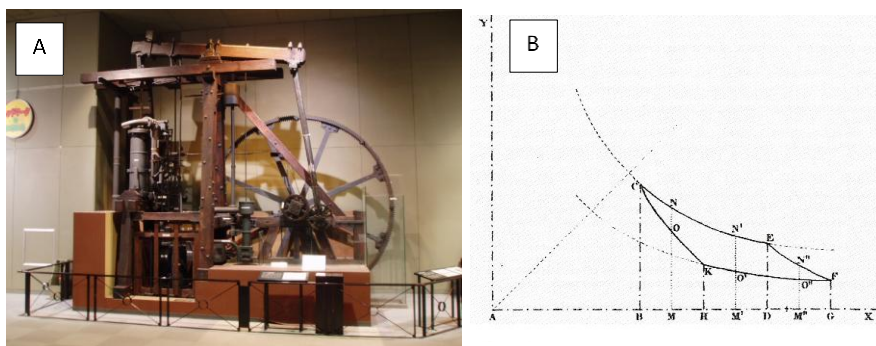
pompy wodnej. Przyczyna rozwoju takich maszyn była banalna: dotychczas wodę wypompowywały pompy tłokowe napędzane kieratami, obracanymi przez konie. A pasza dla koni, opieka nad nimi – były kosztowne, przy czym koń mógł pracować tylko kilka godzin dziennie. Stąd pompa napędzana parą, a *de facto* węglem, była tańsza - bo węgiel nie kosztował właścicieli kopalń praktycznie nic. Pompa pracowała 24 godziny na dobę, obsługa była tańsza, niż opieka nad koniem.

Coraz lepsze konstrukcje takich pomp skłoniły m.in. Jamesa Watta do budowy maszyny parowej, w której ruch posuwisty tłoka był przekształcany mimośrodowo na ruch obrotowy. To umożliwiło zastosowanie jego maszyny do napędzania wielu urządzeń w różnorodnych działach przemysłu: w fabrykach włókienniczych, hutach, zakładach metalowych. Poprzednio były one napędzane energią wody, jednak możliwości budowy fabryk nad rzekami o odpowiednim spadku były ograniczone. Para stworzyła szereg kolejnych możliwości napędu statków, później pojazdów kołowych – lokomobili i kolei. Rozwój maszyn parowych i gospodarki coraz bardziej opartej na węglu i parze w oczywisty sposób przyczyniał się do udoskonalania konstrukcji, a do tego był coraz bardziej potrzebny pewien opis teoretyczny, zrozumienie zjawisk, zachodzących w maszynach cieplnych, poparte aparatem matematycznym, umożliwiającym obliczenia nowych konstrukcji. Tak narodziła się termodynamika, nauka, której nazwa pochodzi od dwóch greckich słów: *thermos* – ciepło i *dynamicos* – siła [1].

Należy tu od razu stwierdzić, że entropia – temat wiodący tego artykułu – to pojęcie powiązane z II zasadą termodynamiki (1824, S. Carnot [2]; 1850, R. Clausius [3]; 1854, W. Thomson (Lord Kelvin)). Zasada ta, wbrew numeracji, została po raz pierwszy sformułowana wcześniej, niż I zasada (1842-43, J. Mayer, J. Joule). III zasada pojawiła się z początkiem XX wieku (1906, W. Nernst; 1912, M. Planck), przy czym jako ostatnia (w termodynamice klasycznej) pojawiła się zasada zerowa (1931, R. Fowler). Tak czasami numeracja wzorów i zasad jest myląca z chronologicznego punktu widzenia [1].

2. ENTROPIA A TECHNIKA: WPROWADZENIE POJĘCIA

Pierwsze maszyny parowe miały jeszcze stosunkowo prymitywną konstrukcję i niewielką sprawność (rys. 1A – replika maszyny parowej Jamesa Watta). Jednak od samego ich początku pojawiły się próby matematycznego opisu zjawisk, zachodzących w silnikach parowych, oraz poprawy ich efektywności. Jeden z pierwszych takich opisów został dokonany przez Sadi Carnot pod koniec lat dwudziestych XIX wieku. Ten młody oficer, pełniąc służbę wojskową krótko po klęsce Napoleona, z nudów zajął się ówczesną nowością – maszynami parowymi – i przedstawił pierwszy naukowy opis ich działania. Tzw. cykl Carnot, przedstawiony przez niego, został na podstawie pozostawionych notatek [2] opublikowany przez Emile’a Clapeyrona [4] w 1834 r. (rys. 1B). Ten cykl Carnot jest do dziś wykładany na uczelniach technicznych całego świata i stanowi pierwsze sformułowanie II zasady termodynamiki. Carnot stwierdził, że w maszynach cieplnych część energii cieplnej zamienia się na energię mechaniczną, a część rozprasza się. Jeszcze nie było tu sformułowania pojęcia entropii, ale były to już podstawy II zasady termodynamiki.



Rys. 1. A – maszyna parowa Jamesa Watta. B - historycznie pierwszy rysunek cyklu Carnot, E.Clapeyron, [4].

Fig. 1. A – James Watt's steam engine. B – historically the first drawing of the Carnot cycle, E.Clapeyron, [4].

W pełni współczesnego sformułowania II zasady dokonał w 1850 r. Rudolf Clausius (1822-1888), stwierdzając, że *ciepło nie może samorzutnie przepływać od ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej* [3]. Sformułował też klasyczną definicję entropii S :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

Podobnie sformułował to zagadnienie William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907) w 1854 r.: *nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy* [5].

Ich prace stały się podstawą tzw. termodynamiki klasycznej, zakładającej podczas wszelakich przemian i operacji cieplno-przepływowych stan równowagi termodynamicznej. Oznacza to, że transport ciepła musi się odbywać w warunkach równowagowych, czyli przy równych temperaturach ciał lub czynników, co jest w oczywisty sposób niemożliwe. „Wytrychem” stała się koncepcja stanów kwazistatycznych, nieskończenie bliskich temperaturowo, i przepływu ciepła przy nieskończenie małych różnicach temperatur. W termodynamice klasycznej wszystkie zależności są wyprowadzone w oparciu (często domyślnym, nie podkreślanym wyraźnie) o to założenie, a następnie stosowane do opisu procesów technicznych, w których różnice temperatur, a także ciśnienia i siły, są całkiem pokaźne. Co zastanawiające, równania te często opisują rzeczywiste procesy przemysłowe z zupełnie zadowalającą dokładnością.

Prace Clausiusa [3] i Thomsona [5] sprowokowały lawinę prac dotyczących termodynamiki (określanej wówczas jako fizyka, termodynamika nie była jeszcze samodzielnym działem nauki).

3. II ZASADA TERMODYNAMIKI, DEMON MAXWELLA I FIZYKA INFORMACJI

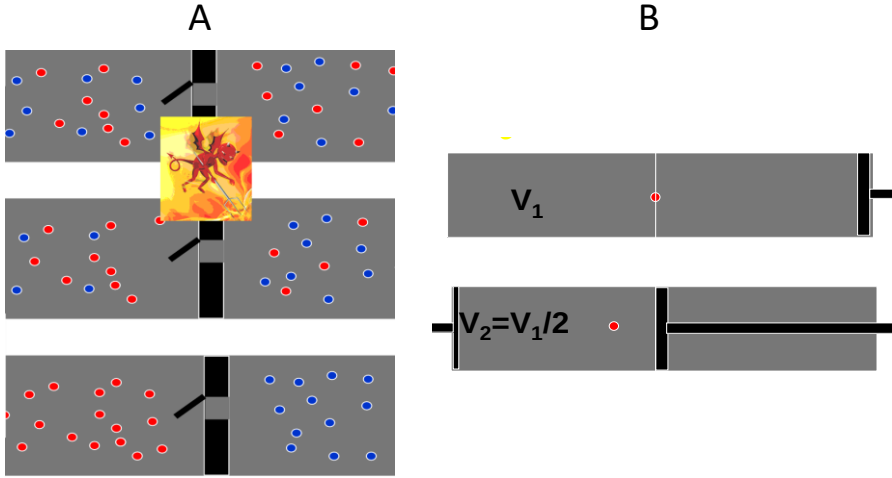
W połowie XIX wieku maszyny parowe rozwijały się szybko, i tworzyła się baza wiedzy teoretycznej i doświadczenia praktycznego, pozwalająca na znaczne udoskonalenie konstrukcji silników cieplnych. Jednak naukowców tego okresu

zafascynowała clausiusowska koncepcja entropii i jednokierunkowego przepływu ciepła. Ciekawe, że fakt od zawsze znany i obserwowany – przepływ ciepła w kierunku malejącej temperatury – dopiero po pracach Clausiusa wzbudził takie zainteresowanie naukowców. Była już wtedy znana teoria gazów doskonałych Clapeyrona, w tym fakt różnych energii cząsteczek gazu. Skłoniło to Maxwella do zaproponowania słynnego „eksperymentu myślowego”, zwanego później *demonem Maxwella*.

W 1867 roku James C. Maxwell w liście do Taita [6] zaproponował niewielką, inteligentną istotę (*small, intelligent being*), zdolną do pomiaru mikroskopowych parametrów cząsteczek gazu, która może złamać II zasadę termodynamiki. Istota ta stała się znana jako *demon Maxwella*. Maxwell traktował swój myślowy eksperyment jako element dyskusji o II zasadzie, opisanej w jego fundamentalnej pracy *Theory of Heat* [7]. Nie zastosował on jednak określenia *demon*; pochodzi ono z późniejszej pracy Williama Thompsona (Lorda Kelvina) [8].

„Eksperyment myślowy” przebiega następująco (rys. 2A). Naczynie wypełnione gazem o wyrównanej temperaturze i ciśnieniu jest podzielone na dwie połowy przegrodą, w której jest mała dziurka. Siedzi przy niej *demon* i przepuszcza cząsteczki o energii większej od średniej na lewo, a te o energii mniejszej – na prawo. Pomiar energii i zamykanie/otwieranie przegrody odbywa się kwazistatycznie, bez wkładu energii. Po pewnym czasie energia cząstek po lewej stronie jest większa, niż po prawej, pojawia się więc różnica temperatur i możliwość wykonania pracy. Ciepło płynie w tym przypadku w kierunku wyższej temperatury. Jest to zatem zanegowanie II zasady. Czy jest to możliwe?

Wyjaśnienie tego problemu można przeprowadzić na podstawie tzw. monomolekularnego silnika Szilarda [9] (rys. 2B). Jest to cylinder z tłokiem, w którym znajduje się JEDNA MOLEKUŁA gazu doskonałego; ruch tłoka odbywa się bez tarcia, wszelkie operacje przebiegają kwazistatycznie, bez wkładu energii.



Rys. 2. A - ilustracja eksperymentu myślowego – demona Maxwella; B – monomolekularny silnik Szilarda.

Fig. 2. A - illustration of thinking experiment – Maxwell's demon; B – monomolecular engine of Szilard.

Równanie stanu gazu doskonałego dla jednej cząsteczki ma postać

$$pV = kT, \quad k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (2)$$

gdzie: V – objętość, p – ciśnienie, T – temperatura w skali bezwzględnej, k – stała Boltzmanna, N_A – stała Avogadro, R – uniwersalna stała gazowa.

Praca, wymagana do „sprężenia” gazu (jednej molekuly) z objętości V_1 do $V_2 = V_1/2$, wynosi

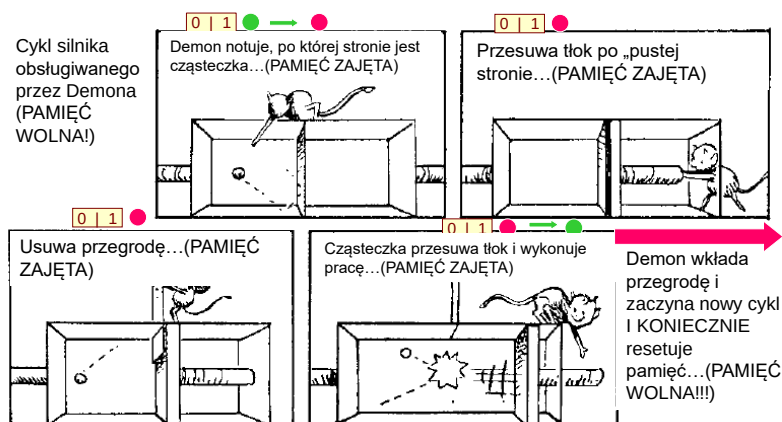
$$W = - \int_{V_2}^{V_1} p dV = - \int_{V_2}^{V_1} \frac{kT}{V} dV = kT \ln \frac{V_1}{V_2} = kT \ln 2 = \Delta E_1. \quad (3)$$

Ten tok myślenia został użyty przez Bennetta [10] i Landauera [11] jako podstawa do określenia energii jednego bitu informacji (oznaczonego tu jako ΔE_1); na podstawie równania definicyjnego entropii (1), entropia jednego bitu wynosi

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta E_1}{T} = k \ln 2. \quad (4)$$

Landauer i Bennet postulują, że entropię układu zwiększa skasowanie informacji. W literaturze fizyki informacji – takie określenie pojawia się często w stosunku do omawianych tu zagadnień – przyjmuje się powszechnie, że

kasowanie informacji (*information erasure*) powoduje wzrost entropii układu, w ilości ($k \ln 2$) na jeden bit. Tak więc w przypadku *demon* Maxwella, jeżeli nawet wszelkie operacje dotyczące segregacji molekuł w zależności od ich energii – np. te o większej energii od pewnej wartości – do lewej komory, a te o mniejszej – do prawej – są wykonywane bez wkładu energii, kwasistatycznie, to *demon* musi zapamiętywać pewne zależności, dotyczące energii cząsteczek i ich położenia w konkretnych komorach, a następnie kasować pamięć (która nie jest przecież nieograniczona), czyli produkować entropię. Kasowanie informacji powoduje wzrost nieuporządkowania układu: pewne „komórki” zapisujące pamięć nie mają wtedy określonej wartości, co przekłada się na zmniejszenie uporządkowania układu, czyli wzrost entropii [13].



Rys. 3. Operacja *demon* Maxwella w monomolekularnym silniku Szilarda. Kolor zielony – pamięć wolna; czerwony – zajęta. Na podstawie pracy Bennetta [13].

Fig. 3. *Maxwell demon* operation in monomolecular Szilard engine. Green color – memory free; red – occupied. Based on Bennett’s paper [13].

To zagadnienie jest wyjaśnione na rys. 3 na przykładzie monomolekularnego silnika Szilarda. „Komiksowy” schemat przedstawiony na podstawie pracy Bennetta [13] zdaje się najlepiej wyjaśniać zasadę zapisywania i kasowania informacji, dotyczącej – w tym przypadku miejsca, w którym znajduje się obserwowana molekula.

Podczas przedstawionej na rys. 3 operacji tłok wykonuje pracę, równą, zgodnie ze wzorem (3), $\Delta E_1 = kT \cdot \ln 2$, nie produkując przy tym entropii, co wydaje się zaprzeczać II zasadzie. Jednak *demon* musi zwolnić pamięć, co produkuje entropię o wartości $\Delta S_1 = k \cdot \ln 2$, i tym samym rozprasza w postaci ciepła energię $\Delta E_1 = k \cdot T \cdot \ln 2$, przez co II zasada jest zachowana. W literaturze istnieje wiele prac, poruszających zagadnienie demona Maxwella, w tym ponad tysiąc z okresu ostatnich dwudziestu kilku lat, w większości w bardzo poważnych czasopismach naukowych (odsyłam tu zainteresowanych do portalu Web of Science, hasło „Demon Maxwella”).

Prezentowane są modele, uwzględniające m. in. energię, niezbędną do pomiaru prędkości cząsteczki, energię niezbędną do jej przekierowania, modele jednej, dwóch, trzech cząstek w silniku Szilarda. Dyskusja trwa od lat, na wiele postawionych pytań już odpowiedziano, inne są wciąż nierozstrzygnięte. Jednak do tej pory nie podważono II zasady. Pamiętajmy jednak: II zasada termodynamiki jest w pierwszym rzędzie oparta na doświadczeniu. Wszelkie równania termodynamiczne, jak zasada zachowania energii (I zasada), są oparte na doświadczeniu. Nie zaobserwowano żadnych przypadków, przeczących tym zasadom. Podobnie, równania kinetyczne, opisujące np. transport ciepła lub dyfuzję, oparte są na doświadczeniu: przepływ ciepła przebiega od temperatury wyższej do niższej, a dyfuzja masy – od stężenia wyższego do niższego. Dodajmy, że zasada zachowania energii (której szczególnym przypadkiem jest I zasada termodynamiki) nie precyzuje kierunku przepływu ciepła. Na podstawie zasady zachowania energii ciepło mogłoby przepływać od temperatury niższej do wyższej (bez wkładu pracy mechanicznej), i byłoby możliwe skonstruowanie perpetuum mobile II rodzaju, czyli silnika cieplnego, który czerpie ciepło z jednego zbiornika o dowolnej temperaturze (np. z otoczenia) i zamienia je na równoważną energetycznie ilość pracy mechanicznej. O niemożliwości takich sytuacji mówi dopiero II zasada termodynamiki.

Te przedstawione powyżej rozważania dotyczą klasycznej termodynamiki równowagowej. Wszystkie procesy przebiegają nieskończenie blisko stanu równowagi termodynamicznej oddziałujących na siebie układów, np. przepływ ciepła przebiega przy nieskończenie małej różnicy temperatur. Jednak w praktyce,

w procesach rzeczywistych. np. przemysłowych, zazwyczaj przemiany zachodzą daleko od stanu równowagi. Przy transporcie ciepła bliskość stanu równowagi dwóch układów (ciał) wymieniających ciepło oznacza, przy nieskończonej małej (a w praktyce – po prostu bardzo małej) różnicy temperatur, przebieg procesu w bardzo długim czasie (teoretycznie nieskończenie długim dla procesu kwazistatycznego), względnie konieczność uzyskania bardzo dużej powierzchni wymiany ciepła (teoretycznie nieskończenie wielkiej). Procesy przemysłowe muszą być realne: aby zachować rozsądny czas przepływu pewnego zasobu energii w postaci ciepła przy rozsądnej powierzchni jego wymiany, różnica temperatur musi być również rozsądna, skończona co do wartości (pozostając tu przy prostym przykładzie transportu ciepła). Jak w tych przypadkach stosować równania termodynamiczne, wyprowadzone dla warunków równowagowych?

W praktyce, np. w energetyce, stosowane są zazwyczaj równania klasycznej termodynamiki równowagowej, z doświadczalnie określonymi poprawkami w miarę potrzeby. Stosowane są oczywiście również równania kinetyczne, np. opisujące transport ciepła lub przepływ płynów, wyprowadzone w oparciu o doświadczenia, nie zakładające równowagi. Jednak równania termodynamiki równowagowej, stosowane w chemii czy energetyce, zgadzają się zwykle z doświadczeniem z rozsądną dokładnością. Często jednak procesy przebiegają daleko od stanu równowagi, albo też konieczne jest wyznaczenie specyficznych wielkości i równania równowagowej termodynamiki zawodzą. Tymi przypadkami zajmuje się termodynamika nierównowagowa.

4. TERMODYNAMIKA NIERÓWNOWAGOWA I OPTYMALIZACJA ENTROPOWA

W termodynamice nierównowagowej jest stosowany termin *produkcja entropii*. Produkcja entropii [14] oznacza wzrost entropii rozpatrywanego układu w wyniku wyłącznie zjawisk nieodwracalnych. Oznacza to, że w stanie równowagi i w procesach kwazistatycznych nie ma produkcji entropii. Jednak każdy proces rzeczywisty, w szczególności procesy przemysłowe, przebiegają stosunkowo

daleko od stanu równowagi i produkują entropię w warunkach nierównowagowych.

W termodynamice nieodwracalnej produkcja entropii jest obliczana jako iloczyn *strumienia* J_x i *siły napędowej* $\Delta\pi$ (powodującej powstanie tego strumienia), podzielony przez temperaturę bezwzględną T [14, 15]

$$S_p = \frac{J_x \cdot \Delta\pi}{T}. \quad (5)$$

Zakładając, że strumień J_x jest wprost proporcjonalny do siły napędowej

$$J_x = k_x \cdot \Delta\pi. \quad (6)$$

Produkcja entropii jest proporcjonalna do kwadratu siły napędowej, a zatem zwiększa się szybko ze wzrostem oddalenia od stanu równowagi:

$$S_p = \frac{k_x \cdot (\Delta\pi)^2}{T}. \quad (7)$$

W inżynierii chemicznej rozpatruje się zwykle działanie aparatów przemysłowych o charakterze przepływowym, jak wymienniki ciepła i masy, zwłaszcza zaś katalityczne reaktory chemiczne, które są najbardziej złożonymi urządzeniami i w których entropia jest produkowana w wyniku kilku zasadniczych zjawisk nieodwracalnych:

- transport ciepła między płynem i katalizatorem (oznaczany dalej indeksem H);
- dyfuzyjny transport masy między płynem i katalizatorem (D);
- nieodwracalna reakcja katalityczna (R);
- przepływ płynu, praca przeciwko siłom ciśnienia (F).

Powyższe składniki produkcji entropii są zebrane w tabeli 1. Całkowita produkcja entropii jest sumą wszystkich wymienionych składników:

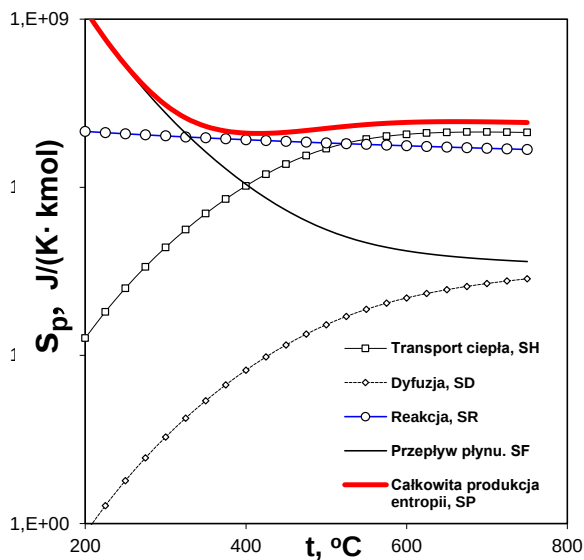
$$S_p = S_H + S_D + S_R + S_F. \quad (8)$$

Tabela 1. Lokalne i średnie dla reaktora składniki produkcji entropii.
Table 1. Local and reactor-averaged components of the entropy produced.

Źródło entropii <i>Entropy source</i>	Strumień <i>Stream</i>	Siła napędowa <i>Driving force</i>	Produkcja entropii (na 1 mol A) <i>Entropy production (per 1 mole A)</i>
Transport ciepła (H) $\sigma_H = -\frac{q}{T} \vec{\text{grad}} T$	Strumień ciepła $q = -\Delta H_R J_A = \alpha(T_i - T)$	Gradient temperatury $(T_i - T) = \frac{k_c(-\Delta H_R)(C_A - C_{AS})}{\alpha}$	$S_H = \frac{k_c(-\Delta H_R)^2(C_{A0} - C_{AL})}{2\alpha T^2}$
Transport masy (D) $\sigma_D = -\sum_i \frac{J_i}{T} \vec{\text{grad}} \mu_i$	Dyfuzyjny strumień masy $J_A = k_c(C_A - C_{AS}) = k_c C_A$	Gradient potencjału chem. $\vec{\text{grad}} \mu_A = \frac{RT}{s_{ef}} \frac{\mu_A - \mu_{AS}}{s_{ef}}$	$S_D = R \ln \left(\frac{k_c + k_r}{k_c} \right)$
Reakcja chemiczna (R) $\sigma_R = -\frac{Ar_A}{T}$	Szybkość reakcji $r_A = k_r C_{AS} = k_c C_A$	Powinowactwo chemiczne $A = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta G_R^{0,T} - RT \sum_i \nu_i \ln y_i$	$S_R = \frac{A}{T}$
Przepływ płynu (F) $\sigma_F = \frac{\delta W}{T} = -\frac{w F_c \vec{\text{grad}} P}{T}$	Objęściowy strumień płynu $\vec{w} F_c$	Gradient ciśnienia $-\vec{\text{grad}} P$	$S_F = \frac{f}{2T} \frac{w_p^2 \rho}{\varepsilon^3 k_c} \times \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_{AL}} \right) \times \frac{1}{(C_{A0} - C_{AL})}$

W pierwszej kolumnie tabeli 1 przedstawiono podstawowe równania, określające lokalną produkcję entropii (na jednostkę objętości reaktora). W drugiej i trzeciej kolumnie zebrano równania na strumień i siłę napędową, która ten strumień powoduje, wyprowadzone w oparciu o model reaktora [16]. Ostatnia kolumna przedstawia produkcję entropii na 1 mol substratu A, który przereagował w reaktorze. Szczegóły są dostępne w pracach [16, 17].

Przykładowe porównanie wartości produkcji entropii w reaktorach chemicznych przedstawiono na rys. 4 dla katalitycznego dopalania propanu w funkcji temperatury procesu. Jak wynika z wykresu, produkcja entropii w wyniku transportu ciepła i masy szybko rośnie z temperaturą, natomiast entropia powiązana z przepływem płynu – maleje ze wzrostem temperatury.



Rys. 4. Produkcja entropii S_P dla katalitycznego dopalania propanu w funkcji temperatury procesu t : całkowita produkcja – S_P , z transportu ciepła – S_H , masy – S_M , reakcji chemicznej – S_R , przepływu płynu – S_F . Skala osi pionowej – logarytmiczna.

Fig. 4. Entropy production S_P for catalytic propane oxidation vs process temperature t : total production – S_P , from heat transport – S_H , mass transport – S_M , reaction – S_R , flow friction – S_F . Scale of the vertical axis – logarithmic.

Entropia wynikająca z przebiegu reakcji chemicznych nieznacznie maleje z temperaturą. W obliczeniach założono stałą prędkość gazu (mieszanina powietrze – propan, o zawartości 5000 ppm propanu), równą $w_0=5$ m/s dla wszystkich temperatur. Dla sumarycznej produkcji entropii S_P widoczne jest wyraźne minimum, które może przyjmować różne wartości dla różnych przypadków (prędkości gazu, intensywności transportu ciepła i masy, szybkości reakcji). Dla każdego niemal rozpatrywanego w inżynierii chemicznej przypadku – reaktorów chemicznych, wymienników ciepła i masy, oraz innych aparatów – można znaleźć mniej lub bardziej wyraźne minima produkcji entropii. Mogą one występować zarówno na wykresach $S_P - t$ (rys. 4), jak też np. na wykresach S_P - prędkość (lub liczba Reynoldsa). Takie minimum stanowi punkt, w którym cały proces przebiega w punkcie najbliższym równowadze termodynamicznej, a więc

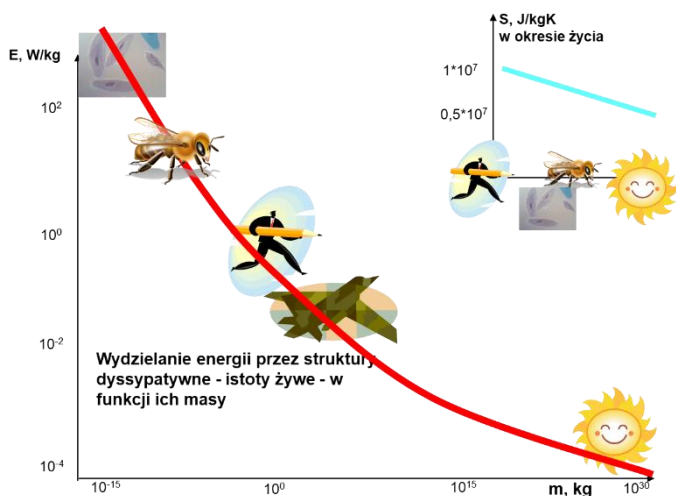
w warunkach optymalnych, w których rozproszenie energii do otoczenia jest najmniejsze. Tego typu analiza może być wykorzystana dla optymalizacji procesu, czyli ustalenia optymalnych – dla danego procesu – wartości temperatury, prędkości płynu, wypełnienia (czyli intensywności transportu masy i ciepła). Optymalizacja entropowa budzi coraz większe zainteresowanie w literaturze [16, 17].

5. ENTROPIA A ŻYCIE: STRUKTURY DYSYPATYWNE PRIGOGINE’A I BIOFIZYKA.

Klasyczna termodynamika procesów nieodwracalnych to obszerna nauka, zajmująca się procesami biegnącymi w pewnym oddaleniu od stanu równowagi termodynamicznej. Nie jest to jednak oddalenie szczególnie duże. Większość procesów technicznych, przemysłowych, jak też fizykochemicznych przemian biegnących we wszechświecie to procesy relatywnie wolne, co przekłada się na ich relatywną bliskość stanowi równowagi. Powszechnie uważa się, że produkcja energii i entropii powinna być odniesiona do jednostki masy rozważanego układu, produkującego lub przetwarzającego tę energię. Możemy się tu spotkać z zaskakującymi zależnościami.

Na rys. 5 przedstawiono przykładową zależność pomiędzy masą obiektów, wydzielających energię, a wielkością tej energii w przeliczeniu na jednostkę masy. Okazuje się, że największą wartość energii w przeliczeniu na jednostkę swojej masy wydzielają organizmy żywe. Przykładowo organizm człowieka wydziela około 10^4 razy więcej energii na kilogram masy, niż Słońce. Wiedząc, jak ogromne temperatury panują na Słońcu, zwłaszcza w jego wnętrzu, gdzie przebiegają reakcje termojądrowe, mogłoby się wydawać, że są to reakcje niezwykle szybkie, produkujące ogromne ilości energii. Zapominamy tu jednak o ogromnej masie Słońca, $2 \cdot 10^{30}$ kg, i o temperaturze jego wnętrza, szacowanej na $1,6 \cdot 10^7$ K. Intensywność procesów energetycznych w organizmach żywych jest ogromna, i rośnie ze zmniejszaniem się masy tych organizmów. Najszybciej procesy te przebiegają w bakteriach.

Organizmy żywe stały się przedmiotem badań biofizyki. Prigogine w swoich pracach [18, 19] wprowadził pojęcie *struktur dysypatywnych*, systemów, będących w znacznym oddaleniu od stanu równowagi. Struktury dysypatywne to organizmy żywe, które, dla utrzymania się w tak znacznym oddaleniu od punktu równowagi, muszą pobierać i wydzielać znaczne, a nawet bardzo znaczne ilości materii i energii. Jak wiadomo, wszystkie organizmy żywe przyjmują różnorodne pokarmy, zwykle pochodzenia organicznego (tzn. wytworzone przez inne organizmy żywe), chociaż w części przypadków w grę wchodzi również przetwarzanie prostych związków organicznych i nieorganicznych (np. rośliny zielone).



Rys. 5. Energia wydzielana przez różne struktury dysypatywne w zależności od ich masy.

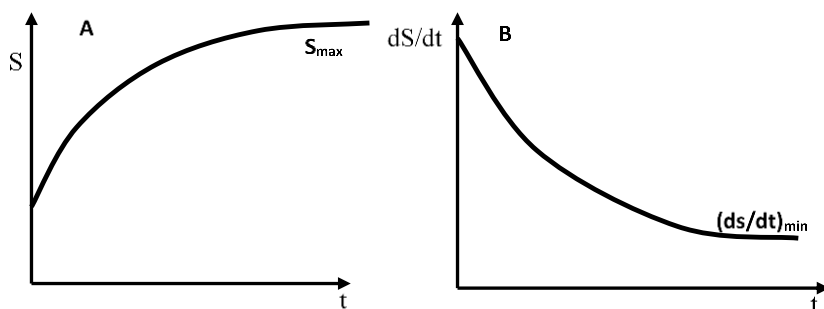
Wstawka: entropia wyprodukowana w okresie całego życia – organizmy żywe i Słońce.

Fig. 5. Energy produced by diverse dissipative structures vs their mass. Inset: entropy produced over the course of a lifetime – living organisms and the Sun.

Wracając do głównego wykresu na rys. 5, symboliczne rysunki pokazują przybliżone miejsce bakterii, owadów, ludzi, najwydajniejszych urządzeń technicznych (odrzutowiec wojskowy) i Słońca. Na małym wykresie przedstawiono przybliżoną produkcję entropii w całym okresie życia istot żywych,

od narodzin do naturalnej śmierci. Według Hersheya [20], maksymalna entropia $S_{\max}$ wyprodukowana przez człowieka w całym okresie jego życia, wynosi $1,006 \cdot 10^7$ [J/kg·K] (mężczyźni) i $1,070 \cdot 10^7$ [J/kg·K] (kobiety). Jest to maksymalna wartość, zdolna do wyprodukowania w ciągu całego życia (szacowanego na 83-103 lat dla mężczyzn i 96-109 lat dla kobiet).

Dla utrzymania funkcji życiowych konieczna jest pewna minimalna produkcja energii i entropii przez wszystkie istoty żywe. Ta minimalna produkcja entropii $(dS/dt)_{\min}$ wynosi $3,45 \cdot 10^{-3}$ [W/kg·K] (mężczyźni) i $3,03 \cdot 10^{-3}$ [W/kg·K] (kobiety) [20]. Śmierć jest utożsamiana z osiągnięciem krytycznej wartości entropii układu $S_{\max}$ (krytycznego poziomu nieporządku) uniemożliwiającego dalsze trwanie. Obniżenie chwilowej produkcji entropii (dS/dt) (a tym samym minimalnej produkcji energii w organizmie żywym) poniżej pewnego minimum $(dS/dt)_{\min}$, które umożliwia podtrzymanie elementarnych funkcji życiowych, również oznacza śmierć. Jest to zilustrowane na rys. 6. Koniec wykresu oznacza śmierć z przyczyn naturalnych.



Rys. 6. Wzrost wyprodukowanej entropii w okresie życia aż do maksimum (A) oraz minimalna chwilowa produkcja entropii, niezbędna do utrzymania życia (B).

Fig. 6. The increase in entropy produced during a lifetime up to a maximum (A) and the minimum instantaneous entropy production necessary to maintain life (B).

WNIOSKI

Nie wydaje się, aby wyczerpały się już wszystkie aspekty zagadnień, powiązanych z II zasadą termodynamiki i pojęciem entropii. To w pełni abstrakcyjne pojęcie doczekało się wielu zastosowań w nauce i technice; o wielu nawet tu nie wspomniano. Jednym z takich „wiecznych” problemów, rozważanych przez naukę, jest problem „cieplnej śmierci Wszechświata”, wciąż nierozstrzygnięty, podobnie, jak problem skończoności (lub nie) Wszechświata. Sam Wszechświat jest problemem, o którym wiemy coraz więcej – każdy kolejny teleskop orbitalny burzy dotychczasowe pojęcia i przedstawia nowy obraz rzeczywistości, zapewne również od niej odległy. Powstają zagadnienia takie, jak czarne dziury, czarna materia i energia – i ich termodynamika również staje się przedmiotem badań. Jeżeli zagłębiliśmy się wiertłem w skorupę Ziemi na 12 kilometrów przy promieniu naszej planety równym 6370 km; jeżeli wciąż nie poznaliśmy głębin oceanicznych i ich mieszkańców – to dalecy jesteśmy od wszechwiedzy. Jeszcze wiele rzeczy odkryjemy na Ziemi i w kosmosie, które najpewniej nas zaskoczą. Wyniki ich badań, w tym termodynamiki przeróżnych, nieznanych nam jeszcze układów i zjawisk, będą pożywką dla następnych pokoleń badaczy.

OZNACZENIA – SYMBOLS

A	powinowactwo chemiczne, J/mol chemical affinity
C_A	stężenie, mol/m ³ concentration
ΔE_1	energia jednego bitu, J energy of one bit
F_c	pole przekroju kanału, m ² channel cross-section area
f	współczynnik oporu hydrodynamicznego flow friction coefficient
ΔG_R	wolna entalpia Gibbsa reakcji, J/mol Gibbs free enthalpy of reaction

ΔH_R	entalpia reakcji, J reaction enthalpy
J_A	dyfuzyjny strumień masy, $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$ diffusion flux of A component
J_x	strumień stream
k	stała Boltzmanna, J/K Boltzmann constant
k_C	współczynnik wnikania masy, m/s mass transfer coefficient
k_r	stała szybkości reakcji, m/s reaction rate constant
k_x	współczynnik proporcjonalności proportionality coefficient
N_A	Liczba Avogadro, 1/mol Avogadro number
p	ciśnienie, Pa pressure
Q	ciepło, J heat
q	strumień ciepła, W/m^2 heat flux
R	stała gazowa, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ gas constant
r_A	szybkość reakcji składnika A, mol/s reaction rate of A component
S	entropia, J/K entropy
ΔS_1	entropia jednego bitu, J/K entropy of one bit
SP	całkowita produkcja entropii, W/K total entropy produced
T	temperatura, K temperature
t	czas; s time
V	objętość, m^3

	volume
W	praca, J work
w	prędkość płynu, m/s fluid velocity
yi	udział molowy składnika "i"
	mole fraction of "i" component
α	współczynnik wnikania ciepła, W/(m ² K)
	heat transfer coefficient
$\Delta\pi$	siła napędowa
	driving force
μ_i	potencjał chemiczny składnika "i", J/mole
	chemical potential of "i" component
σ	lokalna produkcja entropii, W/(m ³ K)
	local entropy production
ρ	gęstość, kg/m ³
	density
ε	porowatość
	porosity

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

A	składnik A
	component A
D	dyfuzja
	diffusion
F	przepływ
	flow
H	ciepło
	heat
R	reakcja
	reaction
S	powierzchnia
	surface

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] A.K. Wróblewski: *Historia fizyki*, PWN Warszawa (2006).
- [2] S. Carnot: *Puissance motorice du feu*, Chez Bachelier, Libraire, Paris, (1824).
- [3] R. Clausius: *Über die bewegende Kraft der Wärme*, Annalen der Physik (1950).
- [4] E. Clapeyron: *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*, Journal Ecole Polytechnique 14, Cahier 190 (1834).
- [5] W. Thompson: The kinetic Theory of the Dissipation of Energy, Nature 9, 441-444 (1874).
- [6] J.C. Maxwell, 'Letter to Tait, 11 December 1867', in C.G.Knott: *Life and Scientific Work of P.G. Tait*, Cambrige Univ. Press, London (1911).
- [7] J.C. Maxwell: *Theory of Heat*, Longsman, London (1871).
- [8] W. Thompson: *The sorting demon of Maxwell*, R. Soc. Proc. 9, 113-114 (1879).
- [9] L. Szilard: *On the decrease of entropy in a thermodynamic system by the intervention of intelligent beings*, Z. f. Physik 53, 840-856 (1929).
- [10] C.H. Bennett: *The thermodynamics of computation – a review*, Int. J.Theor.Phys. 21, 905-940 (1982).
- [11] R. Landauer: *Irreversibility and Heat Generation in the Computing Process*, IBM J. Res. Dev. 5, 183-191 (1961).
- [12] B. Piechocinska: *Information erasure*, Phys. Rev. A 61, Art. No. 62314, 1-9 (2000).
- [13] C.H. Bennett: *Information physics in cartoons*, Superlattices and Microstructures, Vol. 23, No. 3/4, (1998).
- [14] S.R. De Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1969).
- [15] J. Wei, Ind. Eng. Chem., 58 (1966), 55.
- [16] M. Korpyś, A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, K. Sindera, P. Jodłowski, A. Kołodziej: *Analysis of Entropy Production in Structured Chemical Reactors: Optimization for Catalytic Combustion of Air Pollutants*, Entropy (2020), 22, 1017.
- [17] M. Korpyś, A. Rotkegel, A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, K. Sindera, M. Suwak, A. Kołodziej: *Thermodynamic Irreversibility of the Flow and Transfer Phenomena Within Streamlined Structures of the Catalytic Reactors*, Entropy (2025), 27, 675.
- [18] I. Prigogine: *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*, Wiley, (1977).

- [19] I. Prigogine: *End of Certainty*, The Free Press, (1997).
[20] D. Hershey: *Entropy theory of aging systems*, Imperial College Press, London, (2010).

ANDRZEJ KOŁODZIEJ

ENTROPY: TECHNOLOGY, SCIENCE, INFORMATION, LIFE

The end of the 18th century saw the beginnings of the use of steam engines, such as the James Watt steam engine [1] (Fig. 1A). They soon initiated the development of thermodynamics – the science of heat engines. The works of Carnot [1] and Clapeyron [4] initiated the development of thermodynamics and constituted the first approach to the second law and the Carnot cycle (Fig. 2B). The first complete formulation of the second law was made by Clausius [3], who also introduced the classical definition of entropy S , eq. (1). Thompson (Lord Kelvin) formulated the second law in a similar way [5]. These works formed the basis of so-called classical thermodynamics, assuming thermodynamic equilibrium during all processes. Real processes cannot occur under equilibrium conditions, so a "trick" was used in the form of the concept of quasi-static states, infinitely close in temperature. Surprisingly, these equations often describe real industrial processes with quite satisfactory accuracy.

The well-known fact that heat flows in the direction of decreasing temperature sparked scientific interest following Clausius' work. The statistical energy distribution of gas molecules was already known. This prompted Maxwell to propose his famous "thought experiment", later known as Maxwell's demon.

Maxwell proposed a small, intelligent being that could violate the Second Law, referred to as Maxwell's demon by Thompson [8]. (Fig. 2A) A vessel filled with a temperature-balanced gas is divided by a partition with a small hole. The demon sits at the partition and allows particles with higher-than-average energy to pass to the left, and those with lower energy to pass to the right. Everything occurs quasi-statically, without the input of energy. As a result, the energy of the particles on the left is greater than that on the right, creating a temperature difference and the possibility of doing work. Heat flows towards the higher temperature. This negates the Second Law.

A mathematical description was developed for the so-called monomolecular Szilard engine [9] (Fig. 2B). The state of one-gas molecule is given by eq. (2), the work of by eq.

(3). This line of thinking was used by Bennett [10] and Landauer [11] to determine the energy of one bit of information ($kT \ln 2$); the entropy of one bit is given by eq. (4). Entropy is increased by erasing information. Even when all the demon's operations are quasi-static, it must erase the memory of the molecules' energy, which causes an increase in entropy (disorder of the system) [13]. The demon's operation is explained in a comic book form in Fig. 3 (Bennett [13]): 1 – the demon remembers which side the molecule is on (memory occupied); 2 – it moves the piston on the empty side; 3 – it removes the partition; 4 – the molecule moves the piston and performs work; 5 – inserts the partition and ERASES the MEMORY, which causes the entropy to increase by $k \ln 2$.

The debate continues, with over a thousand papers published in the last 20 years. However, the second law is based on experience; heat flow toward higher temperatures has never been observed. Note the direction of heat flow is not specified in the first law.

The description of phenomena far from equilibrium is dealt with by non-equilibrium thermodynamics, where entropy production is often calculated, i.e., the increase in entropy of the system due exclusively to irreversible phenomena [14]. Entropy production is calculated as the product of the flux J_x and the driving force X_x (causing this flux), divided by the absolute temperature T [14, 15], eq. (5-7). Entropy in chemical reactors is produced by heat (H), mass (D), chemical reaction (R), and fluid flow (F) (Table 1); the total entropy is given by eq. (8). Fig. 4 shows the dependence of the components of the produced entropy on temperature for catalytic combustion of propane. The total entropy usually exhibits a minimum, which is the optimal operating point of the reactor, closest to thermodynamic equilibrium; this is the so-called entropic optimization.

The thermodynamics of irreversible processes deals with processes that are distant from equilibrium, but not particularly far. Industrial processes and physical transformations in the universe are often slow, relatively close to equilibrium. Relating energy and entropy production to unit mass reveals surprising relationships.

Figure 5 shows the relationship between the energy production (per unit mass) of various objects and their mass. Living organisms emit the greatest energy; humans emit about 104 times more energy per kilogram of mass than the Sun, despite the enormous temperature of the star's interior, approximately $1.6 \cdot 10^7$ K. Living organisms have become the subject of research. Prigogine, the founder of biophysics, introduced the concept of dissipative structures, significantly deviated from equilibrium [18, 19]. These are living organisms that, at a significant distance from equilibrium, must absorb and release significant amounts of matter and energy.

The icons in Fig. 5 represent the locations of bacteria, insects, humans, a jet plane, and the Sun. The small graph shows entropy production over the entire lifespan, from birth to natural death. According to Hershey [20], the entropy S_{max} produced by a human over their

entire lifetime is $1.006 \cdot 10^7$ [J/kg K] (men) and $1.070 \cdot 10^7$ [J/kg K] (women), with a lifespan of 83–103 years for men and 96–109 years for women. Maintaining vital functions requires a minimum energy and entropy production $(dS/dt)_{\min}$ of $3.45 \cdot 10^{-3}$ [W/kg K] (men) and $3.03 \cdot 10^{-3}$ [W/kg K] (women) [20]. Death is identified with reaching a critical value of the system's entropy $S_{\max}$ (critical level of disorder). A decrease in the instantaneous entropy production (dS/dt) (and energy production) below a certain minimum $(dS/dt)_{\min}$ also indicates death. In Figure 6, the end of the graph indicates death from natural causes.

We certainly still have a long way to go in addressing issues related to the Second Law and the concept of entropy. Entropy—an abstract concept—has found numerous applications in science and technology. One such "eternal" problem is the "heat death of the universe," as does the problem of the finiteness (or otherwise) of the universe. We know more and more about the universe—the thermodynamics of black holes, dark matter, and energy await research. We have drilled 12 kilometers into the Earth's crust, with a planetary radius of 6,370 km; we have not explored the depths of the oceans—and we are far from omniscient. The results of thermodynamic studies of various, as yet unknown, systems and phenomena are the work of future generations of researchers.

Keywords: entropy, second law of thermodynamics, dissipative structures

Received: 8.10.2025

Accepted: 21.11.2025