

Г. А. БУЛКИН

СЛОЖНОСТЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ИХ РАВНОВЕСНОСТЬ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 IV 1971)

В последнее время в геологической литературе все большее внимание уделяется использованию одного из основополагающих понятий теории информации — информационной энтропии Шеннона — Винера. В ряде работ (1, 2) это понятие применено для оценки меры сложности, разнообразия или неупорядоченности реальных геохимических систем. Информационная энтропия определяется как функция вероятностей состояний, а именно:

$$H = -k \sum_i p_i \log p_i,$$

где p_i — вероятность некоторого единичного состояния, а k — коэффициент, отражающий размерность. В геохимии в качестве p_i часто используются концентрации элементов, и тогда информационная энтропия является оценкой сложности химического состава систем (2). Ниже речь также пойдет о сложности химического состава систем, но ее оценку нам удобнее получить исходя из мольных концентраций c_i :

$$H(c) = -k \sum_i c_i \log c_i \quad (1)$$

или мольных долей x_i химических компонентов системы.

На информационную энтропию, как функцию концентраций компонентов, может быть распространен II закон термодинамики, что является следствием негэнтропийного принципа информации Л. Бриллюена (3), но может быть доказано и независимо от него (4). Зависимость между информационной и термодинамической энтропией открывает новые возможности перед геохимической теорией, поскольку позволяет получить ряд уравнений, связывающих сложность химического состава реальных геохимических объектов с рядом термодинамических функций и параметров.

Один из простейших примеров подобных построений приводится ниже.

В гомогенной геохимической системе, находящейся в газообразном состоянии, константа равновесия, выраженная через мольные концентрации компонентов,

$$K_c = \frac{c_1^{n_1'} \cdot c_2^{n_2'} \cdot c_3^{n_3'}}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3}},$$

где c_1', c_2', c_3' — концентрации веществ и n_1', n_2', n_3' — число их молей после реакции, а c_1, c_2, c_3 и n_1, n_2, n_3 соответственно то же до реакции. Логарифмируем обе части уравнения:

$$\begin{aligned} \ln K_c &= [(n_1' \ln c_1' + n_2' \ln c_2' + \dots) - (n_1 \ln c_1 + n_2 \ln c_2 + \dots)] = \\ &= \left(\sum_i n_i' \ln c_i' - \sum_j n_j \ln c_j \right), \end{aligned}$$

и делим их на объем V , равный объему системы:

$$\ln K_c / V = \sum_i c_i' \ln c_i' - \sum_j c_j \ln c_j.$$

С учетом (1) получаем

$$\ln K_c / V = -H'(c) + H(c), \quad (2)$$

где $H'(c)$ и $H(c)$ — информационные энтропии соответственно до и после реакции, при начальном и конечном состояниях. Это уравнение можно также записать в виде:

$$\ln K_c / V = -\Delta H(c). \quad (3)$$

Реакцию или совокупность реакций между начальным и конечным состояниями геохимической системы удобно назвать преобразованием. Разность энтропий в начальном и конечном состояниях является не чем иным как информацией I , прошедшей преобразование. Тогда

$$I = \ln K_c / V.$$

Из известного равенства, связывающего константы равновесия, выраженные через молярные концентрации (K_c) и парциальные давления (K_p) компонентов,

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}, \quad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура,

$\Delta n = \sum_i n' - \sum_j n$, следует

$$-(\ln K_p / V) + [(\Delta n / V) \ln RT] = \Delta H(c). \quad (5)$$

Учитывая, что

$$\ln K_p = -(\Delta g)_T^0 / RT,$$

где $(\Delta g)_T^0$ — изменение изобарно-изотермического потенциала при стандартном давлении и температуре T , получаем

$$[(\Delta g)_T^0 / RVT] + [(\Delta n / V) \ln RT] = \Delta H(c). \quad (6)$$

В растворах, близких к идеальным, справедливо равенство

$$K_c = K_x V^{-\Delta n},$$

в котором K_x — константа равновесия, выраженная через молярные доли компонентов, V — объем растворителя. Из него следует

$$-(\ln K_x / V) + [(\Delta n / V) \ln V] = \Delta H(c). \quad (7)$$

Если учесть, что

$$\ln K_x = -(\Delta g)_T^p / RT,$$

где $(\Delta g)_T^p$ — изменение изобарно-изотермического потенциала при давлении P и температуре T , то

$$[(\Delta g)_T^p / RVT] + [(\Delta n / V) \ln V] = \Delta H(c). \quad (8)$$

Константа равновесия, выраженная через молярные доли компонентов,

$$K_x = (x_1^{n'_1} \cdot x_2^{n'_2} \cdot x_3^{n'_3} \dots) / (x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2} \cdot x_3^{n_3}).$$

Логарифмируя обе части равенства, имеем:

$$\ln K_x = \sum_i n_i \ln x_i' - \sum_j n_j \ln x_j.$$

Разделив обе части уравнения на общее число молей веществ $\Sigma n = m$ в системе, получаем

$$\ln K_x / m = \sum_i x_i' \ln x_i' - \sum_j x_j \ln x_j,$$

или

$$\ln K_x / m = -H'(x) + H(x) = -\Delta H(x). \quad (9)$$

Для идеальных растворов

$$-\Delta H(x) = -(\Delta g)_T^p / mRT.$$

Для гомогенных систем справедливо уравнение:

$$\ln K_x = -[(\Delta g)_T^0 / RT] - \Delta n \ln P, \quad (10)$$

где P — общее давление в системе. Из (10) после подстановки (9) получаем

$$\Delta H(x) = [(\Delta g)_T^0 / mRT] + [(\Delta n/m) \ln P]. \quad (11)$$

Таким образом, если в геологической системе достигнуто равновесие, сохраняющееся в результате одной или многих прямых и обратных химических реакций, составляющих преобразование, то информационная энтропия и, следовательно, информация, прошедшая данное преобразование, представляет собой не что иное как логарифм константы равновесия, отнесенной к объему системы или к ее массе (в зависимости от выбора аргумента при расчете информационной энтропии).

Для условий, когда химическое взаимодействие происходит при постоянной температуре и постоянных парциальных давлениях всех участвующих в нем веществ и когда к веществам применимы законы идеальных газов, справедливо следующее уравнение Вант-Гоффа:

$$\Delta g = RT \left(\ln \frac{P_1^{*n_1} \cdot P_2^{*n_2} \cdot P_3^{*n_3} \dots}{P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2} \cdot P_3^{n_3} \dots} - \ln K_P \right),$$

где P_1, P_2, P_3, \dots и P_1^*, P_2^*, P_3^* — парциальные давления компонентов, относящиеся к произвольно заданному начальному и конечному (соответственно) составам реакционной системы. Учитывая, что $P_i = c_i RT$, а также (4), получаем

$$\Delta g = RT \left(\ln RT \frac{c_1^{*n_1} \cdot c_2^{*n_2} \cdot c_3^{*n_3}}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3}} - \ln K_c - \Delta n \ln RT \right).$$

Приравнявая

$$c_1^{*n_1} c_2^{*n_2} / c_1^{n_1} c_2^{n_2} = K_c^*$$

получаем

$$\Delta g = RT [(1 - \Delta n) \ln RT + \ln K_c^* - \ln K_c].$$

Учитывая (2) и преобразуя уравнение, приходим к результату:

$$\Delta H(c) - \Delta H^*(c) = (\Delta g / RTV) - \{[(1 - \Delta n) / V] \ln(RT)\}.$$

Принимая во внимание, что в состоянии равновесия $\Delta g = 0$ и $\Delta H^*(c) = 0$, получаем:

$$\Delta H(c) = [(\Delta n - 1) / V] \ln(RT).$$

Следовательно,

$$\Delta H^*(c) = -(\Delta g / RTV). \quad (12)$$

Таким образом, изменение информационной энтропии $H(c)$ в химическом преобразовании равно разности между изменением энтропии, характеризующим превращение в неравновесные состояния, и изменением энтропии, характеризующим превращение в равновесное состояние. Последнее изменение энтропии, характеризующее самопроизвольные фоновые процессы, является не чем иным как «шумом» геохимического преобразования.

Для идеальных газов и разбавленных растворов справедливо и другое уравнение Вант-Гоффа:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{c_1^{*n_1} \cdot c_2^{*n_2} \cdot c_3^{*n_3} \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots} - \ln K_c \right).$$

В соответствии с (3) оно может быть преобразовано в

$$-\Delta H - \Delta H^* = \Delta F / RTV. \quad (13)$$

Из уравнения изохоры химической реакции при постоянном объеме:

$$(\partial \ln K_c / \partial T)_V = \Delta U / RT^2,$$

где U — внутренняя энергия реакции, при использовании (2) следует:

$$\left[\frac{\partial H(c) - \partial H'(c)}{\partial T} \right]_V = \Delta U / RT^2 V.$$

Из теории информации (6) могут быть позаимствованы некоторые оценки информационной энтропии $H(c)$:

$$H \leq \ln n; \quad H \geq -\ln c_{\max}; \quad H = \ln[(2\pi e)^{n/2} \sqrt{R}].$$

В приведенных выражениях n — число компонентов в геохимической системе, c_{\max} — наивысшая концентрация компонентов в системе, R — определитель матрицы коэффициентов корреляции между содержаниями компонентов системы. Из этих выражений вытекает, что в химическом преобразовании разность энтропий начального и конечного состояний может быть оценена следующим образом:

$$\begin{aligned} H(c) - H'(c) &\leq \ln(n/n'); \\ H(c) - H'(c) &\geq \ln(c_{\max}/c'_{\max}); \\ H(c) - H'(c) &= \ln[(2\pi e)^{(n-n')/2} \sqrt{R/R'}], \end{aligned}$$

где со штрихом даны величины, относящиеся к конечному, а без штриха — к начальному состояниям преобразования. Подставляя полученные выражения в (2), для условий равновесия гомогенной геохимической системы получаем:

$$\begin{aligned} \ln K_c &\leq V \ln(n/n'); \quad \ln K_c \geq V \ln(c_{\max}/c'_{\max}), \\ \ln K_c &= V \ln[(2\pi e)^{(n-n')/2} \sqrt{R/R'}]. \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в (5), (8), получаем другой набор соотношений, также характеризующих состояние равновесия. Например:

$$[(\Delta g)_T^0 / RTV] + (\Delta n/V) \ln RT = \ln[(2\pi e)^{(n-n')/2} \sqrt{R/R'}],$$

или

$$[(\Delta g)_T^0 / RTV] + [(\Delta n/V) \ln V] = \ln[(2\pi e)^{(n-n')/2} \sqrt{R/R'}].$$

Для преобразования, не являющегося равновесием, по (12) будет справедливо равенство

$$-(\Delta g / RVT) = \ln[(2\pi e)^{(n^*-n^*)/2} \sqrt{R^*/R'^*}],$$

а по (13) равенство

$$\Delta F / RTV = \ln[(2\pi e)^{(n-n')/(n^*-n^*)} \sqrt{RR^{**} / R'R^*}].$$

Таким образом, сложность геохимических систем находится в функциональной зависимости от их термодинамических параметров и функций (например, температура, давление, свободная энергия, константы равновесия) и статистических характеристик (число компонентов в системе, коэффициенты корреляции между содержаниями компонентов).

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград

Поступило
16 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ch. Pelto, J. Geol., 62, № 5, 501 (1954). ² Т. Г. Петров, ДАН, 191, № 4, 924 (1970). ³ Л. Бриллюэн, Наука и теория информации, М., 1960. ⁴ Г. А. Булкин, Первичные ореолы и их использование при поисках и разведке рудных месторождений (Матер. к III Ленингр. геохим. конфер.), Л., 1969, стр. 16. ⁵ В. А. Киреев, Краткий курс физической химии, М., 1969. ⁶ Ф. П. Тарасенко, Введение в курс теории информации, Томск, 1963.