

УДК 536.75

## **Применение принципа Ле Шателье – Брауна для интерпретации результатов долговременных измерений флуктуаций напряжения в малых объемах электролита**

Глаголев К. В.<sup>1</sup>, Морозов А. Н.<sup>1,\*</sup>

[\\*amor59@mail.ru](mailto:amor59@mail.ru)

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

---

Проведено обсуждение использования принципа Ле Шателье – Брауна для описания равновесных состояний в различных физических задачах. В качестве примеров применения принципа Ле Шателье – Брауна приведено его использование в задачах химической термодинамики, механики, электродинамики, а так же при описании биосферных процессов. Установлена обратная зависимость значений мер Кульбака флуктуаций напряжения в малом объеме электролита от плотности производства энтропии в окружающей среде. Показано, что воздействие диссипативных процессов на изолированную электролитическую ячейку может быть объяснено с использованием принципа Ле Шателье – Брауна. Рассчитан коэффициент корреляции значений мер Кульбака и плотности производства энтропии при преобразовании солнечного света в тепловое излучение земной поверхности.

**Ключевые слова:** принцип Ле Шателье – Брауна, термодинамическая система, производство энтропии, флуктуации напряжения, мера Кульбака

---

Принцип Ле Шателье – Брауна был сформулирован для описания термодинамических систем, находящихся в состоянии равновесия [1, 2]. Согласно этому принципу внешние воздействия, выводящие термодинамическую систему из состояния устойчивого равновесия, вызывают в ней протекание процессов, которые стремятся уменьшить результат этого внешнего воздействия.

Первоначально этот принцип был сформулирован Ле Шателье для описания обратимых химических реакций, при которых увеличение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в сторону образования продуктов реакции [3, 4]. В последствие этот принцип был обобщен Брауном для равновесных термодинамических систем.

Примером применения принципа Ле Шателье – Брауна в механике является гироскопический эффект, который заключается в стремлении гироскопа при приложении к нему внешнего момента сил повернуть свою ось таким образом, чтобы уменьшить угол между вектором момента импульса гироскопа и вектором момента сил [5]. Из этого

примера следует, что при внешнем воздействии в механической системе происходят такие изменения, которые стремятся уменьшить результат этих воздействий. Приведенное свойство гироскопа позволяет наглядно продемонстрировать применимость принципа Ле Шателье – Брауна в механике. Также примером этого принципа является модель регулятора Уатта [6].

Принцип Ле Шателье – Брауна является обобщением правила Ленца в электродинамике утверждающего, что индукционный ток в проводящем контуре всегда направлен так, чтобы противодействовать изменению магнитного потока через поверхность, ограниченную этим контуром [7].

Принцип Ле Шателье – Брауна может быть применен к термодинамической системе, выводимой из состояния равновесия не только внешним воздействием, но и под влиянием сильных флуктуаций, возникающих в самой системе. В этом случае в системе происходят такие изменения, которые стремятся скорейшим образом вернуть ее в состояние равновесия, при этом происходит возрастание энтропии системы. Расширенный принцип Ле Шателье – Брауна позволяет применить его к такой термодинамической системе, находящейся в неравновесном состоянии, какой является Земля [8].

Применения принципа Ле Шателье – Брауна к биосферным процессам позволяет проводить предсказания развития экологической ситуации, основываясь на описании биосферы как саморегулирующейся системе [9]. Жизнь на Земле (особенно разумная) выступает в качестве эффективного фактора перевода ее в равновесное состояние, при этом происходит быстрое увеличение энтропии системы.

В рамках использования принципа Ле Шателье – Брауна может быть дано объяснение наблюдаемому в экспериментах воздействию внешних диссипативных процессов на изолированную термодинамическую систему [10, 11]. Указанное воздействие может быть объяснено в рамках предположения о сохранении квантовой нелокальности в макроскопическом пределе [12-14]. Рассмотрим возможное объяснение результатов описанного ниже эксперимента с использованием принципа Ле Шателье – Брауна.

В период с 20 марта 2011 года по 8 апреля 2015 года (с небольшими перерывами с 20 декабря 2012 года по 10 марта 2013 года и с 19 июня по 24 сентября 2013 года) проводились измерения флуктуаций напряжения в малом объеме электролита, размещенного в электролитической ячейке, конструкция которой описана в работе [14]. Электролитическая ячейка была экранирована от электромагнитных наводок, герметизирована и теплоизолирована от воздействия окружающей среды. По измеренным с частотой 30 кГц значениям флуктуаций напряжения при усреднении за одну минуту вычислялась мера Кульбака  $H$ , которая далее усреднялась и прорежалась на периоде времени, равном одному часу.

Мера Кульбака широко применяется для описания неравновесных термодинамических систем [15, 16]. Чем больше мера Кульбака, тем состояние

термодинамической системы дальше от равновесия. В работах [17-19] она использована как параметр, характеризующий флуктуации напряжения на электролитических ячейках. Полученные в этих работах результаты указывают на наличие долговременных изменений меры Кульбака вследствие воздействия внешних метеорологических процессов. При этом повышение температуры окружающего атмосферного воздуха (или его абсолютной влажности) приводит к уменьшению меры Кульбака, а, следовательно, к приближению термодинамической системы к равновесному состоянию.

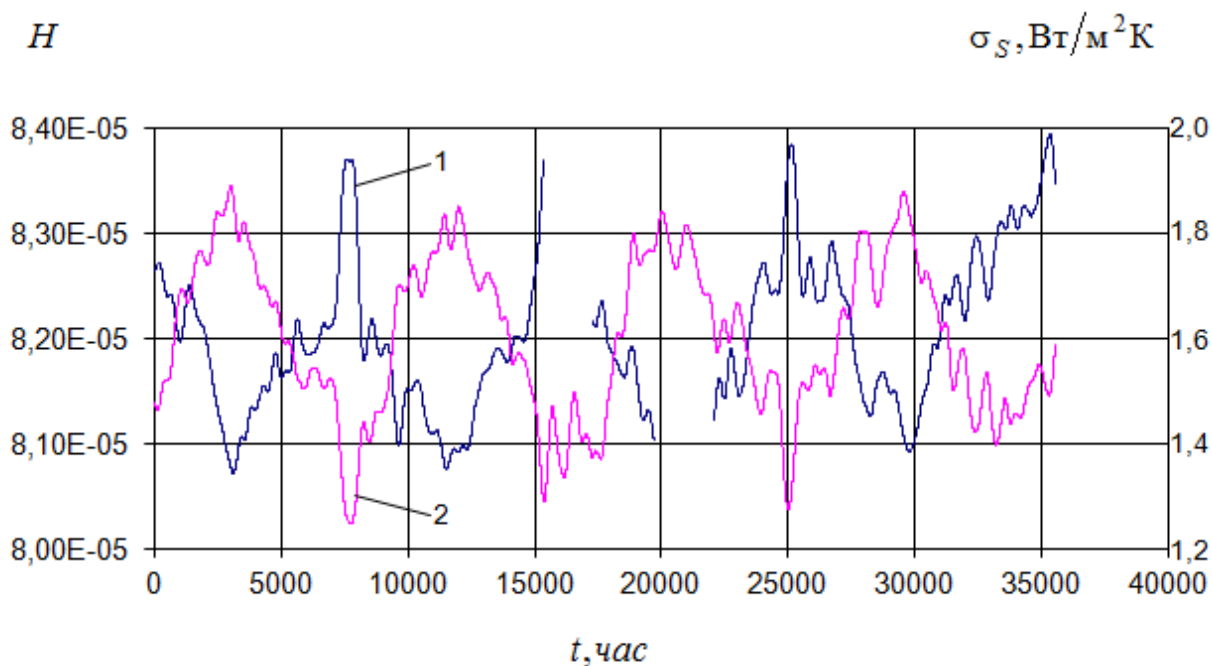
Одним из основных параметров, характеризующих диссипативные процессы, является производство энтропии [20]. Для метеорологических процессов наибольший вклад в производство энтропии вносит преобразование солнечного света в тепловое излучение земной поверхности. Тогда плотность производство энтропии для единицы поверхности Земли можно в первом приближении рассчитать по формуле из работы [8]:

$$\sigma_S = \frac{4}{3} \left( \frac{W_T}{T_3} - \frac{W_C}{T_C} \cos \gamma \right), \quad (1)$$

где:  $W_T = \sigma T_3^4$  - мощность теплового излучения Земли с одного квадратного метра,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{К}^4)$  - постоянная Стефана-Больцмана,  $T_3$  - температура Земли,  $W_C = 1368 \text{ Вт}/\text{м}^2$  - интенсивность падающего на Землю солнечного излучения,  $T_C = 5778 \text{ К}$  - температура солнечной радиации,  $\gamma$  - угол падения солнечных лучей на поверхность Земли, который зависит от времени года и суток.

В первом приближение будем считать, что температура поверхности Земли  $T_3$  равна температуре насыщенного водяного пара  $Td$ , данные о величине которой были взяты с сайта «Погода и климат» ([www.pogodaiklimat.ru](http://www.pogodaiklimat.ru)) для метеостанции г. Москвы, расположенной на ВДНХ (индекс WMO: 27612). Для периода времени, соответствующего периоду проведения эксперимента, по формуле (1) вычислялась плотность производства энтропии  $\sigma_S$ , которая далее подвергалась низкочастотной фильтрации для сигналов с периодами более 480 часов (20 суток). Расчет коэффициентов корреляции меры Кульбака  $H$ , отфильтрованных аналогичным образом, и значений плотности производства энтропии  $\sigma_S$ , позволил получить значения корреляционной функции  $K(H, \sigma_S) = -0,847 \pm 0,062$  при запаздывании значений мер Кульбака  $H$  от плотности производства энтропии  $\sigma_S$  на 70-80 часов.

На рис. 1 приведены полученный в эксперименте график зависимости меры Кульбака  $H$  от времени (кривая 1) и аналогичный график для рассчитанной величины производства энтропии  $\sigma_S$  (кривая 2).



**Рис. 1.** Графики зависимости мер Кульбака  $H$  (кривая 1) и поверхностной плотности производства энтропии  $\sigma_S$  (кривая 2)

На приведенных графиках хорошо видна обратная зависимость мер Кульбака  $H$  и плотности производства энтропии  $\sigma_S$ . Приведенное выше значение коэффициента корреляции  $K(H, \sigma_S)$ , имеющее отрицательную величину, подтверждает обратную зависимость этих параметров друг относительно друга.

Таким образом, в результате проведенных долговременных измерений флуктуаций напряжения на электролитической ячейке удалось установить, что при возрастании производства энтропии во внешней среде происходит уменьшение меры Кульбака указанных флуктуаций. Это означает, что флуктуации напряжения в малом объеме электролита в изолированной от внешней среды электролитической ячейке становятся более равновесными.

Описанное явление может быть объяснено с помощью принципа Ле Шателье – Брауна, который в данном случае указывает на то, что термодинамическая система при воздействии внешних диссипативных процессов стремится перейти в более равновесное состояние.

### Список литературы

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. Т. 2. М.: Физматлит, 2005. 544 с.
2. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2007. 272 с.

3. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н. Химия: учебник. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. 748 с.
4. Лебедев Ю.А., Фадеев Г.Н., Голубев А.М., Шаповал В.Н. Химия: учебник для бакалавров. М.: Изд-во Юрайт, 2014. 527 с.
5. Фриш С.Э., Тиморева А.В. Курс общей физики. Т. 1. СПб.: Изд-во «Лань», 2006. 480 с.
6. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Применение принципа Ле-Шателье – Брауна в различных физических задачах // Восьмая конференция «Необратимые процессы в природе и технике»: сб. тр. Ч. 3. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. С. 224.
7. Мартинсон Л.К., Морозов А.Н., Смирнов Е.В. Электромагнитное поле. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2013. 422 с.
8. Изаков М.Н. Самоорганизация и информация на планетах и в экосистемах // Успехи физических наук. 1997. Т. 167, № 10. С. 1087-1094.
9. Тарко А.М. Устойчивость биосферных процессов и принцип Ле Шателье // Доклады АН. 1995. Т. 343, № 3. С. 393-395.
10. Korotaev S.M., Morozov A.N., Serdyuk V.O., Machinin V.A., Gorokhov J.V., Machinin V.A. Experimental study of macroscopic nonlocality of large-scale natural dissipative processes // NeuroQuantology. 2005. Iss. 4. P. 275-294.
11. Коротаев С.М., Буднев Н.М., Сердюк В.О., Горохов Ю.В., Киктенко Е.О., Панфилов А.И. Байкальский эксперимент по наблюдению опережающих нелокальных корреляций крупномасштабных процессов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2014. № 1. С. 35-53.
12. Benatti F., Floreanini R., Piani M. Environment induced entanglement in Markovian dissipative dynamics // Physical Review Letters. 2003. Vol. 91, no. 7. Art. no. 070402-4. DOI: [10.1103/PhysRevLett.91.070402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.070402)
13. Julsgaard B., Kozhelkin A., Polzik E.S. Experimental long lived entanglement of two macroscopic objects // Nature. 2001. Vol. 413. P. 400-403.
14. Коротаев С.М., Морозов А.Н., Сердюк В.О., Сорокин М.О. Проявление макроскопической нелокальности в некоторых естественных диссипативных процессах // Известия ВУЗов. Физика. 2002. № 5. С. 3-14.
15. Зарипов Р.Г. Новые меры и методы в теории информации. Казань: Изд-во Казан. гос. тех. ун-та, 2005. 364 с.
16. Климонтович Ю.Л. Турбулентное движение и структура хаоса: Новый подход к статистической теории открытых систем. М.: Наука, 1990. 320 с.
17. Морозов А.Н. Предварительные результаты измерений меры Кульбака флуктуаций напряжения на электролитической ячейке // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2011. № 2. С. 16-24.

18. Морозов А.Н. Применение меры Кульбака для оценки долговременных изменений флуктуаций напряжения на электролитической ячейке // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2013. № 3. С. 52-61.
19. Морозов А.Н. Зависимость меры Кульбака флуктуаций напряжения на электролитических ячейках от метеорологических факторов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2015. № 3. С. 47-57.
20. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: пер. с англ. М.: Мир, 2002. 462 с.

## **The Application of Le Chatelier – Brown Principle for Interpretation of the Results of the Long- Lasting Fluctuations of the Electric Strength in Minor Volumes of Electrolytes**

K.V. Glagolev<sup>1</sup>, A.N. Morozov<sup>1,\*</sup>

[\\*amor59@mail.ru](mailto:amor59@mail.ru)

<sup>1</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

---

**Keywords:** Le Chatelier – Brown principle, thermodynamic system, production of entropy, fluctuations of the electric strength, Kullback's measures

---

The paper discusses a Le Chatelier – Brown principle to describe a balanced state in various physical problems. The Le Chatelier – Brown principle applications are demonstrated in problems of chemical thermodynamics, mechanics, electrodynamics as well as in descriptions of biosphere processes. The paper defines an inverse correlation for the Kullback's measure values of fluctuations of the electric strength in minor volumes of electrolytes on the density of entropy production in the environment. It shows that influence of dissipative processes on isolated electrolytic cell can be described using the Le Chatelier – Brown principle. The correlation coefficient of Kullback's measure values and density of entropy production in transformation of the Sun radiation into the Earth surface thermal radiation is calculated.

### **References**

1. Sivukhin D.V. *Obshchii kurs fiziki. Termodinamika i molekulyarnaya fizika. T. 2* [The global course of physic. Thermodynamic and molecular physics. Vol. 2]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2005. 544 p. (in Russian).
2. Glagolev K.V., Morozov A.N. *Fizicheskaya termodinamika* [Physical thermodynamics]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2007. 272 p. (in Russian).
3. Gurov A.A., Badaev F.Z., Ovcharenko L.P., Shapoval V.N. *Khimiya* [Chemistry]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2004. 748 p. (in Russian).
4. Lebedev Yu.A., Fadeev G.N., Golubev A.M., Shapoval V.N. *Khimiya* [Chemistry]. Moscow, Yurait Publ., 2014. 527 p. (in Russian).
5. Frish S.E., Timoreva A.V. *Kurs obshchei fiziki. T. 1* [The course of general physics. Vol. 1]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2006. 480 p. (in Russian).
6. Glagolev K.V., Morozov A.N. The Le Chatelier – Brown principle for various application physical problems. *Vos'maya konferentsiya "Neobratimye protsessy v prirode i tekhnike"*:

- sb. tr. Ch. 3* [Proc. of the 8<sup>th</sup> conference “Irreversible Processes in Nature and Technics”. Pt. 3]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2015, p. 224. (in Russian).
7. Martinson L.K., Morozov A.N., Smirnov E.V. *Elektromagnitnoe pole* [Electromagnetic field]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2013. 422 p. (in Russian).
  8. Izakov N. Self-organization and information for planets and ecosystems. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1997, vol. 167, no. 10, pp. 1087-1094. (English version of journal: *Physics-Uspekhi*, 1997, vol. 40, no. 10, pp. 1035-1042.).
  9. Tarko A.M. Resistance of biosphere processes and Le Chatelier – Brown principle. *Doklady AN*, 1995, vol. 343, no. 3, pp. 393-395. (in Russian).
  10. Korotaev S.M., Morozov A.N., Serdyuk V.O., Machinin V.A., Gorokhov J.V., Machinin V.A. Experimental study of macroscopic nonlocality of large-scale natural dissipative processes. *NeuroQuantology*, 2005, iss. 4, pp. 275-294.
  11. Korotaev S.M., Budnev N.M., Serdyuk V.O., Gorokhov Yu.V., Kiktenko Ye.O., Panfilov A.I. The Baikal Experiment Regarding the Observations of Leading Nonlocal Correlations of Large-Scale Processes. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki = Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural science*, 2014, no. 1, pp. 35-53. (in Russian).
  12. Benatti F., Floreanini R., Piani M. Environment induced entanglement in Markovian dissipative dynamics. *Physical Review Letters*, 2003, vol. 91, no. 7, art. no. 070402-4. DOI: [10.1103/PhysRevLett.91.070402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.070402)
  13. Julsgaard B., Kozhelkin A., Polzik E.S. Experimental long lived entanglement of two macroscopic objects. *Nature*, 2001, vol. 413, pp. 400-403.
  14. Korotaev S.M., Morozov A.N., Serdyuk V.O., Sorokin M.O. Manifestation of the Macroscopic Nonlocality in Some Natural Dissipation Processes. *Izvestiya VUZov. Fizika*, 2002, no. 5, pp. 3-14. (English version of journal: *Russian Physics Journal*, 2002, vol. 45, iss. 5, pp. 431-444. DOI: [10.1023/A:1021091202468](https://doi.org/10.1023/A:1021091202468) ).
  15. Zaripov R.G. *Novye mery i metody v teorii informatsii* [New measures and methods in theory of information]. Kazan, KSTU Publ., 2005. 364 p. (in Russian).
  16. Klimontovich Yu.L. *Turbulentnoe dvizhenie i struktura khaosa: Novyi podkhod k statisticheskoi teorii otkrytykh sistem* [String motion and structure of chaos: New approach to statistic theory of open systems]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 320 p. (in Russian).
  17. Morozov A.N. Preliminary Results of Recording the Kullback Measure of Voltage Fluctuations on Electrolytic Cell. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki = Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural science*, 2011, no. 2, pp. 16-24. (in Russian).
  18. Morozov A.N. Application of the Kullback measure for estimation of long-term variations in voltage fluctuations on the electrolytic cell. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki = Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural science*, 2013, no. 3, pp. 52-61. (in Russian).



19. Morozov A.N. The dependence of Kullbach's measures of electric strength fluctuation of electrolyte cells on meteorological factors. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki = Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural science*, 2015, no. 3, pp. 47-57. (in Russian).
20. Kondepudi D., Prigogine I. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley & Sons, 1998. 506 p. (Russ. ed.: Prigogine I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika. Ot teplovykh dvigatelei do dissipativnykh struktur*. Moscow, Mir Publ., 2002. 462 p.).