

Флуктуационная теорема и термодинамическая энтропия

В. Д. Селезнев⁺, Г. А. Жерноклеев⁺, Л. М. Мартюшев^{+*1})

Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

*Институт промышленной экологии, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 14 июля 2015 г.

После переработки 26 августа 2015 г.

Правомерность отождествления диссипативной функции, фигурирующей в доказанной недавно флуктуационной теореме, с термодинамическим производством энтропии исследуется на примере классической нелинейной реакции Шлегля. Приведенный пример указывает на необоснованность такой замены. Полученный результат ставит под сомнение практическую важность указанной теоремы для исследования сложных неравновесных систем.

DOI: 10.7868/S0370274X15200151

В последние два десятилетия представления о неравновесных процессах, в том числе находящихся существенно вдали от равновесия, обогатились доказательствами группы близких по содержанию теорем, носящих общее название флуктуационных (см. обзоры [1–5]). Их основное утверждение состоит в том, что вероятность $P(+\Omega)$ отклонения диссипативной функции Ω в направлении приводящего к неравновесию воздействия и вероятность $P(-\Omega)$ ее отклонения в противоположном направлении связаны друг с другом как

$$\ln \frac{P(+\Omega)}{P(-\Omega)} = \Omega. \quad (1)$$

Доказательство (1) основывается на достаточно общих и фундаментальных соображениях статистической физики. Оно получено для различных неравновесных систем (статистических ансамблей) [1–5]. Важнейшая величина флуктуационной теоремы (ФТ) – диссипативная функция (или изменение (производство) энтропии) – определяется через логарифм относительной вероятности прямых и обратных траекторий рассматриваемого процесса. Обобщенный характер данной энтропии позволяет сформулировать соотношение (1) для широкого круга систем, включая системы с очень малым числом частиц (где учет флуктуаций оказывается чрезвычайно важным). Последнее позволяет использовать (1) при исследовании различных важных с современной точки зрения нано- и биосистем. В этом плане соотношение (1) очень актуально. Вместе с тем часто при интерпретации (1), стремясь сделать резуль-

тат еще более важным, утверждаются (см., например, [2, 5]), что ФТ существенно обобщает и дополняет как классические представления Больцмана и Гиббса о поведении термодинамической энтропии (и связанного с ней второго начала термодинамики) [6], так и подход Онзагера [7, 8], развитый им для описания слабо неравновесных систем. При этом считается, что в “частных” случаях (при большом числе частиц, наличии локального равновесия, малости отклонения от равновесия и т.п.) изменение обобщенной энтропии Ω сводится к изменению термодинамической энтропии, составляющей основу данных классических работ. Подобная интерпретация, если бы она являлась верной, не только позволяла бы легко проводить измерения Ω по теплу диссипации, но и открывала бы возможность на основе (1) обосновывать другие утверждения неравновесной термодинамики, связанные уже с термодинамической энтропией, в частности принцип максимума производства энтропии (МЭП) [9]. Однако по нашему мнению, указанная интерпретация в общем случае является неверной и, как следствие, приводит к недоразумениям (см., например, [10], где ФТ напрямую связывается с МЭП).

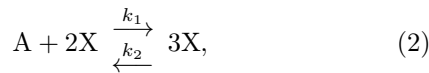
Целью настоящей работы является демонстрация на конкретном примере того факта, что (1) несправедливо, если под Ω понимать изменение термодинамической энтропии. В качестве примера выбрана стационарная неравновесная система с большим количеством частиц, находящаяся в локальном термодинамическом равновесии.

Рассмотрение проведено на классической хорошо исследованной в литературе модельной системе – нелинейной трехкомпонентной химической реакции

¹)e-mail: LeonidMartyushev@gmail.com

Шлегля [11]. Достоинством этой модели является наличие известного аналитического выражения для вероятностей заставить систему в стационарном неравновесном состоянии с произвольным числом частиц промежуточного компонента [12, 13]. Важно отметить, что ранее ФТ уже рассматривали в контексте реакции Шлегля [14]. Однако в указанной работе не ставилась цель проверить справедливость термодинамической интерпретации Ω . Используемый в ней подход базировался на частных численных расчетах, а не на аналитическом рассмотрении задачи.

Пусть задан некоторый объем, в котором находятся три вещества, А, Х и В, с числом частиц, соответственно, a , x и b . Пусть между этими веществами происходит реакция (так называемая реакция Шлегля [11, 13]) вида



где k_1 , k_2 , k_3 и k_4 – прямые и обратные кинетические коэффициенты реакции (2) и (3).

Пусть a и b поддерживаются в реакции постоянными (нефлуктуирующими) и реакция происходит при постоянной температуре (в реагирующей системе выполняется условие локального равновесия).

В соответствии с законом действующих масс поток продукта реакции (2) J_A с использованием соответствующих полупотоков прямой и обратной реакции J_1 , J_2 можно записать как [8, 13]

$$J_A = J_1 - J_2 = J_2(e^{\Delta\mu_{AX}} - 1), \quad (4)$$

$$J_1 = k_1 a x^2, \quad J_2 = k_2 x^3, \quad (5)$$

$$\Delta\mu_{AX} = \ln \frac{J_1}{J_2}, \quad (6)$$

где $\Delta\mu_{AX}$ – безразмерное сродство реакции (2). Здесь и ниже для компактности записи энергетические величины приводятся в безразмерном виде.

Из условия равновесия ($\Delta\mu_{AX} = 0$) и (5), (6) легко получить для заданного числа частиц А равновесное с ним число частиц компонента Х, равное $x_{eq} = ak_1/k_2$.

Поток продуктов реакции (3) J_B выражается через соответствующие полупотоки прямой и обратной реакции J_3 , J_4 как [8, 13]:

$$J_B = J_3 - J_4 = J_4(e^{\Delta\mu_{XB}} - 1), \quad (7)$$

$$J_3 = k_3 x, \quad J_4 = k_4 b, \quad (8)$$

$$\Delta\mu_{XB} = \ln \frac{J_3}{J_4}, \quad (9)$$

где $\Delta\mu_{XB}$ – безразмерное сродство реакции (3).

Производство термодинамической энтропии Σ рассматриваемой сложной реакции (2), (3) запишется в виде [8, 13]

$$\Sigma = J_A \Delta\mu_{AX} + J_B \Delta\mu_{XB} = J_A \ln \left(\frac{1}{\chi} \right) + J_B \ln \left(\frac{\chi}{\beta} \right), \quad (10)$$

где введены параметры $\chi = x/x_{eq}$ и $\beta = \frac{bk_2k_4}{ak_1k_3}$. В стационарном состоянии $J_A = J_B$ и $\Sigma = J_A \Delta\mu_{AB}$, где безразмерное сродство всей рассматриваемой реакции Шлегля имеет вид

$$\Delta\mu_{AB} = \Delta\mu_{AX} + \Delta\mu_{XB} = \ln \left(\frac{1}{\beta} \right). \quad (11)$$

Для определенности далее будем считать, что в случае неравновесия $\Delta\mu_{AB}$ всегда положительно и, следовательно, $0 < \beta < 1$.

Выше приведена детерминистическая модель реакции Шлегля, основанная на законе действующих масс. Под концентрацией в ней понимаются средние величины. Хорошо известна стохастическая модель рассматриваемой реакции, учитывающая возможные флуктуации числа молекул Х со временем t . Для вероятности $P(x, t)$ обнаружить x молекул в момент t удастся записать систему зацепляющихся обыкновенных дифференциальных уравнений (типичная модель рождения и смерти, используемая в теории марковских процессов) [12, 13]. Ее общее решение отсутствует. Однако стационарное решение этих уравнений $P_{st}(x)$ через $P_{st}(0)$ (вероятность состояния с отсутствием частиц Х) имеет вид [12, 13]:

$$P_{st}(x) = P_{st}(0) \frac{x_{eq}^x}{x!} \prod_{i=1}^x \frac{(i-1)(i-2) + \theta\beta x_{eq}^2}{(i-1)(i-2) + \theta x_{eq}^2}, \quad (12)$$

где $\theta = k_3/(k_1 a x_{eq})$.

Из теории марковских процессов хорошо известно [12, 15], что в стационарном состоянии переходные вероятности $P(x_1 \rightarrow x_2)$ случайной величины x изменить свое значение с x_1 до x_2 и переходная вероятность обратного процесса $P(x_2 \rightarrow x_1)$ связаны между собой как:

$$P_{st}(x_1)P(x_1 \rightarrow x_2) = P_{st}(x_2)P(x_2 \rightarrow x_1). \quad (13)$$

Для рассматриваемой стохастической модели, учитывающей флуктуации, можно записать выражения для производства энтропии, потоков и сил [16–18], которые в общем случае будут отличаться от приведенных выше детерминистических. Будем

считать, что флуктуации происходят в ограниченной, но достаточно большой системе. В этом случае, как показано в работах [13, 16–18], выражения для производства энтропии, потоков и сил для флуктуирующей модели Шлегля с точностью до малых величин следующего порядка совпадают с выше выражениями для детерминистической задачи.

Пусть флуктуации происходят вблизи некоторого числа x_0 : $x_1 = x_0 + \delta$ и $x_2 = x_0 - \delta$, где δ – некоторое число, такое, что $1 \ll \delta \ll x_0$. Тогда из (12) и (13) имеем

$$\begin{aligned} \frac{P(x_1 \rightarrow x_2)}{P(x_2 \rightarrow x_1)} &= \frac{P_{st}(x_0 - \delta)}{P_{st}(x_0 + \delta)} = \\ &= \frac{(x_0 - \delta + 1) \dots (x_0 + \delta)}{x_{eq}^2 \prod_{i=x_0-\delta+1}^{x_0+\delta} \frac{(i-1)(i-2) + \theta\beta x_{eq}^2}{(i-1)(i-2) + \theta x_{eq}^2}} \approx \\ &\approx \frac{x_0^{2\delta}}{x_{eq}^{2\delta} \prod_{i=x_0-\delta+1}^{x_0+\delta} \frac{(i-1)(i-2) + \theta\beta x_{eq}^2}{(i-1)(i-2) + \theta x_{eq}^2}} \approx \\ &\approx \left(\frac{\chi_0(\chi_0 + \theta)}{\chi_0^2 + \theta\beta} \right)^{2\delta}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\chi_0 = x_0/x_{eq}$.

Для достижения цели настоящей статьи достаточно привести лишь один пример невыполнения (1) в случае понимания под Ω изменения термодинамической энтропии. Наиболее просто и наглядно сделать это для частного случая $\chi = \chi_0 = 1$. В данном случае компоненты А и Х находятся в равновесии ($\Delta\mu_{AX} = 0$) и согласно (11) $\Delta\mu_{AB} = \Delta\mu_{XB} = \ln\left(\frac{1}{\beta}\right)$. При фиксированных концентрациях А и В, или, другими словами, при фиксированной термодинамической силе $\Delta\mu_{AB}$, флуктуации на величину δ концентрации компонента Х приводят к флуктуациям термодинамического потока и энтропии ΔS . Для рассматриваемого частного случая для единичного интервала времени $J_A = 0$ и $J_B = 2\delta$. Будем для определенности считать, что отрицательные изменения δ происходят в направлении действия термодинамической силы. Тогда согласно (14)

$$\begin{aligned} \frac{P(x_1 \rightarrow x_2)}{P(x_2 \rightarrow x_1)} &= \frac{P(J_B = 2\delta)}{P(J_B = -2\delta)} = \frac{P(\Delta S)}{P(-\Delta S)}, \\ \ln \frac{P(\Delta S)}{P(-\Delta S)} &= 2\delta \ln \left(\frac{1 + \theta}{1 + \theta\beta} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

С другой стороны, для рассматриваемого частного случая ($\chi = \chi_0 = 1$) термодинамическое про-

изводство энтропии за единичный интервал времени согласно (10) равно:

$$\Delta S = J_B \ln \left(\frac{1}{\beta} \right) = 2\delta \ln \left(\frac{1}{\beta} \right). \quad (16)$$

В соответствии с (1) выражения (15) и (16) должны совпадать. Однако они радикально отличаются друг от друга. Важно отметить, что это отличие никак не связано с хорошо известной бистабильностью реакции Шлегля в области параметров $\left(\frac{3\theta-1}{9}\right)^3 < -\left(\frac{1}{27} - \frac{\theta}{6} + \frac{\theta\beta}{2}\right)^2$. Различие (15) и (16) имеет место в области как двух возможных стационарных режимов реакции, так и одного. Совпадение (15) и (16) возможно только в двух частных случаях.

1) $\beta \rightarrow 1$. Это случай, когда рассматриваемая химическая система близка к полному равновесию (не только относительно компонента А ($\chi = 1$), но и относительно компонента В). Подобное совпадение – достаточно очевидный и известный результат для флуктуаций вблизи равновесного состояния (формула Эйнштейна) [6] и рассмотрения неравновесия как слабо отклоненного от равновесия состояния (согласно идеологии Онзагера [7]);

2) $\theta \rightarrow \infty$. Это равносильно неравенству $J_3 \gg J_1$, т.е. случаю, когда влияние первой из реакций Шлегля стремится к нулю. Последнее приводит к исчезновению нелинейности реакции Шлегля: система двух реакций вырождается до одной простейшей реакции (3). Отметим, что нелинейность реакции является важным, но не определяющим условием нарушения ФТ для термодинамической энтропии. Важнейшей причиной здесь является последовательность отдельных реакций в сложной реакции. Приведем соответствующий пример. В литературе иногда рассматривается более простая разновидность реакции Шлегля [12, 19], в которой реакция (2) имеет тот же вид, а реакция (3) заменяется на следующую:



Таким образом, рассматривается только преобразование компонента А в Х с помощью двух параллельных путей. Компонент В отсутствует. Аналог формулы (12) для подобной реакции приведен в [12, 19]. По аналогии с проделанным выше легко показать, что в этом случае

$$\ln \frac{P(\Delta S)}{P(-\Delta S)} = 2\delta \ln \left(\frac{J_1 + J_4^*}{J_2 + J_3} \right), \quad (18)$$

где $J_4^* = k_4 a$.

В случае параллельных реакций (2) и (17) в отличие от классической реакции Шлегля термодинамическая сила оказывается единственной ($\Delta\mu_{\text{AX}}$) и по аналогии с вышеизложенным для нее $\Delta\mu_{\text{AX}} = \ln \frac{J_1}{J_2} = \ln \frac{J_4^*}{J_3}$. Используя это соотношение, можно преобразовать (18) к виду

$$\ln \frac{P(\Delta S)}{P(-\Delta S)} = 2\delta \ln \left(\frac{J_4^*}{J_3} \right) = 2\delta \Delta\mu_{\text{AX}} = \Delta S, \quad (19)$$

т.е. в данном случае ФТ для термодинамической энтропии уже выполняется.

Таким образом, в настоящей работе с использованием хорошо изученной классической модельной системы приведено аналитическое опровержение существующего в литературе тезиса о том, что флуктуационная теорема является утверждением о диссипативной функции, которая для случаев, рассматриваемых в классической локальной неравновесной термодинамике, сводится к производству термодинамической энтропии²⁾. Результат данной работы указывает на то, что важность указанной теоремы для практического исследования неравновесных систем преувеличена. Наличие некоторой диссипативной функции (обобщенного, а не термодинамического производства энтропии), необходимой для выполнимости теоремы, оказывается неудовлетворительным, поскольку запись функционального вида этой диссипативной функции и процедура ее экспериментального определения очень индивидуальны для каждой из неравновесных систем и требуют значительной информации об устройстве системы (существующих в ней связях и процессах). Подобная информация может быть доступной по большей части либо при работе с математическими моделями неравновесных процессов, либо при рассмотрении самых простейших физических (опытных) систем. В результате ценность информации, даваемой ФТ, резко снижается: она не дает новую информацию о плохо исследованной сложной системе (черном ящике),

а устанавливает эквивалентность двух форм записи некоторого соотношения (диссипативной функции), вид которого для изучаемой (не изученной!) системы априорно неизвестен.

1. D. J. Evans and D. J. Searles, *Adv. Phys.* **51**, 1529 (2002).
2. C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, *Physics Today* **58**, 43 (2005).
3. E. M. Sevick, R. Prabhakar, S. R. Williams, and D. J. Searles, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 603 (2008).
4. U. Seifert, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 126001 (2012).
5. J. C. Reid, S. J. Brookes, D. J. Evans, and D. J. Searles, in *Beyond the Second Law. Entropy Production and Non-equilibrium Systems*, ed. by R. C. Dewar, C. H. Lineweaver, R. K. Niven, and K. Regenauer-Lieb, Springer-Verlag, Berlin (2014), p. 31.
6. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann (1980).
7. L. Onsager, *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
8. S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam (1962).
9. L. M. Martyushev and V. D. Seleznev, *Phys. Rep.* **426**, 1 (2006).
10. R. Dewar, *J. Phys. A: Math. Gen.* **38**, L371 (2005).
11. F. Schlögl, *Z. Physik.* **248**, 446 (1971).
12. C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry, and the Natural Sciences*, 2nd ed., Springer, N.Y. (1985).
13. M. Vellela and H. Qian, *J. R. Soc. Interf.* **6**, 925 (2009).
14. P. Gaspard, *J. Chem. Phys.* **120**, 8898 (2004).
15. U. Seifert, *J. Phys. A: Math. Gen.* **37**, L517 (2004).
16. J.-L. Luo, C. Van den Broeck, and G. Nicolis, *Z. Phys. B: Cond. Matt.* **56**, 165 (1984).
17. C. Y. Mou, J.-L. Luo, and G. Nicolis, *J. Chem. Phys.* **84**, 7011 (1986).
18. J.-L. Luo, N. Zhao, and B. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4149 (2002).
19. I. Matheson, D. F. Walls, and C. W. Gardiner, *J. Stat. Phys.* **12**, 21 (1975).

²⁾ Следует отметить, что в современной литературе энтропия нередко вводится как логарифм некоторой функции распределения, характеризующей микроскопическое поведение системы. В частности, в качестве такой функции можно выбрать $P_{st}(x)$. При подобном введении энтропии соотношение (1) будет тождественно выполняться как следствие (13). Однако, как показано в данной работе, подобным образом определенная энтропия не обладает основными свойствами классической термодинамической энтропии.