



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Колесниченко А.В.

Информационно-
термодинамическое
обоснование принципа Ле
Шателье–Брауна для
химически активных
гидродинамических систем в
стационарном состоянии

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Колесниченко А.В. Информационно-термодинамическое обоснование принципа Ле Шателье–Брауна для химически активных гидродинамических систем в стационарном состоянии // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2016. № 85. 36 с. doi:[10.20948/prepr-2016-85](https://doi.org/10.20948/prepr-2016-85)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2016-85>

Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В. Келдыша
Российской академии наук

А.В. Колесниченко

Информационно-термодинамическое обоснование
принципа Ле Шателье-Брауна
для химически активных гидродинамических систем
в стационарном состоянии

Москва — 2016

Колесниченко А.В.

Информационно–термодинамическое обоснование принципа Ле Шателье–Брауна для химически активных гидродинамических систем в стационарном состоянии.

Рассматриваются информационно-термодинамические аспекты перехода между квазистационарными состояниями при необратимых физических процессах в открытой континуальной системе, находящейся в неравновесном контакте с окружающей средой и обменивающейся с ней информацией, энергией, веществом и т.п. Приводятся специфические характеристики теоретико-информационного подхода, связанного с исследованием совместной эволюции энтропии и информации различия Кульбака, как во времени, так и в пространстве управляющих параметров. Установлено фундаментальное неравенство термодинамики информационных физических процессов для открытой системы в неравновесном стационарном состоянии, взаимодействующей с окружением. На его основе изучено влияние внешних термодинамических полей на необратимые переходы между макроскопическими состояниями в многокомпонентных химически активных вращающихся системах, находящихся как вблизи, так и вдали от равновесных условий. Проблема реакции системы на внешнее воздействие тесно связана с известным эвристическим принципом наименьшего принуждения Ле Шателье–Брауна, первоначально установленного только для термодинамически равновесных устойчивых состояний. В работе представлено обобщение этого принципа для стационарных состояний гидродинамических реагирующих систем.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, информационная энтропия Гиббса–Шеннона, информация различия Кульбака, процессы переноса.

Aleksandr Vladimirovich Kolesnichenko

Information- thermodynamic substantiation of the principle of Le Chatelier–Brown for chemically active hydrodynamic systems in a steady state.

We consider the information and thermodynamic aspects of the transition between the quasi-stationary states in irreversible physical processes in the open continuous system which is in non-equilibrium contact with the environment and share with it the information, energy, substance, etc. Are resulted the specific characteristics of theoretic information approach, associated with the study of combined evolution of entropy and information distinction of Kullback, both in time and in space of control parameters. It is established the fundamental inequality of information thermodynamics of physical processes for an open system in a nonequilibrium steady state, interacting with the environment. On this basis, we studied the influence of external fields on the thermodynamic irreversible transitions between macroscopic states in multicomponent reactive rotating systems that are situated both near and far from equilibrium conditions. The problem of the system response to an external action is closely linked with the famous heuristic principle of the least restriction of Le Chatelier–Brown, who was initially created only for the thermodynamically stable equilibrium state. The paper presents a generalization of this principle for the stationary states of the chemically active hydrodynamic systems.

Key words: nonequilibrium thermodynamics, information entropy Gibbs–Shannon, information distinction of Kullback, transport processes.

1. Введение

В последнее время в связи с развитием теоретико-информационного подхода к моделированию процессов самоорганизации в открытых физических системах со стохастичностью появилась возможность объединения динамической и информационной (управляющей) частей их описания в единую неразрывную сущность, когда в условиях конкуренции информационных и физических процессов эволюционное развитие сложной системы в значительной мере начинает определяться и её информационными свойствами, включая информационное отношение к внешнему окружению (см., например, Зубарев, 1971; Климонтович, 1990; Зубарев и др., 2002; Зарипов, 2010). Такие системы наряду с обычным обменом энергией и негэнтропией с внешней средой, необходимым для спонтанного формирования различных структур, получают дополнительную возможность своего усложнения и совершенствования благодаря информационному управлению. В результате этого становится возможным появление в сильно неравновесной физической системе благодаря изменениям внешних полей или управляющих параметров (характеризующих воздействие окружения) новых точек бифуркаций, в которых система в общем случае может «выбирать» между различными состояниями. В частности, при достижении сверхкритических значений управляющих параметров в самоорганизующихся открытых системах происходят вынужденные переходы между стационарными состояниями¹⁾, при которых возникают упорядоченные пространственно-временные макроскопические образования (*диссипативные структуры* по терминологии И. Пригожина), сохраняющиеся только при наличии подкачки энергии, вещества и т.п. из окружающей среды. Они соответствуют той или иной форме когерентного поведения огромного числа молекул. Феноменологически подобный ход эволюции системы можно охарактеризовать также и как получение дополнительной информации от внешней среды. Конкуренция происходящих информационных и кооперативных микроскопических (динамических) процессов в таких системах приводит к их спонтанной самоорганизации²⁾, причём динамическая и информационная сущности процесса эволюции должны разрабатываться в общем случае параллельно и в близком соотношении между собой. Другими словами, при моделировании процессов перехода и самоорганизации в откры-

¹⁾ В физике рассматривается эволюция системы к равновесному состоянию или стационарному (в открытых системах) состоянию. Нельзя путать равновесие, которое характеризуется равенством нулю производства энтропии ($\sigma = 0$) и стационарное состояние, при котором $\sigma \neq 0$.

²⁾ Процесс самоорганизации традиционно определяется как самопроизвольное возникновение устойчивых когерентных пространственно-временных структур в динамических нелинейных открытых системах. При этом диссипация играет при образовании макроскопических структур конструктивную роль.

той в общем случае нелинейной системе, находящейся в неравновесном контакте с окружением, необходимо принимать во внимание как физические обменные процессы (потоками энергии, вещества и т.п.) между открытой системой и её окружением, так и обмен информационными потоками.

В мировой литературе хорошо представлены традиционные термодинамические и статистические аспекты спонтанного возникновения когерентных структур, т.е. процессов самоорганизации при необратимых процессах в сложных физических системах (см., например, Prigogine, Defay, 1954; Гленсдорф, Пригожин, 1973; Полак, Михайлов, 1975; Николис, Пригожин, 1979; Эбелинг, 1979; Поплавский, 1981; Хакен, 1985, 1991; Климонтович, 1990, 1995; Зубарев и др., 2002; Пригожин, Кондепуди, 2002; Marov, Kolesnichenko, 2013). Вместе с тем, до последнего времени существовала известная ограниченность *энтропийного подхода* к изучению спонтанных и вынужденных переходов *порядок-беспорядок*, связанная с весьма формальным привлечением к данной проблематике аналитического аппарата современной теории информации. Это особенно удивительно, если учесть, что теоретико-информационный подход также позволяет определить механизмы перехода и возникновения когерентных структур при микро и макро уровневых методах описания (Климонтович, 1990; Зарипов, 2010). Центральным местом является здесь существующая взаимосвязь между информацией различия Кульбака и минимальной работой, совершаемой окружением над открытой термодинамической системой (Зарипов, 2010; Колесниченко, 2015). Различающая информация делает возможным не только адекватно описывать процессы хаотизации и самоорганизации в классических динамических системах (Szilard, 1929; Бриллюэн, 1960, 1966), но и позволяет, в частности, наиболее полно исследовать вопрос о взаимодополняемости термодинамических и информационных потоков, вводимых в рассмотрение при моделировании спонтанных и вынужденных переходов между стационарными состояниями открытых сплошных сред гидродинамического типа, находящихся вдали от термодинамического равновесия³⁾.

В связи со сказанным, в данной работе в рамках концепции единого теоретико-информационного описания сделана попытка разработки метода построения статистических ансамблей, представляющих квазиравновесное состояние открытой системы, взаимодействующей с внешним окружением, которое само может находиться в неравновесном состоянии. Представлены специфические информационно-термодинамические аспекты переходов с возможным образованием макроскопических структур при необратимых физических процессах в открытых динамических системах, подверженных воздействию внешнего поля.

³⁾ Связь между энтропией и информацией впервые была открыта в основополагающей работе Сциларда (Szilard, 1929). В дальнейшем в работах (Бриллюэн, 1960, 1966) был сформулирован неэнтропийный принцип информации, обобщающий второе начало термодинамики. Согласно этому принципу как энтропия, так и информация должны рассматриваться совместно и не могут трактоваться порознь.

Проанализированы следствия данного подхода, при котором важную роль играет суммарное локальное производство макроскопической энтропии системы и физической информации различия Кульбака. Установлено фундаментальное неравенство термодинамики информационных физических процессов (справедливое как вблизи, так и вдали от равновесия), позволяющее количественно оценить границы смещения стационарных состояний системы, подверженной влиянию внешнего воздействия и найти соответствующие критерии устойчивости такой системы.

В качестве примера данный подход использован для описания информационно-термодинамических процессов и необратимых переходов между квазистационарными состояниями в многокомпонентных реагирующих системах, находящихся в неравновесном контакте с окружением и обменивающихся с ним как энергией, веществом и т.п., так и информацией. Соответственно, конкретизированное фундаментальное неравенство предложено использовать для получения различных теорем модерации, управляющих поведением открытых систем, выведенных из стационарного состояния внешним воздействием. В отличие от эвристического принципа смещения равновесия Ле Шателье–Брауна, первоначально доказанного для равновесных состояний и позволяющего предсказать ответную реакцию (направление отклика) любой системы на воздействие внешних факторов, здесь получено обобщение этого принципа на стационарные состояния химически активных гидродинамических сред.

При написании данной статьи автор существенно опирался на работы (Prigogine, Defay, 1954; Гленсдорф, Пригожин, 1973; Климонтович, 1990; Зубарев и др., 2002; Зарипов, 1988, 1995, 2001, 2002, 2010; Zaripov, 2004). В этом ряду особое место занимают исследования Р.Г. Зарипова, в которых впервые в мировой научной литературе было проведено совместное теоретико-информационное рассмотрение динамических и информационных процессов, как в аддитивных, так и в неаддитивных системах (в рамках статистики Тсаллиса), а также широко представлены различные информационные стороны происходящих в них процессов необратимости, самораспада и самоорганизации.

2. Некоторые базовые элементы формализма статистики Гиббса

Чтобы достичь полноты изложения напомним вначале ряд важных результатов статистической механики Гиббса, которые будут использованы далее при конструировании информационно-термодинамической модели открытой динамической системы, находящейся в неравновесном контакте с окружающей средой. Рассмотрим динамическую систему из N одинаковых частиц i , микроскопическое состояние которой формально задаётся одной точкой $X = \{x_1, p_1, \dots, x_N, p_N\}$ в $6N$ -мерном фазовом пространстве координат

x_i и импульсов p_i с элементом объёма $dX \equiv \prod_i^N dx_i dp_i$. Движение i -ой частицы

определяется уравнением Гамильтона для полного гамильтониана системы $H = H(\mathbf{X}, a)$, зависящего в общем случае от совокупности обобщённых координат a – внешних параметров (таких, например, как объём системы V , полное число частиц N , напряжённость внешнего магнитного поля и т.д.), макроскопически характеризующих воздействие окружения на равновесное состояние системы.

Следуя Гиббсу, далее будем рассматривать не одну исследуемую систему, а совокупность большого числа её «копий» (статистический ансамбль), находящихся в макроскопически тождественных внешних условиях. Статистический ансамбль определяется безразмерной функцией (плотностью вероятности) распределения $f(\mathbf{X}, a)$ в фазовом пространстве координат и импульсов частицы так, что величина $f(\mathbf{X}, a)d\Gamma$ равна вероятности обнаружить систему ансамбля в элементе $d\Gamma$ вблизи фазовой точки \mathbf{X} в момент времени t .

Здесь $d\Gamma_N = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} d\mathbf{X}$ – безразмерный элемент фазового пространства в

современной записи; \hbar – постоянная Планка (см. Зубарев и др., 2002). Условие нормировки для функции распределения имеет вид $\int f(\mathbf{X}, a)d\Gamma = 1$. Если

система может обмениваться также и частицами с окружающей средой, то соответствующий статистический ансамбль должен включать системы с различными числами частиц. В этом случае число частиц N в приведённых соотношениях следует считать новой дискретной переменной и условие нормировки должно быть записано в виде $\sum_N \int f(\mathbf{X}, a)d\Gamma_N = 1$. С помощью

функции f могут быть вычислены любые макроскопические (наблюдаемые) параметры статистической системы⁴⁾. Пусть $\mathcal{F}(\mathbf{X}, a)$ – какая-либо характеризующая систему микроскопическая динамическая переменная, среди которых может быть и энергия $H(\mathbf{X}, a)$. Далее угловыми скобками $\langle \dots \rangle$ будем обозначать математическое ожидание; тогда средневзвешенное среднее величины $\mathcal{F}(\mathbf{X}, a)$ равно: $\langle \mathcal{F} \rangle = \int \mathcal{F}(\mathbf{X}, a) f(\mathbf{X}, a) d\Gamma$.

Энтропия Гиббса–Шеннона. В статистической теории открытых динамических систем только энтропия обладает совокупностью свойств, которые позволяют использовать её в качестве количественной *меры статистической неопределённости* в микросостояниях системы (Климонтovich, 1990; Glensdorf., Prigozhin, 1973; Klimantovich, 1995; Зубарев и др., 2002; Зарипов, 2010). Рассматривая произвольное состояние статистической системы, введём *микроскопическую энтропию* $s(f) = -k \ln f(\mathbf{X}, a)$, которая является мерой неопределён-

⁴⁾ В статистической механике предполагается, что средние по статистическому ансамблю совпадают с наблюдаемыми значениями физических величин, которые на самом деле являются средними по времени для исходной системы (эргодическая гипотеза).

ности состояния X . Здесь k – постоянная Больцмана. Среднее значение микроскопической энтропии $s(f)$ по объёму фазовой области

$$S(f) \equiv \langle s \rangle = -k \int f(X, a) \ln f(X, a) d\Gamma \quad (1)$$

определяет так называемую глобальную *информационную энтропию Гиббса–Шеннона*, которая является функционалом от функции распределения $f(X, a)$. Информационную энтропию Гиббса–Шеннона $S(f)$, являющуюся математическим ожиданием неопределённости в состояниях физической системы, обычно интерпретируют как меру неупорядоченности системы (*статистического хаоса*) и вместе с тем как меру структурной организованности системы (или как *меру недостатка информации* о действительной структуре системы).

Экстремум энтропии и равновесные состояния. Равновесное состояние динамической системы характеризуется распределением $f(X, a)$, которое не меняется с течением времени. Оно может быть найдено, в частности, путём нахождения экстремума информационной энтропии (1) при сохранении нормировки $\int f(X, a) d\Gamma = 1$ распределения $f(X, a)$ и при дополнительном условии, что энергия системы и некоторые другие случайные величины $\mathcal{F}_i(X, a)$ имеют заданные средние значения⁵

$$E \equiv \langle H \rangle = \int H f d\Gamma, \quad F_i \equiv \langle \mathcal{F}_i \rangle = \int \mathcal{F}_i f d\Gamma, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2)$$

Для нахождения распределения в условиях равновесия вычислим безусловный экстремум лагранжиана (удлинённой энтропии) (см., например, Зубарев, 1971)

$$\mathcal{L} = S(f) - k\tau \left\{ \int f d\Gamma - 1 \right\} - \lambda_0 \left\{ \int H f d\Gamma - E \right\} - \sum_{i=1}^n \lambda_i \left\{ \int \mathcal{F}_i f d\Gamma - F_i \right\}, \quad (3)$$

где неизвестные множители Лагранжа λ_0 и λ_j должны быть (затем) найдены из условий (2), а множитель τ определяется из условия нормировки. Для равновесной функции распределения f^{eq} вариация $\delta\mathcal{L}$ должна быть равна нулю. Непосредственные вычисления дают следующее распределение, зависящее от внешних параметров a , характеризующих воздействие на равновесное состояние

⁵) Следуя Джейнсу (Jaynes, 1963), будем считать понятия теории информации первичными и использовать их в статистической механике. Тогда, рассматривая статистическую механику как теорию информации, можно получить все распределения Гиббса из условия максимума информационной энтропии (см. Зубарев и др., 2002).

$$f^{eq}(\mathbf{X}, \beta, \lambda_i, a) = Z^{-1} \exp \left[-k^{-1} \left\{ \beta H(\mathbf{X}, a) + \sum_i^n \lambda_i \mathcal{F}_i(\mathbf{X}, a) \right\} \right], \quad (4)$$

где $\lambda_0 \equiv \beta = 1/T$ – обратная температура; $\lambda_i = \{\lambda_1, \dots, \lambda_n\}$ – интенсивные термодинамические переменные, сопряжённые с обобщёнными силами $F_i \equiv \langle \mathcal{F}_i \rangle$. Для статистического интеграла Z , определяемого из условия нормировки, имеем:

$$Z(\beta, \lambda_i, a) = \sum_N \int \exp \left\{ -k^{-1} \left[\beta H(\mathbf{X}, a) + \sum_i^n \lambda_i \mathcal{F}_i(\mathbf{X}, a) \right] \right\} d\mathbf{\Gamma}_N. \quad (5)$$

Эта величина определяет термодинамические свойства системы (в состоянии равновесия) с заданными экстенсивными термодинамическими переменными $F_i \equiv \langle \mathcal{F}_i \rangle$ в зависимости от β , λ_i и внешних параметров a .

Из формулы (4) следует, что равновесное значение энтропии Гиббса–Шеннона имеет вид

$$S^{eq} = -k \int f^{eq} \ln f^{eq} d\mathbf{\Gamma} = \beta E + \sum_{i=1}^n \lambda_i \langle \mathcal{F}_i \rangle + \Phi. \quad (6)$$

Здесь $\Phi(\beta, \lambda_i, a) \equiv k \ln Z$ – термодинамическая функция Массье–Планка, с помощью которой распределение (4) записывается в виде

$$f^{eq} = \exp \left[-k^{-1} \left\{ \Phi + \sum_{i=0}^n \lambda_i \mathcal{F}_i(\mathbf{X}, a) \right\} \right].$$

Нетрудно показать, что функция распределения (4) соответствует максимуму функционала (1) (см. ниже). Функция Массье–Планка играет роль термодинамического потенциала для флуктуаций в переменных β, λ_i , поскольку $E = -\partial\Phi / \partial\beta$ и $F_i = -\partial\Phi / \partial\lambda_i$. С учётом этих соотношений находим

$$S^{eq} = \Phi - \beta \frac{\partial\Phi}{\partial\beta} - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i}, \quad dS^{eq} = \beta dE + \sum_{i=1}^n \lambda_i dF_i, \quad \beta = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \lambda_i = \frac{\partial S}{\partial F_i}. \quad (7)$$

Из термодинамики известно, что энтропия должна удовлетворять фундаментальному тождеству Гиббса (см., например, Prigogine, Defay, 1954)

$$dS = \frac{1}{T} \left(dE + pdV - \sum_{\alpha=1}^K \mu_\alpha dN_\alpha \right), \quad (8)$$

включающим в себя первый и второй законы термодинамики равновесных систем с переменным числом частиц разного сорта. Если сопоставить соотношения (7) и (8), то можно отождествить введённые средневзвешенные значения экстенсивных параметров системы $\langle \mathcal{F}_i \rangle$ и соответствующие им интенсивные термодинамические переменные $\{\lambda_i\}$ с соответствующими термодинамическими параметрами:

$$\{\langle \mathcal{F}_i \rangle\} \equiv \{V, N_1, \dots, N_K\}, \quad \{\lambda_i\} \equiv \left\{ \frac{p}{T}, -\frac{\mu_1}{T}, \dots, -\frac{\mu_K}{T} \right\}. \quad \lambda_0 \equiv \beta = 1/T.$$

Здесь μ_α , N_α – соответственно химический потенциал (на одну частицу) и число частиц α -го сорта ($\alpha = 1, 2, \dots, K$); p – давление системы; $i = 1 + \alpha$, $n = 1 + K$.

Таким образом, из формулы (4) следует, что равновесное распределение открытой системы может задаваться распределениями:

– каноническим распределением Гиббса

$$f^{eq} = Z^{-1} \exp[-k^{-1}\beta H],$$

– большим каноническим распределением Гиббса

$$f_N^{eq} = Z^{-1} \exp\left[-k^{-1}\left\{\beta H + \beta \sum_{\alpha}^K \mu_{\alpha} N_{\alpha}\right\}\right],$$

– изобарически-изотермическим распределением

$$f_V^{eq} = Z^{-1} \exp\left\{-k^{-1}[\beta H + \beta p V]\right\}$$

и некоторыми другими распределениями для различных условий контакта с окружающей средой. Первое распределение характеризует незамкнутую систему в контакте с термостатом при обмене энергией, второе – энергией и частицами (при заданном объёме). Для третьего распределения давление и числа частиц разного сорта считаются постоянными, а объём переменным.

3. Физическая информация различия Кульбака–Лейблера в статистической теории

Наряду с энтропией к наиболее существенным статистическим характеристикам сложной динамической системы относится информация различия Кульбака–Лейблера, (Kullback, Leibler, 1951), которая, являясь функционалом, определяет меру статистической упорядоченности в микросостояниях системы с распределением $f(\mathbf{X}, a)$ относительно состояния с распределением $f'(\mathbf{X}, a)$. Предположим, что система переходит от состояния $f(\mathbf{X}, a)$ к состоянию $f'(\mathbf{X}, a)$ и статистические наблюдения ведутся относительно состояния $f(\mathbf{X}, a)$. В теории информации подобный переход по определению характеризуется *микроскопической информацией различия*, представленной в виде разности микроскопических энтропий $i(f:f') = -[s(f) - s(f')] = k \ln[f(\mathbf{X}, a) / f'(\mathbf{X}, a)]$. Среднее значение по объёму фазовой области определяет так называемую *различающую информацию Кульбака* или просто *информацию различия* (Кульбак, 1967)

$$I(f:f') = k \int f \ln(f / f') d\Gamma, \quad \int f(\mathbf{X}, a) d\Gamma = \int f'(\mathbf{X}, a) d\Gamma = 1, \quad (9)$$

которая характеризует меру статистической упорядоченности в состояниях системы с распределением $0 < f(\mathbf{X}, a) < \infty$ относительно состояния с $0 < f'(\mathbf{X}, a) < \infty$.

Наиболее важные свойства функционала (9) подробно рассмотрены в основополагающих работах Кульбака (Kullback, Leibler, 1951; Кульбак, 1967), а также в работах (Зарипов, 2002, 2010). Здесь мы остановимся лишь на свойстве выпуклости $I(f : f') \geq 0$, которое делает содержание экстремальных свойств энтропии и различающей информации более наглядными.

Знакоопределённость информации различия Кульбака. Теорема Гиббса
Для произвольных распределений f и f' имеем:

$$I(f : f') = k \int f(\mathbf{X}, a) \ln \left[\frac{f(\mathbf{X}, a)}{f'(\mathbf{X}, a)} \right] d\Gamma \geq 0, \quad (10)$$

т.е. информация различия является знакоопределённым функционалом, который достигает своего минимального значения $I_{\min} = 0$ при равенстве $f = f'$.

Выражение (10) есть следствие очевидного неравенства $\ln(f / f') \geq 1 - (f' / f)$ (здесь $f > 0, f' > 0$), в справедливости которого легко убедиться, заметив, что функция $\ln x - 1 + 1/x$ положительна и равна нулю лишь при $x = 1$, а затем, положив $x \equiv f / f'$. При умножении этого неравенства на f и интегрировании результата по всему фазовому пространству, можно получить неравенство:

$$\int f \ln(f / f') d\Gamma \geq \int f \{1 - (f' / f)\} d\Gamma = 0,$$

что и требовалось доказать.

Заметим, что из неравенства (10) следует *принцип максимума энтропии Гиббса–Шеннона* в равновесном состоянии, согласно которому максимальная информационная энтропия означает низшую степень организованности и, соответственно, наибольшую неупорядоченность, которые возможны при заданных условиях. Действительно, если ввести энтропию равновесного состояния, $S^{eq}(T, a) = -k \int f^{eq}(\mathbf{X}, a, T) \ln [f^{eq}(\mathbf{X}, a, T)] d\Gamma$, описываемого каноническим

распределением Гиббса, и энтропию произвольного неравновесного состояния $S(t) = -k \int f(\mathbf{X}, t) \ln [f(\mathbf{X}, t)] d\Gamma$, которое может зависеть от времени (текущее

время в данном случае играет роль управляющего параметра), то из неравенства (10) следует

$$I(f : f^{eq}) = -(S(t) - S^{eq}) = k \int f(\mathbf{X}, t) \ln \left[\frac{f(\mathbf{X}, t)}{f^{eq}(\mathbf{X}, a, T)} \right] d\Gamma \geq 0 \quad (11)$$

(здесь знак равенства имеет место в случае совпадения обеих распределений). Отсюда следует теорема Гиббса о максимуме энтропии равновесного состояния $S^{eq} \geq S$. При этом важно подчеркнуть, что неравенство (11) справедливо лишь при условии постоянства средней энергии системы $E^{eq} \equiv \int H(X) f^{eq}(X, a, T) d\Gamma = E \equiv \int H(X) f(X, t) d\Gamma$. Таким образом, энтропия максимальна для равновесного состояния (другими словами, равновесное состояние является наиболее хаотичным по сравнению с произвольным неравновесным состоянием) только в случае постоянства средней энергии (Климонтович, 1990, 1995).

Негэнтропийный принцип информации Бриллюэна. Пусть средние значения случайной микроскопической энтропии $s(f')$ для распределений f и f' одинаковы. Тогда, с учётом (1), (9) справедливо следующее неравенство для различающей информации (Зарипов, 2010)

$$\begin{aligned} I(f : f') &= k \int f \ln \left(\frac{f}{f'} \right) d\Gamma = -S(f) + \int f s(f') d\Gamma = \\ &= -S(f) + \int f' s(f') d\Gamma = -S(f) + S(f') \geq 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Из (12) следует соотношение $I(f : f') = S(f') - S(f)$, или

$$S(f) = S(f') - I(f : f'), \quad (13)$$

где информация различия представлена в виде отрицательного вклада в энтропию и потому называется *негэнтропией Шредингера*⁶⁾ (Shredenger, 1947). В общем случае выполняется *негэнтропийный принцип* Бриллюэна (Brillyuen, 1960, 1966) $I(f : f') + S(f) - S(f') \geq 0$, где знак неравенства соответствует необратимым процессам, происходящим в рассматриваемой системе. Из (13) следует, что переход системы с энтропией $S(f)$ в состояние с большей энтропией происходит совместно с потерей информации различия $I(f : f')$ о структуре системы. Аналогично, переход от состояния $S(f')$ к состоянию с меньшей величиной $S(f)$ энтропии сопровождается увеличением информации различия. Таким образом, только увеличение различающей информации указывает на наличие процесса самоорганизации в открытой системе. Важно иметь в виду, что такие выводы правомерны только для тех физических систем, когда за начало отсчёта степени их хаотичности можно принять состояние теплового равновесия (Климантович, 1990). Итак, при переходах системы между состояниями происходит взаимное изменение мер беспорядка и порядка.

⁶⁾ Заметим, что негэнтропия всегда проявляет тенденцию к убыванию.

4. Фундаментальное соотношение термодинамики физических информационных процессов

Минимальная работа, производимая внешним окружением над системой. Физическая различающаяся информация наряду с другими термодинамическими характеристиками адекватно описывает необратимые явления. Покажем, что существует связь информации различия Кульбака с минимальной работой, совершаемой внешним окружением над открытой термодинамической системой.

Найдём минимальную работу, совершаемую внешней средой над системой, находящейся в неравновесном контакте с окружением. Далее будем считать рассматриваемую открытую систему (далее просто «систему»), частью большой замкнутой системы (система + окружение). Будем также полагать, что система находится в квазиравновесном состоянии (когда внешние параметры изменяются бесконечно медленно) при температуре T и давлении p , а в окружающей среде отсутствуют необратимые явления и её температуру T_0 , давление p_0 можно считать постоянными. При этом изменение термодинамических величин в окружении удовлетворяют термодинамическому закону $T_0\Delta S_0 = \Delta E_0 - p_0\Delta V_0$. При спонтанном переходе замкнутой системы к полному равновесию температура T и давление p системы сравниваются с величинами T_0 и p_0 (т.е. величины T_0 и p_0 являются, очевидно, температурой и давлением системы в состоянии равновесия). Тогда работа R , совершаемая окружением над системой, затрачивается на изменение полной энергии замкнутой системы, $R = \Delta E + \Delta E_0 = \Delta E + p_0\Delta V_0 + T_0\Delta S_0$. Используя условие сохранения объёма системы и внешнего окружения $\Delta(V_0 + V) = 0$ и закон возрастания энтропии $\Delta S_0 + \Delta S \geq 0$ большой замкнутой системы в итоге получим (Ландау, Лифшиц, 1964)

$$R \geq -T_0\Delta S + \Delta E + p_0\Delta V. \quad (14)$$

где знак равенства соответствует обратимым явлениям в рассматриваемой системе, а направление процесса при необратимых явлениях в ней указывается знаком неравенства. Согласно неравенству (14), величина минимальной работы, совершаемая окружающей средой над системой, определяется формулой

$$R^{min} = \Delta(E - T_0S + p_0V) = -T_0(S - S_0) + (E - E_0) + p_0(V - V_0) \quad (15)$$

(T_0 и p_0 , как постоянные величины, могут быть внесены под знак Δ), т.е. эта минимальная работа R^{min} равна изменению величины $\tilde{\Phi} \equiv E - T_0S + p_0V$: ($R^{min} = \Delta\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi} - \tilde{\Phi}_0$, где $\Phi_0 = E_0 - T_0S_0 + p_0V_0$ есть равновесный термодинамический потенциал Гиббса). Заметим, что величина $\tilde{\Phi}$ является *неравновесным термодинамическим потенциалом Максвелла–Гуи*. Именно потенциал $\tilde{\Phi}$ был

широко использован Ландау и Лифшицем (1964) для вывода условий устойчивости открытой системы, подверженной воздействию внешнего окружения.

Если в течение процесса система находится в каждый данный момент в равновесном состоянии (но, конечно, не в равновесии со средой), то формулу (15) можно написать в другом дифференциальном виде

$$\delta R^{\min} \geq \delta \tilde{\Phi} = -T_0 \delta S + \delta E + p_0 \delta V, \quad (15^*)$$

где изменение работы δR есть функция процесса, а не состояния. Знак равенства соответствует обратимым явлениям в рассматриваемой системе, а направление процесса при необратимых явлениях в ней указывается знаком неравенства. При всяком малом отклонении от равновесия изменение величины $\tilde{\Phi}$ должно быть положительным, т.е. $\delta R^{\min} \geq -T_0 \delta S + \delta E + p_0 \delta V > 0$.

Фундаментальное неравенство термодинамики информационных процессов для пространственно однородных систем. Физическая информация различия Кульбака позволяет дать статистическую интерпретацию минимальной работы (15) (см. Зарипов, 2010). Рассмотрим сначала спонтанный переход открытой системы от произвольного состояния с распределением $f(\mathbf{X})$ к состоянию с распределением Гиббса для изобарически-изотермического ансамбля $f_0(\mathbf{X}) = [Q(T_0, p_0)]^{-1} \exp\left\{-\frac{H(\mathbf{X}) + p_0 V}{kT_0}\right\}$, которое соответствует полному равновесному контакту открытой системы с окружающей средой, имеющей давление p_0 и температуру T_0 .

Этот переход характеризуется информацией различия Кульбака

$$I \equiv I(f: f_0) = k \int f \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) d\Gamma \equiv -(S - S_0) + \frac{E - E_0}{T_0} + \frac{p_0(V - V_0)}{T_0}, \quad (16)$$

где $S_0 = -k \int f_0 \ln f_0 d\Gamma$, $E_0 = \int H f_0 d\Gamma$ – соответственно равновесные энтропия S_0 и энергия E_0 , а для величин S и E в (16) распределение $f_0(\mathbf{X})$ в этих формулах заменяется на $f(\mathbf{X})$. Из (15) и (16) следует, что выражение для различающей информации связано со значением минимальной работы для обратимых процессов системы равенством $I(f: f_0) = R^{\min}/T_0$, причём для бесконечно малых изменений имеем: $\delta I = \delta R^{\min}/T_0$. Из (16) следует *фундаментальное соотношение термодинамики информационных физических процессов для пространственно однородных сред*

$$dI = -dS + \frac{1}{T_0} dE + \frac{p_0}{T_0} dV, \quad (17)$$

описывающее бесконечно малые изменения известных термодинамических величин и физической различающейся информации в открытых системах с постоянным числом частиц, находящихся в контакте с окружающей средой, имеющей давление p_0 и температуру T_0 . Для необратимых информационных физических процессов, согласно (15*), имеем $\delta I \leq \delta R/T_0$ и в равенство (17), добавляется знак неравенства (Brillouen, 1960, 1966). Таким образом, *основное дифференциальное неравенство для описания изменения известных термодинамических величин и физической информации различия в незамкнутых системах* имеет вид:

$$dI \geq -dS + \frac{1}{T_0} dE + \frac{p_0}{T_0} dV. \quad (17^*)$$

Отсюда для замкнутой системы, когда не происходит изменения энергии и объёма ($dE = dV = 0$), имеем неравенство $dI + dS \geq 0$, которое является точным отражением фундаментального негэнтропийного принципа Бриллюэна, обобщающего принцип Карно–Клаузиуса о возрастании энтропии для замкнутых систем $dS \geq 0$. При отсутствии изменения работы ($\delta R = 0$) имеет место общий принцип уменьшения информации различия $dI \leq 0$; выполнение этого неравенства является необходимым условием устойчивости полного равновесия системы. Из неравенства $dI + dS \geq 0$ также следует, что при необратимых процессах увеличение энтропии системы $dS \geq -dI$ больше, чем уменьшение информации различия Кульбака. В этом случае самопроизвольные спонтанные переходы приведут, в конечном счёте, к полному равновесному состоянию замкнутой неравновесной системы.

Распространим теперь неравенство (17*) на случай спонтанного перехода между произвольным квазиравновесным состоянием открытой системы с переменным числом частиц к равновесному состоянию внешнего окружения с большим каноническим распределением Гиббса

$$f(\mathbf{X}, a) = Q^{-1} \exp \left\{ -k^{-1} \left[\beta_0 H(\mathbf{X}) + \sum_{i=1}^n \lambda_{i0} \mathcal{F}_i(\mathbf{X}) \right] \right\},$$

где β_0 и λ_{i0} есть интенсивные переменные, характеризующие окружение. Тогда физическая информация различия запишется так

$$\begin{aligned} I = I(f : f_0) &= k \int f \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) d\Gamma \geq -(S - S_0) + \frac{E - E_0}{T_0} + \sum_i^n \lambda_{i0} [\langle \mathcal{F}_i \rangle - \langle \mathcal{F}_i \rangle_0] = \\ &= -(S - S_0) + \frac{E - E_0}{T_0} + \frac{p_0(V - V_0)}{T_0} - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\mu_{\alpha 0}}{T_0} [N_{\alpha} - N_{\alpha 0}] \end{aligned} \quad (18)$$

Отсюда обобщение дифференциального неравенства (17*) на случай необратимых бесконечно малых изменений термодинамических величин и физической

различающейся информации в открытой системе с переменным числом частиц, находящихся в контакте с окружением (имеющим давление p_0 и температуру T_0), принимает, согласно (18), следующий вид:

$$\begin{aligned} dI &\geq -dS + \beta_0 dE + \sum_{i=1}^n \lambda_{0i} d\langle \mathcal{F}_i \rangle = \\ &= -dS + T_0^{-1} dE + (p_0 T_0^{-1}) dV - \sum_{\alpha=1}^K (\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}) dN_{\alpha}. \end{aligned} \quad (19)$$

Знак равенства соответствует обратимым процессам, а знак неравенства – характеризует необратимые явления при переходах. Неравенство (19) является исходным для определения условий устойчивости макроскопических открытых систем.

Если открытая неравновесная система находится в состоянии термодинамического равновесия, для которого справедливо основное термодинамическое тождество $TdS = dE + pdV - \sum_{\alpha=1}^K \mu_{\alpha} dN_{\alpha}$, то неравенство

$$dI \geq \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) dE + \left(\frac{p_0}{T_0} - \frac{p}{T} \right) dV - \sum_{\alpha=1}^K \left(\frac{\mu_{\alpha 0}}{T_0} - \frac{\mu_{\alpha}}{T} \right) dN_{\alpha} \quad (19^*)$$

описывает переходы при контакте рассматриваемой частично равновесной системы с равновесным внешним окружением, в котором интенсивные параметры, такие как температура T_0 , давление p_0 и химические потенциалы $\mu_{\alpha 0}$, не изменяются сколько-нибудь заметно, т.е. их можно считать постоянными.

Фундаментальное соотношение термодинамики информационных процессов для пространственно неоднородных систем. Наконец, можно перенести фундаментальный метод равновесных статистических ансамблей Гиббса и теоретико-информационное описание переходов между равновесными состояниями в открытых пространственно однородных системах на неравновесные статистические ансамбли, описывающие необратимую эволюцию макроскопических систем, и, тем самым, распространить соотношение (19) на случай неоднородных сплошных сред, который соответствует, в частности, гидродинамическому приближению в кинетической теории многокомпонентных реагирующих газов.

Следует отметить, что существует большое число различных статистических подходов к описанию неравновесных процессов в рамках единого метода статистических ансамблей при использовании понятия неравновесной энтропии. В частности, такой подход, известный теперь как *метод неравновесного статистического оператора*, был развит Д.Н. Зубаревым в монографиях (Зубарев, 1971; 2002). Суть этого подхода заключается в описании неравновесных процессов с помощью «крупноструктурных» функций распределения $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$, усреднённых по малым фазовым ячейкам или по малым промежуткам времени

Δt . Для кинетической стадии неравновесных процессов Δt выбирается таким, что выполняется неравенство $\tau_0 \ll \Delta t \ll \tau_r$, где τ_0 – время столкновения частиц, τ_r – время релаксации, в течение которого устанавливается локальное равновесие в макроскопически малых объёмах, содержащих, однако, большое число частиц. На кинетической шкале времени детали отдельных столкновений становятся несущественными и состояние газа можно описать одночастичной функцией распределения $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$, которую можно определить как среднее значение

$$f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \int d\Gamma_N f(\mathbf{X}, t) N_1(\mathbf{x}, \mathbf{p})$$
 динамической переменной

$N_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \equiv N_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}; \mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)$, представляющей со-

бой плотность в фазовом пространстве одной частицы. Наконец, на гидродинамической стадии эволюции системы, т.е. для масштабов времени таких, что $\tau_r \ll \Delta t \ll \tau_{eq}$ (здесь τ_{eq} – время установления полного теплового равновесия в системе), описание состояния системы ещё более упрощается, поскольку в макроскопически малых объёмах устанавливается локальное равновесие. Для описания гидродинамической стадии эволюции достаточно набора макроскопических величин (таких как локальные энтропия, энергия, информация различия, концентрация частиц и т.п.), с помощью которых осуществляется сокращённое (огрублённое) описание эволюции системы. Сделаем для этого ключевое предположение, считая, что в случае локального равновесия системы, информация различия Кульбака на единицу массы зависит от локальных (неоднородных) параметров состояния так же, как полная информация различия I зависит от глобальных экстенсивных величин $S, E, \langle \mathcal{F}_k \rangle$.

Для модификации неравенства (19) с целью использования его для неравновесных информационных физических процессов в сплошных средах, разобьём исходную систему на достаточно малые, но макроскопические области. Рассмотрим теперь переход между состоянием окружающей среды⁷, описываемым квазиравновесным статистическим распределением (см. Mori, 1958; Зубарев, 1971)

$$f_{10}(\mathbf{p}) = Z^{-1} \exp \left[-k^{-1} \int \left\{ \sum_{i=0}^n \lambda_{i0}(\mathbf{x}) \mathcal{F}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \right\} d\mathbf{x} \right], \quad \left(\int f_{10}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\Gamma = 1 \right)$$

и локально-равновесным состоянием рассматриваемой системы с распределением

$$f_1(\mathbf{x}, t) = Z^{-1} \exp \left[-k^{-1} \int \left\{ \sum_{i=0}^n \lambda_i(\mathbf{x}, t) \mathcal{F}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \right\} d\mathbf{x} \right], \quad \left(\int f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d\Gamma = 1 \right),$$

в котором средние значения экстенсивных параметров системы $E(\mathbf{x}, t)$ и

⁷⁾ Приведенное здесь локально-равновесное распределение получено с помощью нестрогих интуитивных соображений в монографии (Mori, 1958; Зубарев, 1971)

$\{F_i(\mathbf{x}, t)\}$, а также соответствующие им интенсивные термодинамические переменные $T(\mathbf{x}, t) = \beta^{-1}(\mathbf{x}, t)$ и $\{\lambda_i(\mathbf{x}, t)\}$ совпадают с истинными значениями макроскопически наблюдаемых параметров

Отправной величиной является функционал физической информации различия

$$I(f_1 : f_{10}) = k \int f_1 \ln(f_1 / f_{10}) d\Gamma \geq - (S(\mathbf{x}, t) - S_0) + \int \sum_{i=0}^n \lambda_{i0}(\mathbf{x}) [\langle \mathcal{F}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \rangle - \langle \mathcal{F}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \rangle_0] d\mathbf{x}, \quad (20)$$

где для энтропий и средних значений величин $\mathcal{F}_i(\mathbf{x})$ справедливы выражения

$$S(\mathbf{x}, t) = -k \int f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, a, t) \ln[f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, a, t)] d\Gamma,$$

$$S_0 = -k \int f_{10}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, a) \ln[f_{10}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, a)] d\Gamma,$$

$$\langle \mathcal{F}_i(\mathbf{x}, t) \rangle = \int \mathcal{F}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d\Gamma, \quad \langle \mathcal{F}_i(\mathbf{x}) \rangle_0 = \int \mathcal{F}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}) f_{10}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, a) d\Gamma.$$

Рассматривая далее бесконечно малые изменения функционала получим, в силу произвольности объёма V , следующее неравенство для вариаций

$$\delta I(\mathbf{x}) \geq -\delta s(\mathbf{x}) + \sum_{i=0}^n \lambda_{i0}(\mathbf{x}) \delta \langle \mathcal{F}_i(\mathbf{x}) \rangle,$$

которое, при дифференцировании по времени, приводит к *фундаментальному неравенству термодинамики информационных процессов для пространственно неоднородных систем*

$$\begin{aligned} \frac{\partial I(\mathbf{x}, t)}{\partial t} &\geq -\frac{\partial s(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \sum_{i=0}^n \lambda_{i0} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{F}_i(\mathbf{x}) \rangle \equiv \\ &\equiv -\frac{\partial s(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \left(\frac{1}{T_0} \right) \frac{\partial e(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \left(\frac{p_0}{T_0} \right) \frac{\partial v(\mathbf{x}, t)}{\partial t} - \sum_{\alpha=1}^K \left(\frac{\mu_{\alpha 0}}{T_0} \right) \frac{\partial z_{\alpha}(\mathbf{x}, t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь введены удельные величины, рассчитанные на единицу массы системы, а именно $I(\mathbf{x}, t)$ – физическая информация различия Кульбака, отнесённая к единице массы системы; $s(\mathbf{x}, t)$ – удельная энтропия; $e(\mathbf{x}, t)$ – удельная энергия в движущейся системе координат; $v(\mathbf{x}, t)$ – удельный объём (или плотность $\rho(\mathbf{x}, t) \equiv 1/v$); $n_{\alpha}(\mathbf{x}, t)$ – числовая плотность α -компоненты в единице объёма; $z_{\alpha}(\mathbf{x}, t) \equiv n_{\alpha}/\rho$ – числовая плотность α -компоненты в единице массы смеси.

5. Стационарные информационно-физические состояния и переходы в открытых континуальных системах

Рассмотрим стационарные неравновесные (необратимые) переходы в открытых системах, находящихся в неравновесном контакте с внешней средой, постоянно обменивающиеся с ней потоками информации, энергии, вещества и т.п. Устойчивые стационарные состояния системы могут быть как равновесными (обратимыми), так и неравновесными (необратимыми) в зависимости от граничных условий, совместимых с внешними воздействиями. Неравновесный ансамбль может возникнуть, например, если на равновесный ансамбль (описываемый одним из распределений Гиббса) начинают влиять некоторые внешние возмущения (управляющие параметры), приводящие к изменению характеристик системы, задание которых и определяет ансамбль (таких, как объём, число частиц, химический потенциал и т.п.). Для открытой континуальной системы изменение любой экстенсивной величины $Y(t)$ за время dt может быть представлено в виде суммы двух вкладов: вклада $d_e Y$, обусловленного окружением, и вклада $d_i Y$, связанного с неравновесными процессами внутри системы, т.е. $dY = d_e Y + d_i Y$; член $d_i Y$ можно выразить через скорости необратимых процессов и соответствующие термодинамические силы. Применительно к плотности энтропии $s(\mathbf{x}, t)$ и плотности информации различия $I(\mathbf{x}, t)$ сложной системы это выражение принимает вид:

$$ds / dt = d_e s / dt + d_i s / dt \equiv -\rho^{-1} \nabla \cdot \mathbf{J}_{(s)} + \rho^{-1} \sigma[s];$$

$$dI / dt = d_e I / dt + d_i I / dt \equiv -\rho^{-1} \nabla \cdot \mathbf{J}_{(I)} + \rho^{-1} \sigma[I],$$

отсюда

$$\frac{dI(\mathbf{x}, t)}{dt} + \frac{ds(\mathbf{x}, t)}{dt} = \left(\frac{d_i I(\mathbf{x}, t)}{dt} + \frac{d_i s(\mathbf{x}, t)}{dt} \right) + \left(\frac{d_e I(\mathbf{x}, t)}{dt} + \frac{d_e s(\mathbf{x}, t)}{dt} \right). \quad (22)$$

Здесь первые два члена $\rho^{-1} \{ \sigma[s] + \sigma[I] \}$ есть производства величин $I(\mathbf{x}, t)$ и $s(\mathbf{x}, t)$, связанные с необратимыми явлениями внутри системы, а два других связаны с влиянием внешней среды. Вклады в информацию различия величины $d_e I / dt$ и в энтропию величины $d_e s / dt$ могут быть произвольного знака и зависят от характера изменения параметров внешней среды и системы, т.е. потоки информации различия $\mathbf{J}_{(I)}$ и энтропии $\mathbf{J}_{(s)}$ между системой и средой могут иметь различные значения и направления. Однако явления внутри системы накладывают на суммарное производство информации различия и энтропии строго определённый знак (см. Zaripov, 2002)

$$d_i I / dt + d_i s / dt = \rho^{-1} \{ \sigma[I] + \sigma[s] \} \geq 0, \quad (23)$$

причём неравенство справедливо для необратимых процессов, а равенство – для обратимых процессов. Если суммарное производство величин $I(\mathbf{x}, t)$ и $s(\mathbf{x}, t)$ превосходит суммарный поток информации различия $\mathbf{J}_{(I)}$ и энтропии $\mathbf{J}_{(s)}$, $\sigma[I] + \sigma[s] > |\nabla \cdot \mathbf{J}_{(s)} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{(I)}| > 0$, то, согласно (22), получим неравенство $dI/dt + ds/dt > 0$, которое означает, что в результате взаимодействия системы с окружением её эволюция направлена в сторону полного термодинамического равновесия. Заметим, что процессы дезорганизации системы характеризуются неравенствами $\sigma[s] > 0$, $\sigma[I] < 0$, которые означают возрастание беспорядка и уменьшение порядка при необратимых переходах системы. Тогда, согласно (23), имеем некомпенсированное увеличение энтропии $d_i s/dt > -d_i I/dt$, что в итоге и приводит к полной хаотизации системы. Если $\sigma[I] + \sigma[s] = (\nabla \cdot \mathbf{J}_{(s)} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{(I)})$, то имеет место равенство $dI/dt + ds/dt = 0$, которое означает, что система находится в стационарном состоянии, при котором система, находясь в неравновесном контакте с внешней средой, постоянно обменивается с ней потоками энергии, вещества и т.п. Наконец, в случае если суммарные потоки энтропии и информации превосходят суммарное их производство $0 < \sigma[I] + \sigma[s] < |\nabla \cdot \mathbf{J}_{(s)} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{(I)}|$, то, согласно (22), получим неравенство $dI/dt + ds/dt < 0$, из которого следует, что эволюция системы направлена в сторону её упорядоченности, т.е. появляется возможность образования устойчивых когерентных пространственно-временных структур.

6. Баланс энтропии и информации различия при необратимых процессах во вращающихся реагирующих средах

Если возмущающие рассматриваемую открытую систему факторы связаны с воздействием внешних полей (интенсивных переменных), характеризующих окружение, то они непосредственно влияют на информацию различия Кульбака, изменение которой определяет необратимые информационно-термодинамические процессы в системе. В качестве примера развитого выше подхода к описанию реакции системы на подобное воздействие окружения рассмотрим возможные необратимые переходы между макроскопическими состояниями (вдали от термодинамического равновесия) *вращающейся химически активной континуальной среды*, находящейся в неравновесном контакте с окружением и обменивающейся с ней как энергией, веществом и т.п., так и информацией. Исходным для такого анализа является фундаментальное неравенство (21) термодинамики информационных процессов для пространственно неоднородных открытых систем.

Дифференциальные уравнения баланса. Предположим, что рассматриваемая равномерно вращающаяся открытая система состоит из K компонентов α ($\alpha = 1, 2, \dots, K$), между которыми возможны r ($r \leq K - 1$) *независимых химических реакций* произвольного порядка. Далее для простоты ограничимся анализом системы без конвекции (например, системы заключённой в резервуар, когда полная производная du / dt от скорости центра масс $\mathbf{u} \equiv \rho^{-1} \sum_{\alpha=1}^K M_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}$ равна

нулю, и для которой пренебрежимо малы градиенты скорости, а следовательно, можно пренебречь вязкими явлениями). В такой системе, находящейся в *механическом стационарном состоянии*, могут происходить также седиментационные процессы, вызванные силой тяжести и действием центробежного поля, обусловленного вращением системы. Сила, действующая на единицу массы α -компоненты в системе, которая вращается с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}$ (циклическая частота вращения), задаётся формулой

$$\mathbf{F}_{\alpha} = M_{\alpha} \mathbf{g} + M_{\alpha} \omega^2 \mathbf{r} + 2M_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} \times \boldsymbol{\omega}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, K), \quad (24)$$

где $M_{\alpha} \mathbf{g}$, $M_{\alpha} \omega^2 \mathbf{r}$ – сила тяжести и центробежная сила (\mathbf{r} – расстояние от оси вращения), $2M_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} \times \boldsymbol{\omega}$ – кориолисова сила (обе силы рассчитаны на одну частицу сорта α).

Тогда для энтропии и информации различия континуальной системы имеем следующие балансовые уравнения

$$0 \leq \sigma[s] = \rho \partial s / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J}_{(s)}, \quad (25)$$

$$0 \geq \sigma[I] = \rho \partial I / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J}_{(I)}, \quad (26)$$

где $\mathbf{J}_{(s)}(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{J}_{(I)}(\mathbf{x}, t)$, $\sigma[s](\mathbf{x}, t)$, $\sigma[I](\mathbf{x}, t)$ – соответственно субстанциональные плотности потоков и локальные производства (за единицу времени в единице объёма) энтропии и информации различия.

Уравнения баланса многокомпонентной химически реагирующей смеси, записанные относительно удельной (на единицу массы континуальной среды) числовой плотности $z_{\alpha}(\mathbf{x}, t) \equiv n_{\alpha} / \rho$ α -компоненты, давления $p(\mathbf{x}, t)$ и удельной внутренней энергии $e(\mathbf{x}, t)$ имеют следующий вид (см., например, Marov, Kolesnichenko, 2014):

$$\sigma[\rho z_{\alpha}] \equiv \sum_{k=1}^r v_{\alpha k} \xi_k = \rho \partial z_{\alpha} / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \quad (27)$$

$$-\nabla p + \rho \sum_{\alpha=1}^K z_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha} = 0 \quad (28)$$

$$\sigma[\rho e] \equiv \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot \mathbf{F}_{\alpha} = \rho \partial e / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{q}. \quad (29)$$

Здесь $\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^K M_{\alpha} n_{\alpha}$ – массовая плотность системы; $n_{\alpha}(\mathbf{x}, t)$, M_{α} и $\mathbf{u}_{\alpha}(\mathbf{x}, t)$ – соответственно, числовая плотность (на единицу объёма смеси), молекулярная масса и гидродинамическая скорость частиц сорта α ; $\mathbf{J}_{\alpha}(\mathbf{x}, t) \equiv n_{\alpha}(\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u})$ – поток диффузии частиц сорта α ($\sum_{\alpha=1}^K M_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha} = 0$); $\sigma[\rho z_{\alpha}] \equiv \sum_{k=1}^r v_{\alpha k} \xi_k$ – «источниковый член», представляющий собой интенсивность производства частиц сорта α за счёт химических реакций; $\xi_k(\mathbf{x}, t)$ – скорость протекания k -ой химической реакции ($k=1, 2, \dots, r$); $v_{\alpha k}$ – истинные стехиометрические коэффициенты вещества сорта α в k -ой *независимой* химической реакции, которые положительны для продуктов реакции и отрицательны для реагентов; $p = knT$ – термодинамическое давление смеси; k – постоянная Больцмана; $n = \sum_{\alpha=1}^K n_{\alpha}$ – полная числовая плотность системы; $\mathbf{q}(\mathbf{x}, t)$ – тепловой поток; \mathbf{F}_{α} – внешняя сила, действующая на одну частицу сорта α .

Конкретные выражения для величин $\mathbf{J}_{(s)}$ и $\sigma[s]$ в уравнении (25) баланса энтропии имеют вид (де Гроот, Мазур, 1964):

$$\mathbf{J}_{(s)} \equiv \mathbf{q} T^{-1} - \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} (\mu_{\alpha} T^{-1}), \quad (30)$$

$$\sigma[s] = \mathbf{J}_q \cdot \nabla(T^{-1}) + \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot \left[-\nabla(\mu_{\alpha} T^{-1}) + h_{\alpha} \nabla(T^{-1}) + (T^{-1}) \mathbf{F}_{\alpha} \right] + T^{-1} \sum_{k=1}^r \mathcal{A}_k \xi_k, \quad (31)$$

где $\mathbf{J}_q \equiv \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^K h_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha}$ – приведённый поток тепла (здесь h_{α} – парциальная удельная энтальпия α -компоненты); $\mathcal{A}_k \equiv -\sum_{\alpha=1}^K \mu_{\alpha} v_{\alpha k}$, ($k=1, 2, \dots, r$) – химическое сродство k -ой реакции; μ_{α} – химический потенциал на одну частицу сорта α .

Таким образом, производство энтропии $\sigma_{(s)}$ в реагирующей газовой смеси определяется следующим набором термодинамических потоков \mathbf{J}_q , \mathbf{J}_{α}^p , ξ_s , и сопряжённых им термодинамических сил:

$$\mathbf{X}_q \equiv \nabla(T^{-1}), \quad \mathbf{X}_{\alpha} \equiv -\nabla(T^{-1} \mu_{\alpha}) + h_{\alpha} \nabla(T^{-1}) + T^{-1} \mathbf{F}_{\alpha},$$

$$\mathcal{A}_k^* \equiv T^{-1} \mathcal{A}_k = -T^{-1} \sum_{\beta=1}^K \mu_{\beta} \nu_{\beta k}. \quad (32)$$

С помощью этих величин производство энтропии $\sigma[s]$ в реагирующей газовой смеси может быть переписано в следующей билинейной форме

$$0 \leq \sigma[s] = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot \mathbf{X}_{\alpha} + \sum_{k=1}^r \mathcal{A}_k^* \xi_k, \quad (33)$$

отвечающей трём независимым источникам неравновесных процессов в реагирующей смеси, имеющих существенно различную физическую природу (скалярную и векторную). Билинейное выражение (33) для источника энтропии через потоки и термодинамические силы позволяет в случае линейной неравновесной термодинамики конкретизировать определяющие соотношения (в виде линейных соотношений Онзагера $J_i = \sum_k l_{ik} X_k$, где l_{ik} – феноменологические коэффициенты) для необратимых процессов переноса для рассматриваемого здесь многокомпонентного реагирующего континуума⁸ (де Гроот, Мазур, 1964).

Плотность потока и локальное производство информации различия.

Для получения явного вида величин $\mathbf{J}_{(I)}$ и $\sigma[I]$ поступим следующим образом. Подставим соотношения (27) и (29) в фундаментальное соотношение термодинамики информационных процессов (21); в результате будем иметь

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial I}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} \geq \rho \left\{ T_0^{-1} \frac{\partial e}{\partial t} - \sum_{\alpha=1}^K (\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{n_{\alpha}}{\rho} \right) \right\} = -\nabla \cdot \left\{ (T_0^{-1}) \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^K (\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}) \mathbf{J}_{\alpha} \right\} + \\ + \mathbf{q} \cdot \nabla (T_0^{-1}) - \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot \left\{ \nabla (\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}) + T_0^{-1} \mathbf{F}_{\alpha} \right\} + \sum_{k=1}^r (\mathcal{A}_{k0} T_0^{-1}) \xi_k, \end{aligned} \quad (34)$$

где T_0^{-1} и $-\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}$ – интенсивные переменные во внешней среде. Поскольку, вследствие тождества $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = 0$, член $\sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot \mathbf{F}_{\alpha} = 0$ то далее мы будем опускать его в соотношении (34). Сопоставляя это выражение с суммой уравнений (25) и (26)

$$\rho \frac{dI}{dt} + \rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_{(I)} + \mathbf{J}_{(s)}) = \sigma[I] + \sigma[s] \geq 0, \quad (35)$$

в результате получим следующие выражения для суммарного потока и суммарной интенсивности источника информации различия и энтропии

⁸ Для химических реакций линейное приближение в общем случае несправедливо. Линейные соотношения справедливы, когда выполняется условие $\mathcal{A} \ll kT$.

$$\mathbf{J}_{(I)} + \mathbf{J}_{(s)} = (T_0^{-1})\mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^K (\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}) \mathbf{J}_{\alpha}, \quad (36)$$

$$\begin{aligned} 0 &\leq \sigma[I] + \sigma[s] = \\ &= \mathbf{q} \cdot \nabla(T_0^{-1}) - \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot \nabla(\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}) + \sum_{k=1}^r (\mathcal{A}_{k0} T_0^{-1}) \xi_k \simeq \\ &\simeq \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_{q0} + \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot \mathbf{X}_{\alpha 0} + \sum_{k=1}^r \mathcal{A}_{k0}^* \xi_k, \end{aligned} \quad (37)$$

где

$$\mathbf{X}_{q0} = \nabla(T_0^{-1}), \quad \mathbf{X}_{\alpha 0} \equiv -\nabla(T_0^{-1} \mu_{\alpha 0}) + h_{\alpha 0} \nabla(T_0^{-1}), \quad \mathcal{A}_{k0}^* = -T_0^{-1} \sum_{\beta=1}^K \mu_{\beta 0} \nu_{\beta k} \quad (38)$$

– обобщённые силы, действующие со стороны окружающей среды. Подставляя теперь в (36) и (37) выражения (30) и (31) для потока и производства энтропии, в итоге получим следующие выражения для потока $\mathbf{J}_{(I)}$ и интенсивности источника $\sigma[I]$ информации различия

$$\mathbf{J}_{(I)} = -\mathbf{J}_{(s)} + (T_0^{-1})\mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^K (\mu_{\alpha 0} T_0^{-1}) \mathbf{J}_{\alpha} = \mathbf{q} \left\{ -\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right\} + \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \left\{ \frac{\mu_{\alpha}}{T} - \frac{\mu_{\alpha 0}}{T_0} \right\}, \quad (39)$$

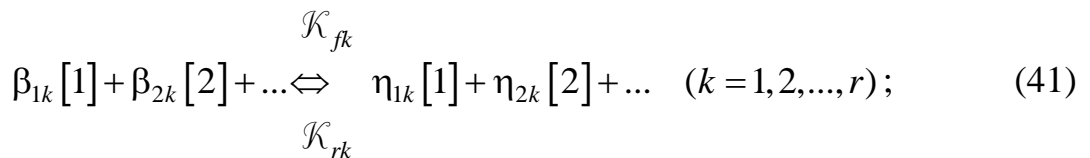
$$0 \geq \sigma[I] = \mathbf{J}_q \cdot (-\mathbf{X}_q + \mathbf{X}_{q0}) + \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha} \cdot (-\mathbf{X}_{\alpha} + \mathbf{X}_{\alpha 0}) + \sum_{k=1}^r (-\mathcal{A}_k^* + \mathcal{A}_{k0}^*) \xi_k, \quad (40)$$

Неравенство (40), связывающее локальное производство информации различия системы, с обобщёнными силами, действующими со стороны окружающей среды, и термодинамическими силами, соотнесёнными с необратимыми процессами внутри системы, описывает некоторое свойство минимальности. При этом правая часть неравенства обращается в нуль при полном термодинамическом равновесии рассматриваемой системы с окружением и отрицательна при наличии возмущающих факторов. Таким образом, неравенство (40) является мериллом (критерием) эволюции открытой системы, выведенной из квазиравновесного состояния внешним окружением. Теоремы, управляющие поведением систем, выведенных из состояния равновесия, называют в термодинамике теоремами ограничения или *теоремами модерации*. *Принцип Ле Шателье–Брауна* является примером такой термодинамической теоремы⁹⁾. Соответственно, неравенство (40), количественно описывая информационные и физи-

⁹⁾ Эвристический принцип смещения равновесия Ле Шателье–Брауна, постулирующий возникновение отрицательных обратных связей при взаимодействии «система-окружающая среда», представляет собой частный случай более общего подхода к объяснению устойчивости динамических структур, известного под названием «теоремы модерации» (Пригожин И., Кондепуди, 2002).

ко-химические процессы во вращающейся континуальной среде, вызванные внешним воздействием (как конечным, так и бесконечно малым), может быть использовано для получения различных теорем модерации, управляющих поведением открытых систем, выведенных из стационарного состояния. Для того более определённого обсуждения этих проблемы, необходимо конкретизировать термодинамические силы (32) и обобщённые силы (38) (связанные с возмущением интенсивных параметров окружения) в выражении для интенсивности источника информации различия (40).

Термодинамическая сила \mathcal{A}_k^* . Преобразуем к удобному для дальнейшего виду выражение для химического сродства $\mathcal{A}_k \equiv -\sum_{\alpha=1}^K \mu_{\alpha} \nu_{\alpha k}$, которое, согласно де Донде, является движущей силой k -ой химической реакции (Prigogine, Defay, 1954). Химические процессы, протекающие в реагирующей смеси, можно описать уравнениями реакций, которые символически записываются следующим образом:



здесь $\beta_{\alpha k}$ и $\eta_{\alpha k}$ – стехиометрические коэффициенты (целые числа) компоненты α по отношению к k -ой химической реакции; $[\alpha]$ – химические символы реагирующих веществ; знак \Leftrightarrow означает, что реакция может протекать в обоих направлениях. Если обозначить через \mathcal{K}_{fk} коэффициент скорости для k -ой прямой реакции, а через \mathcal{K}_{rk} – для k -ой обратной реакции, то скорость прямой реакции может быть записана в виде

$$\omega_{fk} \equiv \mathcal{K}_{fk} n_1^{\beta_{1k}} n_2^{\beta_{2k}} \dots, \quad (42)$$

где n_{α} – текущая числовая плотность компонента α . Подобное выражение можно написать и для обратной реакции. Общая скорость образования молекул сорта α в результате протекания всех химических реакций равна

$$\sigma[n_{\alpha}] = \sum_{k=1}^r (\eta_{\alpha k} - \beta_{\alpha k}) \xi_k \equiv \sum_{k=1}^r \nu_{\alpha k} \left[(\mathcal{K}_{fk} n_1^{\beta_{1k}} n_2^{\beta_{2k}} \dots) - (\mathcal{K}_{rk} n_1^{\eta_{1k}} n_2^{\eta_{2k}} \dots) \right], \quad (43)$$

где $\nu_{\alpha k} \equiv \eta_{\alpha k} - \beta_{\alpha k}$; ξ_k – скорость k ой реакции. Заметим, что в приближении аррениусовой кинетики коэффициент скорости \mathcal{K}_{fk} аппроксимируется выражением (см. Штиллер, 2000)

$$\mathcal{K}_{fk}(T) = \mathcal{K}_{fk}^0 T^{a_{fk}} \exp(-E_{fk} / kT), \quad (44)$$

в котором через \mathcal{K}_{fk}^0 и a_{fk} соответственно обозначены постоянная частотного фактора (так называемый предэкспоненциальный множитель) и температурный показатель частотного фактора химической реакции, а через E_{fk} – аррениусовская энергия активации.

Ограничившись далее идеальной многокомпонентной системой¹⁰, запишем химические потенциалы μ_α в следующем общем виде (см. Prigogine., Defay, 1954)

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0(T, p) + kT \ln x_\alpha, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N), \quad (45)$$

где

$$\mu_\alpha^0(T, p) = kT \ln p + h_\alpha^0 - T c_{p\alpha}^0 \ln T - T \int_0^T \frac{dT}{T} \int_0^T c_{p\alpha}^*(T) dT - kT \gamma_\alpha \quad (46)$$

– химический потенциал чистой компоненты α при данных температуре T и давлении p смеси; γ_α – химическая постоянная частиц α -го сорта; $c_{p\alpha}^0$, $c_{p\alpha}^*(T)$ – соответственно, поступательная и колебательная составляющие парциальной изобарной теплоёмкости $c_{p\alpha}$, определяемой соотношением $c_{p\alpha} \equiv (\partial h_\alpha / \partial T)_{p, \{n_\beta\}}$; h_α^0 – экстраполированная на нулевую температуру парциальная энтальпия компоненты α ; $x_\alpha = n_\alpha / n$ – числовая концентрация частиц сорта α . Тогда химическое сродство \mathcal{A}_k k -ой химической реакции может быть представлено следующим образом:

$$\mathcal{A}_k^* \equiv T^{-1} \mathcal{A}_k = -T^{-1} \sum_{\alpha=1}^K \nu_{\alpha k} \mu_\alpha = k \ln \left[\mathcal{K}_k(T) / \prod_{\alpha=1}^N n_\alpha^{\nu_{\alpha k}} \right] = k \ln \frac{\omega_{fk}}{\omega_{rk}}. \quad (47)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_k(T) = n^{\Delta \nu_k} \exp \left[- \sum_{\alpha=1}^K \nu_{\alpha k} \frac{\mu_\alpha^0}{kT} \right] = \Delta \nu_k \ln(kT) - \frac{q_k^0}{kT} + \\ + \frac{1}{k} \sum_{\alpha=1}^K \nu_{\alpha k} c_{p\alpha}^0 \ln T + \frac{1}{k} \int_0^T \frac{dT}{T} \int_0^T \sum_{\alpha=1}^K \nu_{\alpha k} c_{p\alpha}^*(T) dT + \sum_{\alpha=1}^K \nu_{\alpha k} \gamma_\alpha \end{aligned} \quad (48)$$

– константа равновесия k -ой реакции; $\Delta \nu_k = \sum_{\alpha=1}^K \nu_{\alpha k}$ – алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов s -ой химической реакции; $q_k^0 = \sum_{\alpha=1}^K \nu_{\alpha k} h_\alpha^0$ – так называемая теплота s -ой реакции, экстраполированная к абсолютному нулю

¹⁰⁾ Заметим, что практически идеальными смесями являются разбавленные растворы и смеси совершенных газов.

температуры.

При учёте формулы (47) результирующая скорость k -ой реакции для идеальных термодинамических смесей определяется через параметры скорости прямой реакции ω_{fk} и константу равновесия \mathcal{K}_k следующим выражением (см., например, де Гроот, Мазур, 1964):

$$\xi_k = \omega_{fk} \left(1 - \frac{\omega_{rk}}{\omega_{fk}}\right) = \mathcal{K}_{fk} \prod_{\alpha=1}^K n_{\alpha}^{\beta_{\alpha k}} \left\{1 - \frac{1}{\mathcal{K}_k} \prod_{\alpha=1}^K n_{\alpha}^{\nu_{\alpha k}}\right\} \equiv \omega_{fk} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{A}_k}{kT}\right)\right], \quad (49)$$

где

$$\mathcal{K}_k \equiv \mathcal{K}_{fk} / \mathcal{K}_{rk}, \quad \nu_{\alpha k} \equiv \eta_{\alpha k} - \beta_{\alpha k}, \quad (50)$$

Таким образом производство энтропии в химических реакциях (43) может быть записано следующим образом

$$0 \leq \sigma^{chem} [s] = T^{-1} \sum_{k=1}^r \mathcal{A}_k \xi_k = k \sum_{k=1}^r (\omega_{fk} - \omega_{rk}) \ln \left(\frac{\omega_{fk}}{\omega_{rk}} \right). \quad (43^*)$$

Следует заметить, что выражение в квадратных скобках в правой части (47) имеет исключительное значение в химической кинетике. Поскольку в случае химического равновесия k -ой реакции, как скорость $\xi_k = \omega_{fk} - \omega_{rk}$, так и сродство \mathcal{A}_k обращаются в нуль, что вытекает из чисто термодинамических соображений, то из (47) в этом случае следует так называемый закон действующих масс Гульдберга и Вааге

$$\mathcal{K}_k(T) = \prod_{\alpha=1}^K \left\{ (n_{\alpha})_{eq} \right\}^{\eta_{\alpha k} - \beta_{\alpha k}}, \quad (k = 1, 2, \dots, r), \quad (51)$$

позволяющий рассчитать состав продуктов реакций при химическом равновесии (здесь индексом (eq) обозначено равновесное значение числовой плотности).

Термодинамическая сила X_{α} . Прежде чем конкретизировать термодинамическую силу X_{α} , заметим, что для состояния механического равновесия Пригожин (см. де Гроот, Мазур, 1964) доказал теорему, согласно которой в выражении (31) для производства энтропии диффузионный поток \mathbf{J}_{α} можно заменить потоком $\mathbf{J}_{\alpha}^p \equiv n_{\alpha}(\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}^p)$, где \mathbf{u}^p – произвольная скорость системы отсчёта. Причём, эти скорости могут быть записаны в виде: $\mathbf{u}^b = \sum_{\alpha=1}^K b_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}$, где b_{α} –

нормированные веса, $\sum_{\alpha=1}^K b_{\alpha} = 1$. Далее в качестве \mathbf{u}^p мы ограничимся средней

числовой скоростью $\mathbf{u}^x = \sum_{\alpha=1}^K x_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}$.

Если воспользоваться теперь известными термодинамическими соотношениями

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{\alpha}^0(T, p)}{T} \right) \right)_p = -\frac{h_{\alpha}}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial p} \mu_{\alpha}^0(T, p) \right)_T = v_{\alpha}, \quad (52)$$

(где v_{α} – парциальный молярный объём α компоненты; для идеальных газов $v_{\alpha} = 1/n$), то можно получить следующее представление для термодинамической силы $\mathbf{X}_{\alpha} = -T^{-1}v_{\alpha}\nabla p - k\nabla \ln x_{\alpha} + T^{-1}\mathbf{F}_{\alpha}$. Отсюда, с учётом (24) и уравнения механического равновесия системы (28), получим

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{\alpha} &= \frac{1}{T} \left\{ \mathbf{F}_{\alpha} - v_{\alpha} \sum_{\beta=1}^K n_{\beta} \mathbf{F}_{\beta} \right\} - k\nabla \ln x_{\alpha} = \\ &= T^{-1} \left\{ M_{\alpha} (1 - \rho \tilde{v}_{\alpha}) (\mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r} + 2\mathbf{u}^x \times \boldsymbol{\omega}) + 2M_{\alpha} (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}^x) \times \boldsymbol{\omega} \right\} - k\nabla \ln x_{\alpha} = \\ &= T^{-1} \left\{ M_{\alpha} (1 - \rho \tilde{v}_{\alpha}) \omega^2 \mathbf{r} \right\} - k\nabla \ln x_{\alpha}, \end{aligned} \quad (53)$$

где $\tilde{v}_{\alpha} = v_{\alpha} / M_{\alpha}$ – парциальный удельный объём. Слагаемое $2M_{\alpha} (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}^x) \times \boldsymbol{\omega}$ в (53) может быть опущено, поскольку его вклад в выражение (33) для $\sigma[s]$, вследствие тождества $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = 0$, равен нулю. Поскольку практически всегда можно пренебречь силой Кориолиса, то далее мы её не будем учитывать, также как и силу тяжести.

С учётом выражения (53) выражение для интенсивности источника энтропии, связанного с седиментационно-диффузионными процессами приобретает вид

$$\sigma^{diff}[s] = T^{-1} \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha}^x \cdot \left\{ -M_{\alpha} (1 - \rho \tilde{v}_{\alpha}) \omega^2 \mathbf{r} - k\nabla \ln x_{\alpha} \right\} \quad (54)$$

С помощью соотношений $\sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha}^x = 0$ и $\sum_{\alpha=1}^K x_{\alpha} = 1$ из этого выражения можно исключить \mathbf{J}_K^x и x_K .

Кроме того, можно исключить и парциальный удельный объём \tilde{v}_K , используя тождество $\sum_{\alpha=1}^K n_{\alpha} M_{\alpha} (1 - \rho \tilde{v}_{\alpha}) = 0$, которое следует из соотношения

$\sum_{\alpha=1}^K n_{\alpha} v_{\alpha} = 1$. При этом получим окончательное выражение для произведения энтропии, обусловленного диффузией

$$\sigma^{diff} [s] = \sum_{\alpha=1}^{K-1} \mathbf{J}_{\alpha}^x \cdot \mathbf{X}_{\alpha}^x, \quad (54^*)$$

которое содержит независимые седиментационно-диффузионные потоки и сопряжённые им независимые термодинамические силы:

$$\mathbf{X}_{\alpha}^x = T^{-1} \sum_{\gamma=1}^{K-1} A_{\alpha\gamma} \left[M_{\alpha} (1 - \rho \tilde{v}_{\gamma}) \omega^2 \mathbf{r} - k \nabla \ln x_{\gamma} \right], \quad (55)$$

где коэффициенты $A_{\alpha\gamma}$ определяются формулой $A_{\alpha\gamma} = \delta_{\alpha\gamma} + x_{\alpha} / x_K$.

7. Обобщённый принцип Ле Шателье–Брауна

Итак, найдены явные выражения для термодинамических сил и производства энтропии в рассматриваемой системе. С учётом формул (47) и (55), критерий эволюции системы (40), вызванной воздействием окружения, принимает вид:

$$\begin{aligned} 0 \geq \sigma[I] = & \mathbf{J}_q \cdot (-\nabla T^{-1} + \nabla T_0^{-1}) + \\ & + \sum_{\alpha=1}^K \mathbf{J}_{\alpha}^x \cdot \left\{ \sum_{\gamma=1}^{K-1} A_{\alpha\gamma} \left[-T^{-1} M_{\alpha} (1 - \rho \tilde{v}_{\gamma}) \omega^2 \mathbf{r} + T^{-1} k \nabla \ln x_{\gamma} - T_0^{-1} k \nabla \ln x_{\gamma 0} \right] \right\} \\ & + k \sum_{k=1}^r \left\{ -\ln \frac{\omega_{fk}}{\omega_{rk}} + \ln \left(\frac{\omega_{fk}}{\omega_{rk}} \right)_0 \right\} \xi_k \end{aligned} \quad (56)$$

Из этого неравенства следует, в частности, подтверждение следующего безусловного факта: открытая неравновесная реагирующая система стремится к уменьшению внешнего воздействия, обусловленного обобщёнными силами \mathbf{X}_{q0} , $\mathbf{X}_{\alpha 0}$, и \mathcal{A}_{k0}^* со стороны окружения, причём такое сопротивление системы, возможное лишь при наличии не равных нулю термодинамических потоков \mathbf{J}_q , \mathbf{J}_{α}^x и ξ_k .

Неравенство (56) количественно описывает физическо-химические процессы во вращающейся континуальной среде, вызванные как конечным, так и бесконечно малым внешним воздействием, и в этом последнем случае является *общей формой записи принципа Ле Шателье–Брауна для стационарных явлений* в рассматриваемой системе. Нужно отметить, что принцип Ле Шателье–Брауна первоначально был доказан для состояния термодинамического равновесия химической системы, т. е. для состояния, в которое, в конечном счёте, приходит система, когда на неё не действуют никакие внешние поля (см., например, Де Донде, Ван Риссельберг, 2002; Ландау, Лифшиц, 1964). В этом

конечном состоянии соответствующие потоки и термодинамические силы, а следовательно, и (минимальное) производство энтропии обращаются в нуль. Таким образом, можно сделать вывод, что неравенство (56) даёт корректное обобщение принципа Ле Шателье–Брауна на случай стационарных состояний многокомпонентной гидродинамической системы с химическими реакциями (когда $\sigma[s] \neq 0$).

Выражение (56) для локального производства физической информации различия Кульбака можно разбить на две части разного тензорного характера, каждая из которых должна быть отрицательно определённой величиной, поскольку обратное противоречило бы общим требованиям принципа симметрии для изотропной среды¹¹. Другими словами, по аналогии с *принципом Кюри* (см. де Гроот, Мазур, 1964) в линейной термодинамике необратимых процессов, необходимо, чтобы выполнялось не только суммарное условие

(скаляр) (вектор)

$\sigma[I] = \sigma[I] + \sigma[I] \leq 0$, но и чтобы для всех не взаимодействующих друг с другом процессов различного тензорного характера производство информации было отрицательно определённой величиной. Вместе с тем в анизотропной системе (когда не работает принцип Кюри), возможно взаимодействие между процессами переноса и химической кинетикой, приводящее к восстановлению нарушенного равновесия. В этом случае при возмущении какого-либо термодинамического параметра (например, концентрации отдельной компоненты) в системе будет проявляться модерация состава, приводящая не только к химической реакции, стремящейся восстановить нарушенный равновесный состав, но и к диффузионному потоку J_{α}^x , способствующему уменьшению влияния внешнего воздействия. Это может существенно затруднить количественное определение степени противодействия такой среды информационно-термодинамическому воздействию окружения.

Теоремы модерации Поскольку система как бы внутренне сопротивляется внешнему воздействию, то говорят, что она ограничивает (*модерирует*) действие возмущающего фактора. Неравенство (56), рассматриваемое для процессов одного и того же тензорного характера, позволяет наглядно и строго определить направление течения физико-химических процессов в равновесной (стационарной) многокомпонентной системе, подверженной внешнему воздействию, в частности, указать направление смещения квазиравновесного состояния для различных технологических процессов без детального анализа условий их реализации (Ландау, Лифшиц, 1964).

¹¹⁾ Для анизотропной среды подобные ограничения уже не действуют и могут возникнуть новые возможности для взаимного влияния друг на друга процессов различного тензорного характера.

Рассмотрим теперь два простых примера, иллюстрирующих обобщённый принцип Ле Шателье–Брауна, записанный в форме неравенства (56).

Пример 1. Рассмотрим однородную по составу бинарную систему с температурой T и концентрациями компонентов x_α ($\alpha=1,2$), которая подвергается воздействию окружающей среды (с параметрами T_0 и $x_{\alpha 0}$) и обменивается с ней энергией, энтропией и информацией различия. Тогда из (33), (37) и (56) получим неравенства

$$0 \leq \sigma^{diff} [s] = \mathbf{J}_1^x \cdot \mathbf{X}_1^x = \mathbf{J}_1^x \cdot T^{-1} \frac{1}{1-x_1} \left[M_1(1-\rho\tilde{v}_1)(\mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r}) - k \nabla \ln x_1 \right],$$

$$0 \leq \sigma[I] + \sigma^{diff} [s] = \mathbf{J}_1^x \cdot \mathbf{X}_{10}^x,$$

$$0 \geq \sigma[I] = \mathbf{J}_1^x \cdot (-\mathbf{X}_1^x + \mathbf{X}_{10}^x) =$$

$$= \mathbf{J}_1^x \cdot \left\{ T^{-1} \frac{1}{1-x_1} \left[-M_1(1-\rho\tilde{v}_1)(\mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r}) \right] + \frac{k}{T x_1 x_2} \nabla x_1 - \frac{k}{T_0 x_{10} x_{20}} \nabla x_{10} \right\}, \quad (57)$$

где $\mathbf{X}_1^x = -T^{-1} \frac{1}{1-x_1} \left[M_1(1-\rho\tilde{v}_1)(\mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r}) - k \ln x_1 \right]$ – термодинамическая сила,

определяемая соотношением (55), в котором коэффициент $A_{11} = 1/x_2$. Из этих неравенств следует, что в системе возникает диффузионный поток \mathbf{J}_1^x , способствующий уменьшению внешнего воздействия, обусловленного обобщённой

силой $\mathbf{X}_{10}^x = -\frac{k}{T_0 x_{10} x_{20}} \nabla x_{10}$. Для линейных процессов при малых возмущениях

$\delta T = (T_1 - T_{10})$ и $\delta x_1 = (x_1 - x_{10})$, по мере приближения системы к исходному стационарному состоянию при заданных постоянных условиях на границе, полное производство энтропии σ^{diff} , согласно принципу Пригожина, уменьшается и принимает минимальное значение в стационарном неравновесном состоянии (см. де Гроот, Мазур, 1964). В случае конечных возмущений $\Delta T = (T_1 - T_{10})$ и $\Delta x_1 = (x_1 - x_{10})$ принцип минимума не справедлив и система может перейти в новое устойчивое стационарное состояние, число которых сильно возрастает вдали от равновесия (Гленсдорф, Пригожин, 1973).

Пример 2. В этом примере мы рассмотрим модерацию давления. Пусть система I, которая является смесью идеальных газов и характеризуется следующими значениями термодинамических переменных: p, T, n_1, \dots, n_K , находится в состоянии полного химического равновесия (тогда $\mathcal{A}_{kl} = 0$ и $\xi_{kl} = 0$). Если она

воздействует в определённый момент времени t на идентичную систему Π^{12} , то состояние системы Π будет описываться значениями переменных $p + \Delta p$, $T + \Delta T$, $n_1 + \Delta n_1, \dots, n_K + \Delta n_K$ и в ней пойдут химические реакции со скоростями $\xi_{k\Pi} = \xi_k \neq 0$; при этом сродство k -ой реакции будет равно

$$\mathcal{A}_k^\Pi = \Delta \mathcal{A}_k = \frac{\partial \mathcal{A}_k}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mathcal{A}_k}{\partial p} \Delta p + \sum_{\alpha} \frac{\partial \mathcal{A}_k}{\partial n_{\alpha}} \Delta n_{\alpha}.$$

Используя соотношения (37), (43*) и (56), можно записать следующие неравенства

$$0 \leq \sigma^{chem}[s] = \sum_{k=1}^r \Delta \left(\frac{\mathcal{A}_k}{T} \right) \xi_k, \quad \sigma[I] + \sigma^{chem}[s] = 0, \quad 0 \geq \sigma[I] = - \sum_{s=1}^r \Delta \left(\frac{\mathcal{A}_k}{T} \right) \xi_s. \quad (58)$$

Если ограничиться рассмотрением произвольных малых возмущений δT , δp и δn_{α} стационарной системы, то полная вариация сродства для смеси идеальных газов равна

$$\delta \left(\frac{\mathcal{A}_k}{kT} \right) = - \frac{q_k(T, p)}{kT^2} \delta T - \frac{V_k(T, p)}{kT} \delta p + \sum_{\alpha=1}^K \left(\frac{\Delta v_k}{n} - \frac{v_{\alpha k}}{n_{\alpha}} \right) \delta n_{\alpha} \quad (59)$$

Здесь $q_s(T, p) \equiv \sum_{\alpha=1}^K h_{\alpha} (\eta_{\alpha s} - \beta_{\alpha s}) = q_s^0 + \sum_{\alpha=1}^K v_{\alpha s} \int_0^T c_{p\alpha}(T) dT$ – теплота s -ой реакции

при постоянных T и p ; $V_s(T, p) \equiv \sum_{\alpha=1}^K (\eta_{\alpha s} - \beta_{\alpha s}) v_{\alpha}$ – так называемое изменение

удельного объёма при протекании s -й реакции при постоянных T и p . В этом

случае неравенство $\sum_{k=1}^r \delta(\mathcal{A}_k T^{-1}) \xi_k \geq 0$ является основным неравенством де

Донде (Де Донде, Риссельберг, 2002), которое позволяет определить область применимости принципа Ле Шателье–Брауна (см. Prigogine, Defay, 1954).

Рассмотрим для простоты частный случай, когда система Π отличается от системы I только по давлению. Кроме этого будем считать, что в ней протекает одна реакция, скорость которой ξ_{Π} . Тогда

$$\sum_{k=1}^r \delta(\mathcal{A}_k T^{-1}) \xi_k = - \frac{(\delta p)_{T, n}}{kT} V_{\Pi}(T, p) \xi_{\Pi} > 0, \quad (60)$$

¹²⁾ Заметим, что системы I и Π иногда можно рассматривать как начальное и конечное состояния равновесия одной системы, переход между которыми происходит вследствие некоторого возмущения.

т.е. каков бы не был тип реакции, скорость реакции ξ_{II} в момент времени t в системе II будет иметь знак противоположный произведению $(\delta p)_{T,n} V_{\text{II}}(T, p)$. Из балансового уравнения (27) и уравнения состояния легко найти, что $(\partial p / \partial t)_T = p V_{\text{II}}(T, p) \xi_{\text{II}}$. Следовательно,

$$\frac{(\delta p)_{T,n} V_{\text{II}}(T, p) \xi_{\text{II}}}{kT} = \frac{1}{kTp} (\delta p)_{T,n} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_T < 0. \quad (61)$$

Таким образом, если первоначальное возмущение давления δp было положительным, то реакция протекает в таком направлении, в котором $(\partial p / \partial t)_T$ отрицательно, и наоборот. В монографиях (Prigogine, Defay, 1954; Де Донде, Ван Риссельберг, 2002) можно найти и другие примеры теорем модерации для равновесных состояний.

Заключение

Проблема реагирования открытой физической системы на вариации интенсивных параметров, вызванных воздействием окружения, тесно связана с известным принципом Ле Шателье–Брауна в классической термодинамике (или принципом «демпфирования»). Этот принцип в его первоначальном виде гласит: «В любой системе, находящейся в химическом равновесии, при изменении одного из факторов, управляющих этим равновесием, возникают компенсирующие процессы, стремящиеся ослабить влияние этого изменения». Для равновесного случая этот принцип был доказан для интенсивных термодинамических величин (давление, температура, молярные концентрации). Возникает вопрос, что произойдёт, если применить этот принцип к неравновесным явлениям? Частичный ответ на этот вопрос даёт доказанная Пригожиным (1960) теорема о минимуме скорости производства энтропии для стационарных состояний, согласно которой флуктуации убывают точно так же, как и при термодинамическом равновесии, и принцип демпфирования выполняется. Вместе с тем, существование гидродинамической неустойчивости показывает, что принцип минимума производства энтропии не справедлив для состояний, далёких от равновесия. Таким образом, вопрос о возможности распространения результатов, полученных равновесной или линейной неравновесной термодинамикой, на условия далёкие от равновесия всё-ещё остаётся открытым.

В монографии (Гленсдорф, Пригожин, 1973) было получено неравенство (в форме так называемого «локального потенциала»), справедливое для любого изменения состояния макроскопической системы при фиксированных граничных условиях. Локальный потенциал входит в «универсальный критерий эволюции» и в известной мере играет роль классического термодинамического потенциала. Он достигает минимума (в функциональном смысле), когда среднее

значение совпадает с наиболее вероятным. Кроме производства энтропии в этом подходе введено производство избыточной энтропии, которое характеризует появление новых структур и их устойчивость. Обобщённая термодинамика, развиваемая этими авторами, вводит также в рассмотрение «диссипативные структуры», которые поддерживаются потоками энергии и вещества от внешней среды.

Вместе с тем, чисто энтропийный подход, выполненный в цитируемой монографии в рамках обобщённой термодинамики необратимых процессов (протекающих вдали от равновесия), страдает известной ограниченностью (см. предисловие Ю. Чизмаджева к русскому переводу монографии), в частности, и потому, что не использует аналитический аппарат современной теории информации. При этом важно иметь в виду, что теоретико-информационный подход надёжно позволяет интерпретировать механизмы перехода и возникновения различных когерентных структур в открытых системах при микро- и макроуровневых методах описания. Центральным местом является здесь существующая взаимосвязь между физической информацией различия Кульбака и минимальной работой, совершаемой окружением над открытой термодинамической системой. Различающая информация делает возможным не только адекватно описывать процессы хаотизации и самоорганизации в динамических системах, но и позволяет, в частности, наиболее полно исследовать вопрос о взаимодополняемости термодинамических и информационных потоков, вводимых в рассмотрение при моделировании спонтанных и вынужденных переходов между стационарными состояниями открытых сплошных сред гидродинамического типа, находящихся вдали от термодинамического равновесия.

Представленный в данной статье подход связан с рассмотрением совместных изменений энтропии и информации различия Кульбака открытой системы в процессе её эволюции, в пространстве управляющих параметров. Такие системы наряду с обычным обменом энергией и негэнтропией с внешней средой, необходимым для спонтанного формирования различных диссипативных структур, получают дополнительную возможность усложнения и совершенствования благодаря информационному управлению. Основанное на физической информации различия рассмотрение открытых гидродинамических систем позволяет получить наиболее полную картину о спонтанных и вынужденных переходах, когда происходит взаимное изменение мер беспорядка и порядка в микроскопических процессах, проявляющихся в хаотических и в коллективных, кооперативных явлениях, и тем самым добиться согласованности в представлении различных вопросов самораспада и самоорганизации.

Предложенная в рамках рассмотренной концепции формулировка обобщённого принципа Ле Шателье–Брауна, дающая количественную оценку реакции химически активной гидродинамической системы (первоначально находившейся в устойчивом стационарном состоянии) на информационно-термодинамическое воздействие внешнего окружения, с точки зрения автора

чрезвычайно полезна для практических приложений, поскольку позволяет в зависимости от потребности наметить пути усиления или ослабления эффектов от возмущающих внешних факторов, и тем самым способствовать повышению эффективности ряда технологических процессов. Отметим, что данный подход может быть распространён и на другие сплошные среды, в частности, на неидеальные растворы, растворы электролитов, а также на многофазные, электропроводящие и турбулентные среды и т.п. Системы, в которых протекают необратимые изменения, также могут подчиняться теоремам модерации. В последующих публикациях автор надеется продвинуться намного дальше тех предварительных результатов по методике получения различных теорем модерации в рамках представленного подхода, которые продемонстрированы в данной статье.

Список литературы

- Бриллюэн Л. Наука и теория информации. М.: ИЛ. 1960. 392 с.
- Бриллюэн Л. Научная неопределенность и информация. М.: Мир. 1966. 272 с.
- Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
- Де Гроот С, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир. 1964. 456 с.
- Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Книга принципов. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2002. 136 с.
- Зарипов Р.Г. Изменение информации различия Кульбака в процессе самоорганизации. I-теорема I-теорема// Журн. техн. физики. 1988. Т. 58. вып. 11. С. 2247-2249.
- Зарипов Р.Г. Изменения энтропии и информации различия Кульбака при эволюции в пространстве управляющих параметров // Физика. (Изв. Высш. Учеб. заведений). 1995 № 2. С. 90-94.
- Зарипов Р.Г. Изменения энтропии и информации различия Тсаллиса в процессах самораспада и самоорганизации неэкстенсивных систем // Физика. (Изв. высш. учебн. заведений). 2001. №11. С. 24–29.
- Зарипов Р.Г. Самоорганизация и необратимость в неэкстенсивных системах. Казань: ФЭН, 2002. 251 с.
- Зарипов Р.Г. Принципы неэкстенсивной статистической механики и геометрия мер беспорядка и порядка. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та. 2010. 404 с.

Зубарев Д.П. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука. 1971. 415 с.

Зубарев Д.П., Морозов В.Г., Рёпке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. М.: Физматлит, 2002. Т.1. 431с.; Т.2. 295 с.

Климонтович Ю.Л. Турбулентное движение и структура хаоса. Новый подход к статистической теории открытых систем. М.: Наука, 1990. 320 с.

Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. Т.1. М.: ТОО «Янус», 1995. 624 с.

Колесниченко А.В. Информационно-термодинамическая концепция формирования процессов самоорганизации в открытых системах под воздействием внешней среды//Mathematica Montisnigri. 2016. V. 35. P. 80-106.

Кульбак С. Теория информации и статистика. М.: Наука. 1967. 408 с.

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1964. 584 с.

Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1979. 512 с.

Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических процессах. М.: Наука. 1975. 351 с.

Поплавский Р.П. Термодинамика информационных процессов. М.: Наука. 1981. 256 с.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002. 461 с.

Хакен Г. Синергетика: Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир. 1985. 420 с.

Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. М.: Мир. 1991. 240 с.

Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ. 1960. 486 с.

Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир. 2000. 176 с.

Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики? М.: Ин.-лит. 1947. 147 с.

Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир. 1979. 279 с.

Jaynes E.T. Information theory and statistical mechanics// В сб. «Statistical Physics». Brandeis Ltctures. 1963. V.3. P.160.

Kullback S., Leibler R.A. On information and sufficiency // Ann. Math. Statist. 1951. V. 22. P. 79-86.

Marov M. Ya., Kolesnichenko. A. V. Turbulence and Self-Organization. Modeling Astrophysical Objects. Springer New York Heidelberg Dordrecht London. 2013. 657 p.

Mori H. Statistical-Mechanical Theory of Transport in Fluids// Physical Review. 1958. V. 112. № 6. P. 1829-1842.

Prigogine, I., Defay, R.: Chemical Thermodynamics. Longmans Green and Co., London-New York-Toronto 1954. 467 p.

Szilard L. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen (On the reduction of entropy in a thermodynamic system by the intervention of intelligent beings) // Zeitschrift für Physik. 1929. V. 53. S. 840-856.

Zaripov R.G Change information of difference at evolution of not extensive systems in space of operating parameters. // Russian Physics Journal. 2004. V. 47. № 6. P.647–655.

Оглавление

1. Введение	3
2. Некоторые базовые элементы формализма статистики Гиббса.....	5
3. Физическая информация различия Кульбака-Лейблера в статистической теории	9
4. Фундаментальное соотношение термодинамики физических информационных процессов	12
5. Стационарные информационно-физические состояния и переходы в открытых континуальных системах	18
6. Баланс энтропии и информации различия при необратимых процессах во вращающихся реагирующих средах	19
7. Обобщённый принцип Ле Шателье-Брауна	28
Заключение.....	32
Список литературы.....	34