



**Review Paper**

**مقاله مروری**

**A review on Thermodynamics in Water Cycle with Emphasizing on Entropy and Maximum Entropy Production Principle**

**مروری بر نگاه ترمودینامیکی به بیلان آب با تأکید بر انتروپی و اصل تولید حداکثر انتروپی**

Diba Ghonchepour<sup>1</sup> and Abdolreza Bahremand<sup>2\*</sup>

دبا غنچه پور<sup>۱</sup> و عبدالرضا بهره مند<sup>۲\*</sup>

1- Ph.D. Student, Department of Watershed Management, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

۱- دانشجوی دکتری آبزی‌داری، گروه آبزی‌داری، دانشکده مرتع و آبزی‌داری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

2- Professor, Department of Watershed Management, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, , Gorgan, Iran.

۲- استاد، گروه آبزی‌داری، دانشکده مرتع و آبزی‌داری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

\*Corresponding Author, Email: [abdolreza.bahremand@yahoo.com](mailto:abdolreza.bahremand@yahoo.com)

\*نویسنده مسئول، ایمیل: [abdolreza.bahremand@yahoo.com](mailto:abdolreza.bahremand@yahoo.com)

Received: 19/09/2021

Revised: 27/11/2021

Accepted: 29/11/2021

© IWWA

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۸

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۰/۰۹/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۸

© انجمن آب و فاضلاب ایران

**Abstract**

**چکیده**

Hydrological cycle is directed into thermodynamic non-equilibrium state and maximum entropy production through thermodynamic processes. Therefore, it is possible to understand and describe hydrological cycle through computation of entropy production rate and the maximum entropy production principle (MEP). Based on MEP, if there are sufficient degrees of freedom within a system, it will adopt a steady state at which entropy production is maximized under existing restrictions. This principle can help to estimate the hydrological components and parameters without need for detailed understanding of watershed characteristics. Due to the importance of this issue in the science of hydrological modeling and the lack of Persian resources in this field, the present study examines the hydrological cycle from a thermodynamic point of view using valid scientific sources. In this study, the hydrological cycle is considered as a thermodynamic system and the method of calculating entropy production rate by components of water balance is presented. Also, how to estimate hydrological components using the MEP principle is explained in a simple example. Overall, the MEP principle holds great promise for equipping us with a better understanding of the organization of hydrological processes within the Earth system and development of the models based on non-equilibrium thermodynamic.

در نگاه ترمودینامیکی به چرخه هیدرولوژی، این چرخه از طریق فرایندهای ترمودینامیک به سوی وضعیت غیرتعادلی ترمودینامیکی و تولید حداکثر انتروپی پیش می‌رود. لذا امکان شناخت و توصیف آن از طریق محاسبه نرخ تولید انتروپی و اصل تولید حداکثر انتروپی (MEP) وجود دارد. بر طبق اصل MEP اگر در یک سیستم به اندازه کافی درجه آزادی وجود داشته باشد، آن سیستم وضعیت پایدار را اتخاذ خواهد کرد، به طوری که تولید انتروپی در آن تحت محدودیت‌های موجود حداکثر می‌شود. اصل MEP می‌تواند به برآورد مؤلفه‌ها و پارامترهای هیدرولوژیکی در حوزه آبخیز بدون نیاز به شناخت تفصیلی مشخصات سیستم کمک نماید. با توجه به اهمیت این موضوع در علم مدل‌سازی هیدرولوژیکی و کمبود منابع فارسی در این زمینه، مطالعه حاضر با استفاده از منابع علمی معتبر چرخه هیدرولوژی را با نگاه ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می‌دهد. در این مطالعه چرخه هیدرولوژی به عنوان یک سیستم ترمودینامیکی مورد توجه قرار می‌گیرد و نحوه محاسبه نرخ تولید انتروپی توسط هر یک از مؤلفه‌های بیلان آب ذکر می‌شود. هم‌چنین، نحوه برآورد مؤلفه‌های هیدرولوژیکی با استفاده از اصل MEP در خلال یک مثال ساده بیان می‌شود. به طور کلی، اصل MEP نویدی بزرگ است برای شناخت بهتر فرایندهای هیدرولوژیکی درون سیستم زمین و توسعه مدل‌ها بر اساس ترمودینامیک غیرتعادلی.

**Keywords:** Maximum entropy production principle, Non-equilibrium state, Optimality, Thermodynamic, Water balance

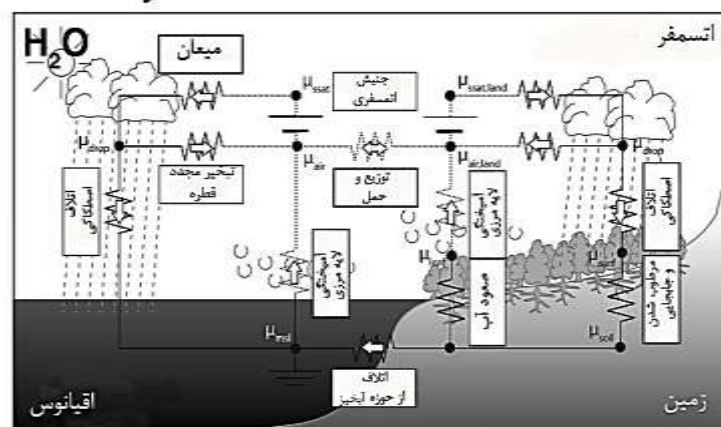
**کلمات کلیدی:** ترمودینامیک، اصل تولید حداکثر انتروپی، بهینگی، بیلان آب، وضعیت غیرتعادلی

بر اساس رویکرد بهینگی اگر شناخت از بخش‌های یک سیستم به صورت تفصیلی هم نباشد می‌توان ویژگی‌های سیستم را پیش‌بینی کرد، مشروط بر این‌که تابع هدف و محدودیت‌های سیستم شناخته شده باشند و بخش‌های آن تقریباً به‌طور خودسازمانده برای دستیابی به هدف کل سازمان یابند. اصل تولید حداکثر انرژی (MEP) شکلی از آپتیمالیتی و ضرورتاً پیامدی از قانون دوم ترمودینامیک است که برای سیستم‌های غیرتعادلی توسعه یافته است (Kleidon and Schymanski, 2009; Kleidon, 2008). انرژی معیاری است برای نشان دادن بی‌نظمی است که در یک سیستم در هنگام فعالیت آن سیستم به وجود می‌آید (قویدل رحیمی، ۱۳۸۶). اصل تولید حداکثر انرژی، مبتنی بر مکانیک آماری و تئوری اطلاعات، بیان می‌کند که فرایندهای ترمودینامیکی دور از تعادل ترمودینامیکی با وضعیت‌های پایداری انطباق خواهند یافت که در آن انرژی را مستهلک ساخته<sup>۷</sup> و در حداکثر نرخ ممکن، انرژی تولید می‌نمایند (Kleidon et al., 2010). بنابراین، برطبق اصل MEP، اگر در یک سیستم به اندازه کافی درجه آزادی وجود داشته باشد آن سیستم وضعیت پایداری را اتخاذ خواهد کرد، به طوری که تولید انرژی در آن تحت محدودیت‌های موجود حداکثر می‌شود (Martyushev and Seleznev, 2006; Kleidon, 2009).

از آنجا که سیستم زمین و چرخه هیدرولوژی واقع در آن از طریق فرایندهای ترمودینامیک به سوی وضعیت نامتعادل ترمودینامیکی<sup>۸</sup> هدایت می‌شوند (Kleidon, 2008; Kleidon, 2009) و تمام فرایندهای این سیستم در معرض تبدیل انرژی، جرم و مومنتوم هستند، امکان شناخت و توصیف سیستم زمین و چرخه هیدرولوژی از طریق محاسبه نرخ تولید انرژی و اصل تولید حداکثر انرژی وجود دارد (Dyke and Kleidon, 2010). در زمینه استفاده از بهینگی (آپتیمالیتی) ترمودینامیکی برای پیش‌بینی بیلان آب حوزه آبخیز تلاش‌هایی صورت گرفته است. Hildebrandt et al. (2016) پیشنهاد نمودند که گیاهان جذب آب ریشه خود را با به حداقل رساندن سرمایه‌گذاری انرژی مورد نیاز از طریق برداشت یکنواخت مکانی آب از خاک‌های یکنواخت بهینه می‌نمایند. Zehe et al. (2013) نشان دادند که تراکم بهینه ترمودینامیکی خلل و فرج درشت (ماکروپورها) ایجاد شده توسط سوراخ کرم‌ها که انتشار انرژی آزاد در طی رویدادهای تغذیه را حداکثرسازی نموده امکان پیش‌بینی قابل پذیرش و بدون واسنجی پاسخ بارش-رواناب یک حوزه آبخیز متوسط مقیاس را با یک مدل هیدرولوژیکی مبتنی بر فیزیک فراهم می‌نماید. Porada et al. (2011) بیلان آب ۳۵ عدد از بزرگترین حوزه‌های

سیستم‌های طبیعی وجودهایی<sup>۱</sup> خودسازمانده<sup>۲</sup> هستند که در مقیاس‌های مختلف زمانی و مکانی فعالیت می‌نمایند و با دنبال نمودن توابع هدف مشخصی، خود سازمان می‌یابند (Schymanski, 2008). این فرض که هر وجود، مشروط به محدودیت‌ها و با توجه به یک تابع هدف، خود سازمان می‌یابد رویکرد بهینگی (آپتیمالیتی)<sup>۳</sup> نامیده می‌شود (Schymanski, 2011). رفتار سیستم‌های طبیعی با شناخت اصول حاکم بر بهینگی قابل پیش‌بینی است (Schymanski, 2008). فرضیه اصول بهینگی ترمودینامیکی<sup>۴</sup> این است که یک سیستم به سوی وضعیتی نزدیک به حد (خواه حداقل یا حداکثر) تکامل می‌یابد و تا زمانی که شرایط مرزی آن سیستم پایدار بماند، در آن وضعیت می‌ماند (Westhoff et al., 2019). در حقیقت این را می‌توان در رشته‌ها و در مقیاس‌های متفاوت یافت: کلروپلاست‌ها در سلول‌ها برای افزایش فتوسنتز، خود سازمان می‌یابند. روزه‌ها در برگ‌ها کارایی مصرف آب را حداکثر می‌سازند. تاج‌پوشش درختان گیش نور و پردازش را حداکثر می‌سازند. شکاف‌های خاک، هدایت گرما را حداکثر می‌سازند. چرخش‌های اتمسفری و اقیانوسی جهانی، آمیختگی حرارتی را افزایش می‌دهند (Schymanski, 2008). در زمینه کاربرد رویکردهای ترمودینامیک و آپتیمالیتی برای توصیف بهتر فرایندهای سیستم زمین به‌طور کلی و بیلان آب بر روی زمین به‌طور خاص پیشرفت‌هایی صورت گرفته است (Kleidon and Schymanski, 2008). در سال‌های اخیر اصول مبتنی بر بهینگی پیشنهاد شده‌اند که بتوانند پارامترهای مدل و بنابراین رفتار مدل را بهتر برآورد نمایند (Westhoff and Zehe, 2013). در مقیاس کوچک یک حوزه آبخیز، معادله بیلان آب به جزئیات زیادی مانند ویژگی‌های خاک، شیب و جهت سطح و پوشش گیاهی بستگی دارد. بدین مفهوم که برای پیش‌بینی بیلان آب در مقیاس بزرگتر به مقدار زیادی اطلاعات در مقیاس کوچک نیاز است (Kleidon and Schymanski, 2008). اغلب مدل‌های هیدرولوژیکی که برای شبیه‌سازی بیلان آب در مقیاس حوزه آبخیز و بزرگتر از آن توسعه یافته‌اند به همین صورت بنیان‌گذاری شده‌اند و به اطلاعات تفصیلی تا مقیاس بسیار کوچک گریه<sup>۵</sup> نیاز دارند. در مقابل، مدل‌های مبتنی بر آپتیمالیتی بر اساس این فرضیه هستند که با توجه به شرایط محیطی گذشته، سیستم موردنظر (مانند حوزه آبخیز، رودخانه، نوع پوشش گیاهی، یا درختان منفرد) رفتار خود را منطبق با یک اصل سازمانی معین، سازمان می‌دهد (Westhoff et al., 2014).

(Renner, 2013). با در نظر گرفتن زمین به عنوان یک سیستم ترمودینامیکی می‌توان جهت‌های کلی را شناسایی نموده و عملکردی ساده را استنباط کرد. زیرا ترمودینامیک محدودیت‌هایی اساسی بر پویایی‌ها تحمیل می‌نماید که تبدیلات انرژی و وضعیت‌های نامتعادل، پویایی‌های مهم فرایندهای سیستم زمین هستند (Kleidon, 2020). تبادل آب در سطح زمین با ورود آب از طریق بارش و خروج آن به اتمسفر از طریق تولید رواناب و تبخیر و تعرق پیش می‌رود. این فرآیند به شدت به بیلان انرژی سطح از طریق شار<sup>۹</sup> گرمای نهان تبخیر و تعرق بستگی دارد، اما به پویایی‌های اتمسفر و بیوسفر زمینی نیز وابسته است (Kleidon et al., 2009). چرخه هیدرولوژی جهانی شامل فرآیندهایی مانند انتقال فاز از جامد به مایع به گاز است، مانند ذوب برف، تبخیر آب، میعان یا تراکم بخار، انتقال بخار آب به عرض‌های بالاتر و به زمین توسط گردش اتمسفری، ترکیب<sup>۱۰</sup> آب مایع با ماتریس خاک بر روی زمین و جریان آب در سیستم‌های رودخانه و بازگشت به اقیانوس است (Kleidon et al., 2009). (شکل ۱).



شکل ۱- یک نمودار ساده از فرایندهای برگشت‌ناپذیر در چرخه آب جهانی (Kleidon, 2009)

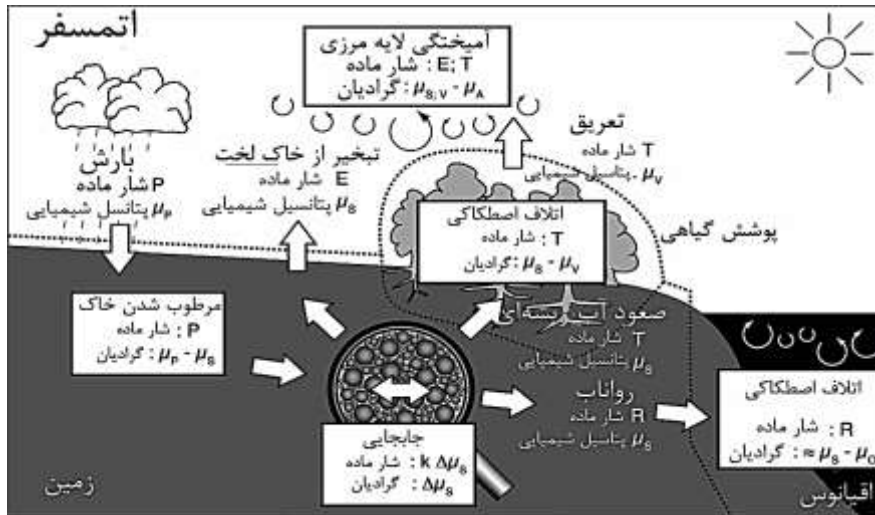
ترمودینامیکی دور می‌شود که بارندگی موجب مرطوب شدن خاک می‌شود. در پی آن سیستم از وضعیت تعادلی خارج شده و یک گرادیان پتانسیل شیمیایی بین سطح خاک و درون آن ایجاد می‌شود. این گرادیان موجب ایجاد یک شار ماده (در این جا، رطوبت) می‌شود، به طوری که رطوبت از سطح خاک به درون آن جریان می‌یابد. با ایجاد این شار، از گرادیان پتانسیل شیمیایی بین سطح خاک و درون خاک کاسته می‌شود و سیستم در برای دستیابی به وضعیت تعادل ترمودینامیکی پیش می‌رود. تبادل شار و نیرو برای بسیاری از فرایندهای هیدرولوژیکی روی زمین وجود دارد که شارها به طور کلی گرادیان پتانسیل شیمیایی را کاهش می‌دهند (شکل ۲) (Kleidon and Schymanski, 2008).

زمین را با استفاده از مدل SIMBA شبیه‌سازی نمودند و پارامترهای کنترل‌کننده جذب آب ریشه را با استفاده از حداکثرسازی تولید انتروپی استنباط کردند. با توجه به اهمیت موضوع مطرح شده در علم مدل‌سازی هیدرولوژیکی و نوین بودن آن و نیز کمبود منابع فارسی در این زمینه، مطالعه حاضر با استفاده از منابع علمی معتبر، چرخه هیدرولوژی را با نگاه ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می‌دهد و پس از بیان نحوه محاسبه تولید انتروپی به‌ازای هریک از مؤلفه‌های بیلان آب، استفاده از اصل تولید حداکثر انتروپی به عنوان یک اصل بهینگی برای برآورد مؤلفه‌های هیدرولوژیکی را از طریق یک مثال ساده (برگرفته از Kleidon and Schymanski, 2008) تشریح می‌نماید.

## ۲- تولید انتروپی از تبادل آب در سطح زمین

برای در نظر گرفتن کامل تبدیلات انرژی در ترمودینامیک، سیستمی با مرز مشخص در نظر گرفته می‌شود که از طریق آن گرما، ماده و دیگر خواص فیزیکی تبادل می‌یابند (Kleidon and

در شکل ۱ چرخه آب جهانی به صورت مدار الکتریکی ترسیم شده است که پتانسیل‌ها، پتانسیل‌های شیمیایی را نشان می‌دهد (Kleidon, 2009). مقاومت‌ها، فرآیندهای انتشاری یا اتلافی (اتلاف اصطکاکی، تقطیر، جنبش اتمسفری، تبخیر و تعرق مجدد قطرات، پخش و حمل، اختلاط لایه مرزی، صعود آب، اتلاف از حوزه آبخیز، هوازدگی و جابجایی) هستند و باتری‌ها فرآیندهایی هستند که انرژی‌های آزاد را تولید کرده و از این طریق این چرخه را پیش می‌برند. نقطه‌چین‌ها ترکیبات در وضعیت گاز و خط‌چین‌ها ترکیبات در وضعیت محلول<sup>۱۱</sup> را نشان می‌دهند. خطوط تیره وضعیت‌های مایع یا جامد را نشان می‌دهند (Kleidon, 2009). بیلان آب در روی زمین هنگامی از تعادل



شکل ۲- نمودار شماتیک سطح زمین که در آن زمین به‌عنوان یک سیستم ترمودینامیک در نظر گرفته شده است (Kleidon and Schymanski, 2008)

می‌تواند بر این امر دلالت داشته باشد که این چرخش به قویترین جنبش همرفتی که رطوبت را تا حد ممکن برداشت می‌کند وابسته است. از این دیدگاه، به نظر می‌رسد وضعیت MEP نشان‌دهنده‌ی این است که چرخه هیدرولوژی اتمسفری در دورترین نقطه از تعادل ترمودینامیکی قرار دارد و متوسط رطوبت نسبی کمترین مقدار ممکن را دارا است (Kleidon, 2009). کمی‌سازی نرخ تولید انرژی امکان اندازه‌گیری ماهیت استهلاکی<sup>۱۵</sup> چرخه هیدرولوژی و برگشت‌ناپذیری آن را فراهم می‌کند و مبنایی برای شناسایی برخی از مشخصات عملکردی کلی را فراهم می‌کند. بنابراین، این دیدگاه ترمودینامیکی امکان بررسی قابلیت کاربرد اصل تولید حداکثر انرژی برای هیدرولوژی سطحی و خاک را فراهم می‌کند. در ادامه براساس (Kleidon et al., 2009) نحوه محاسبه نرخ تولید انرژی توسط هر یک از مؤلفه‌های بیلان آب در سطح زمین شامل بارش، تغییر رطوبت خاک، تبخیر و تعرق، رواناب، و جایجایی رطوبت خاک بیان می‌شود.

## ۲-۱- بارش

واضح است که بارش مهم‌ترین محرک بیلان آب سطح است. هنگامی که بارش وارد سیستم سطحی می‌شود آب مایع به‌شکل آزاد با پتانسیل شیمیایی تقریباً صفر وارد می‌شود. به‌هرحال، ریزش قطرات باران همراه با مقدار مشخصی انرژی جنبشی (KErain) است. این انرژی جنبشی به‌شکل گرما تلف شده و احتمالاً موجب تغییر شکل در سطح تحت‌تأثیر می‌شود. نرخ اتلاف را می‌توان از انرژی جنبشی قطرات باران در حال نزول محاسبه کرد که فرض می‌شود کاملاً به شکل گرمای اتلافی در سطح تحت

در شکل ۲ که سطح زمین را به‌عنوان یک سیستم ترمودینامیک نشان می‌دهد، مرزها با نقطه‌چین نشان داده شده‌اند. پیکان‌ها نشان‌دهنده شارهای ماده در مرزهای سیستم برحسب نرخ و پتانسیل شیمیایی  $\mu$  آن‌ها است (P: بارش، S: خاک، V: پوشش گیاهی، A: اتمسفر، O: اقیانوس) و جعبه‌ها نشان‌دهنده فرایندهای اتلافی (استهلاکی) هستند (Kleidon and Schymanski, 2008). فرآیندهای چرخه هیدرولوژی مانند اغلب فرآیندهای درون سیستم زمین برگشت‌ناپذیر هستند و انرژی تولید می‌کنند. برای درک این که برگشت‌ناپذیری از کجا ناشی می‌شود وضعیت تعادل ترمودینامیکی به‌عنوان وضعیت مرجع در نظر گرفته می‌شود. هنگامی که رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد است بخار آب موجود در اتمسفر در تعادل ترمودینامیکی با سطح آب است. در تعادل ترمودینامیکی، بدون هیچ تبادل خالص رطوبت، تبخیر خالص<sup>۱۲</sup> با میعان خالص<sup>۱۳</sup> در تعادل است. برعکس، تبخیر آب در یک اتمسفر اشباع‌نشده برگشت‌ناپذیر است و انرژی تولید می‌کند و اتمسفر را به تعادل ترمودینامیکی نزدیک‌تر می‌سازد. شرایط غیراشباع توسط گردش اتمسفری که به‌عنوان کاهنده رطوبت<sup>۱۴</sup> عمل می‌کند حفظ می‌شود. هنگامی که هوا توسط جنبش بالا می‌رود سرد می‌شود و بخار آب به وضعیت اشباع نزدیک‌تر می‌شود. از طرف دیگر، میعان بخار فرا اشباع برگشت‌ناپذیر است و تولید انرژی و همان‌طور که انتشار بخار آب تولید انرژی می‌کند. بنابراین برگشت‌ناپذیری چرخه هیدرولوژی ارتباط نزدیکی با قدرت گردش اتمسفری دارد (Kleidon and Schymanski, 2008; Kleidon, 2009). تمایل گردش اتمسفری برای حفظ وضعیت MEP دال بر این است که اتمسفر تا حد ممکن با قدرت می‌چرخد. این وضعیت در عوض



انتروپی به سیستم  $L.E/T_s$  است که موجب افزایش انتروپی در هنگام تغییر فاز آب از مایع به گاز ( $E$ : نرخ تبخیر و تعرق و  $T_s$ ): درجه حرارت سطح پهنه آبی که آب از آن تبخیر می‌شود) می‌شود. این فرایند به تنهایی منجر به تولید انتروپی نمی‌شود چرا که برگشت‌پذیر است (یعنی اگر بخار متراکم شود همان مقدار گرمایی را منتشر می‌سازد که با صدور انتروپی  $L.E/T_s$  همراه خواهد بود). انتروپی هنگامی تولید می‌شود که هوای اشباع در سطح با هوای غیراشباع لایه مرزی اتمسفر (با دمای  $T_a$  و رطوبت نسبی  $RH_a$ ) ترکیب می‌شود. تولید انتروپی مربوط به این ترکیب می‌تواند مستقیماً از معادله  $\mu_a = R_v \times T_a \times \ln(RH)$  توسط معادله (۷) محاسبه شود.

$$\sigma_{evap} = -\rho_{water} \times R_v \times E \times (\ln(RH_a) - \ln(RH_s)) \quad (۷)$$

که  $R_v$ : ثابت گاز برای بخار آب است که مقدار آن برابر است با:  $461.5 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

با این حال، آب معمولاً در یک وضعیت آزاد غیرمتصل نیست، اما لازم است از خاک بیرون کشیده شده و در حالت تعرق بر فراز تاج پوشش بالا رود. کار مورد نیاز برای بیرون کشیدن آب خاک، معادل است با مقدار گرمای شناوری رها شده در هنگامی که خاک مرطوب می‌شود. از آن جا که برای تبخیر آب متصل لازم است کار در مقابل کشش سطحی انجام شود، گرمای نهان تبخیر در مقایسه با تبخیر از سطح آزاد تا حدی بالاتر است. برای تعرق گیاه نیز لازم است که کار انجام شده توسط پوشش گیاهی در بالا بردن آب خاک آزاد شده<sup>۱۹</sup> از عمق  $z$  در خاک تا ارتفاع  $h$  تاج پوشش در نظر گرفته شود. نرخ حاصل  $dW_{lift}/d_t$  مربوط به نرخ تعرق پیوسته  $T$  به صورت معادله (۸) است.

$$dW_{lift}/dt = \rho_{water} \cdot g \quad (۸)$$

#### ۴-۲- رواناب

جریان آب مربوط به رواناب از تبدیل انرژی پتانسیل رطوبت خاک در ستون خاک به صورت انرژی جنبشی حاصل می‌شود. مقدار انتروپی تولید شده توسط رواناب را می‌توان از طریق در نظر گرفتن انرژی‌ها در مرحله اولیه و با این فرض برآورد کرد که انرژی پتانسیل سطح به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود که متعاقباً توسط اصطکاک به صورت گرما منتشر می‌شود. اگر فرض شود که اختلاف انرژی پتانسیل بین قسمت بالای ستون خاک و سطح دریا برابر با  $\rho g \Delta z$  باشد مقدار انرژی جنبشی  $KE_{runoff}$  که می‌تواند با استفاده

تأثیر تبدیل شود. نرخ اتلاف انرژی جنبشی ( $D_{rain}$ ) از مقدار بارش ( $p$ )، سرعت نهایی قطرات باران ( $v_t$ ) (که به قطر قطره باران بستگی دارد) و چگالی آب ( $\rho_{water}$ ) با استفاده از معادله (۴) برآورد می‌شود:

$$D_{rain} = \frac{1}{2} \rho_{water} \times p \times v_t^2 \quad (۴)$$

با استفاده از دمای سطح سالانه رایج ( $T_s$ ) ۲۸۸ k، تولید انتروپی مربوطه به صورت معادله (۵) برآورد می‌شود:

$$\sigma_{rain} = D_{rain}/T_s \quad (۵)$$

#### ۲-۲- تغییر رطوبت خاک

مرطوب شدن ماتریس خاک، یعنی افزایش مقدار کلی آب خاک ( $w_s$ ) به اندازه  $\Delta w_s$  که شامل اتصال برگشت‌ناپذیر آب آزاد نفوذیافته با پتانسیل شیمیایی  $\mu_{water} = 0$  به یک وضعیت متصل<sup>۱۶</sup> با  $\mu_s < 0$  است که به موجب آن گرما تولید و انتروپی صادر می‌شود. گرمای رها شده، گرمای غوطه‌وری<sup>۱۷</sup> نامیده می‌شود. به عبارت دیگر، مرطوب شدن موجب کاهش انرژی اتصال کل  $BE_{water}$ <sup>۱۸</sup> می‌شود. آن گاه، گرمای آزاد شده توسط فرمول (۶) نمایش داده می‌شود.

$$\Delta Q = -(BE_{water}(w_s + \Delta w_s) - BE_{water}(w_s)) \quad (۶)$$

که  $\Delta Q$ : گرمای آزاد شده است.

با فرض این که خاک قبل از هر رویداد بارش به نقطه پژمردگی دائم ( $\mu_s = \Psi_m = -1.5 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$ ) می‌رسد و بعد از بارش اشباع می‌شود، می‌توان یک برآورد تقریبی از مقدار گرمادهی انجام داد. آن گاه اختلاف پتانسیل شیمیایی  $\Delta \mu_s = 1.5 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$  است. اگر مقدار آب در دسترس یک گیاه (PAW) برابر ۱۰۰ میلی‌متر در نظر گرفته شود، یعنی افت سطح آب از نقطه اشباع به نقطه پژمردگی دائم به برداشت ۱۰۰ میلی‌متر آب وابسته است، گرمای اتلافی مربوطه تقریباً  $p/PAW \times \Delta \mu_s / \rho_{water}$  است که  $p$ : بارش است.

#### ۳-۲- تبخیر و تعرق

تبخیر و تعرق نشان‌دهنده تغییر فاز آب از مایع به گاز است. در تعادل ترمودینامیکی محلی، دو فاز دارای پتانسیل شیمیایی برابر هستند، اما برای افزایش حجم مولار آن از مایع به گاز، گرما (یعنی، گرمای نهان تبخیر  $L$ ) لازم است که این شامل یک شار

### ۳- حداکثر تولید انترویی و کاربردهای بالقوه آن برای هیدرولوژی سطح زمین

برای استفاده مستقیم از ترمودینامیک غیرتعادلی در هیدرولوژی باید دو مسئله را مورد توجه قرار داد. اول این که حوزه آبخیز یک سیستم ترمودینامیکی باز است که انرژی و ماده با انترویی های مختلف را با محیط خود مبادله می کند و این تبادلات باید برحسب پتانسیل شیمیایی آن ها فرموله شوند. دوم این که حوزه آبخیز یک سیستم دور از تعادل ترمودینامیکی است (Kleidon and Schymanski, 2008). تبادل بین شار ترمودینامیکی و نیرو که در آن نیرو موجب به وجود آمدن شار شده و شار، نیرو را کاهش می دهد برای بسیاری از فرآیندهای هیدرولوژیکی روی زمین به کار می رود. در این فرآیندها، شارها به طور کلی گرادیان های پتانسیل شیمیایی را کاهش می دهند. تبادل شار و نیرو را می توان به عبارت ساده تر به این صورت بیان نمود: اختلاف پتانسیل شیمیایی، حرارتی یا مکانیکی بین دو سیستم که به عنوان نیرو یا گرادیان در نظر گرفته می شود موجب ایجاد جریان یا شار ماده و انرژی بین این دو سیستم می شود. با شروع شار یا جریان، از اختلاف پتانسیل شیمیایی، حرارتی، یا مکانیکی بین دو سیستم کاسته می شود و در مرحله ای که این اختلاف به صفر برسد دیگر شار یا جریانی بین دو سیستم وجود نخواهد داشت. در حالی که در سیستم های طبیعی هم چون چرخه هیدرولوژی عواملی مانند جنبش اتمسفری موجب می شوند که این وضعیت تعادلی برقرار نشود و همین امر موجب جریان ماده و انرژی و در واقع جریان زندگی در سیستم زمین می شود.

بارش به طور کامل در خاک نفوذ می کند و موجب پتانسیل شیمیایی رطوبت خاک  $\mu_s$  می شود. این شار به صورت  $E$  (تبخیر و تعرق) و  $R$  (رواناب) تقسیم می شود. هر دو شار ناشی از گرادیان هستند، یعنی به صورت  $E = k_e \times (\mu_s - \mu_e)$  و  $R = k_r \times (\mu_s - \mu_r)$  بیان می شوند.  $\mu_e$  پتانسیل شیمیایی است که در آن آب تبخیر می شود (مانند نقطه پژمردگی دائم گیاهان) و  $\mu_r$  پتانسیل شیمیایی آب است هنگامی که به کانال رودخانه می رسد. هنگامی که شارها سیستم خاک را ترک می کنند با گرادیان های تولید انترویی مربوطه، پیش رفتن آن ها ادامه می یابد:  $E$  از طریق اختلاف  $\mu_s - \mu_a$  و  $R$  از طریق اختلاف  $\mu_r - \mu_{mst}$  دو جنبه آخر در این جا در نظر گرفته نمی شود. با استفاده از عبارات  $E$  و  $R$  محدودیت  $P = E + R$ ،  $\mu_s$  مطابق رابطه (۱۳) ارائه می شود.

از این گرادیان انرژی پتانسیل برای یک نرخ رواناب مورد نظر  $R$  ایجاد شود (نرخ تولید انرژی جنبشی  $G_{KE,runoff}$ ) به صورت معادله (۹) است.

$$D_{runoff} = G_{KE,runoff} = R \cdot \Delta z \cdot \rho_{water} \cdot g \quad (9)$$

که  $g$ : شتاب گرانشی است و نرخ تولید انترویی مربوطه به صورت معادله (۱۰) ارائه می شود.

$$\sigma_{runoff} = D_{runoff} / T_s \quad (10)$$

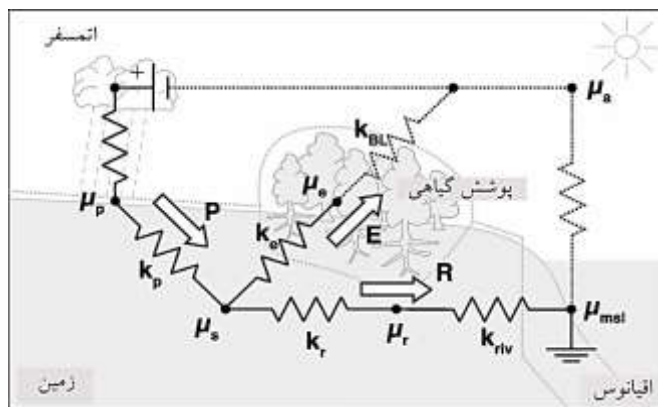
### ۲-۵- جابجایی رطوبت خاک

برای برآورد انترویی تولید شده توسط جابجایی آب خاک، ابتدا یک توزیع اولیه آب خاک در ستون خاک در نظر گرفته می شود. این توزیع با یک مقدار مشخص انرژی اتصالی ( $BE_0 = BE(t=0)$ ) و انرژی پتانسیل ( $PE_0 = PE(t=0)$ ) مشخص می شود. در این جا تنها جابجایی رطوبت زیر ظرفیت زراعی درون زون ریشه در نظر گرفته می شود. هر حرکت رطوبت خارج از زون ریشه به عنوان رواناب در نظر گرفته می شود که در بخش رواناب ارائه شده است. جریان آب با انرژی جنبشی مربوطه آن  $KE_{redist}$  مشخص می شود. سرانجام این انرژی با کاهش انرژی کل  $TE$  تا کمترین مقدار ممکن خود تولید می شود. پس از یک زمان به قدر کافی طولانی جنبش به دلیل اتلاف اصطکاکی به سکون خواهد رسید. یعنی تمام انرژی جنبشی به صورت گرما اتلاف می یابد و  $BE+PE$  در حداقل مقدار است. بنابراین:

$$\begin{aligned} BE_0 + PE_0 + KE_{redist}(0) &= BE(t) + PE(t) + KE_{redist}(t) \\ &+ Q_{redist}(t) \quad (11) \\ &= \min(BE + PE) + Q_{redist} \\ &+ KE_{redist}(\infty) \end{aligned}$$

که  $Q_{redist}$ : مقدار تجمعی گرمای تولید شده توسط انتشار و غوطه وری،  $KE_{redist}(0)$  و  $KE_{redist}(\infty)$  برابر با صفر هستند. اگر وضعیت تعادل ترمودینامیکی تقریباً به فراتر از مقیاس زمانی  $\tau_{redist}$  برسد تولید انترویی مربوطه به صورت معادله (۱۲) است.

$$\sigma_{redist} = Q_{redist} / (\tau_{redist} \cdot T_s) \quad (12)$$



شکل ۳- نمایش ساده سیستم زمین برحسب قیاس مدار الکتریکی که در آن خطوط تیره نشان‌دهنده جریان آب مایع هستند و خطوط نقطه‌چین جریان بخار آب را نشان می‌دهند (Kleidon and Schymanski, 2008)

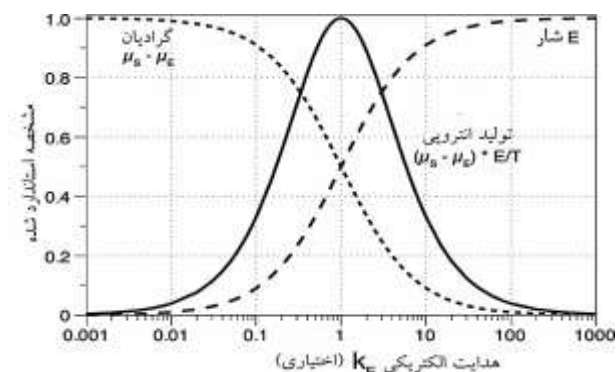
در نظر گرفته شده و مقادیر دو مؤلفه دیگر در نقطه‌ای به دست می‌آید که مقدار تولید انتروپی حداکثر شود و بدین ترتیب مقادیر بهینه مؤلفه‌ها به دست می‌آید.

$$\mu_s = \frac{P + k_e \mu_e + k_r \mu_r}{k_e + k_r} \quad (13)$$

تولید انتروپی مربوط به  $E$  و  $R$  به ترتیب به صورت معادلات (۱۴) و (۱۵) است.

$$\sigma_e = k_e (\mu_s - \mu_e)^2 / T \quad (14)$$

$$\sigma_r = k_r (\mu_s - \mu_r)^2 / T \quad (15)$$

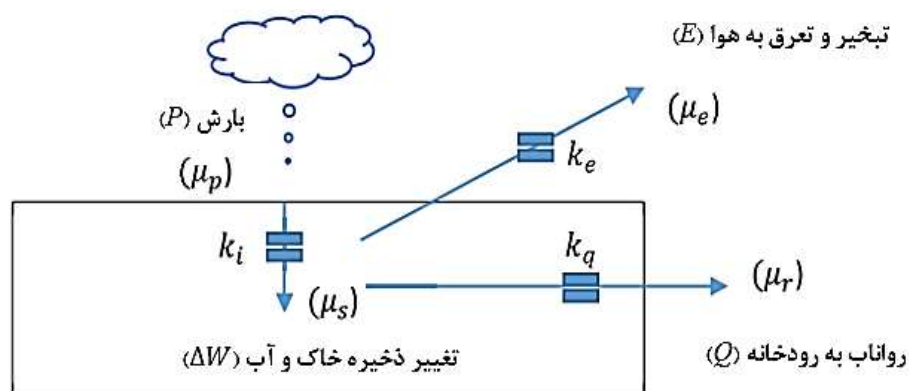


شکل ۴- وجود یک وضعیت MEP در نتیجه‌ی تبادل شار- نیرو مربوط به تبخیر و تعرق  $E$  و قابلیت هدایت  $k_e$ . برای نمایش، مقادیر نشان داده شده با حداکثر مقدار خود استاندارد شده‌اند (Kleidon and Schymanski, 2008)

از آن‌جا که  $\sigma_e$  عموماً بیشتر از  $\sigma_r$  است، می‌توان انتظار داشت که بهینه‌سازی  $k_e$  و  $k_r$  می‌تواند در جزء بندی  $P$  در نبود سایر محدودیت‌ها منجر به غالبیت  $E$  بر  $R$  شود که در محاسبات مربوط به تولید حداکثر انتروپی می‌تواند به عنوان یک محدودیت در نظر گرفته شود (Kleidon and Schymanski, 2008). با توجه به این‌که در وضعیت تولید حداکثر انتروپی، سیستم در وضعیت بهینه خود قرار دارد، مثال تشریح شده نشان داد که با در نظر گرفتن اصل تولید حداکثر انتروپی به عنوان یک اصل بهینگی می‌توان مؤلفه‌های هیدرولوژیکی را در وضعیت بهینه سیستم و بدون نیاز به شناخت تفصیلی از سیستم هم‌چون بافت و ساختمان خاک، شرایط رطوبتی خاک، پوشش گیاهی، وضعیت زمین‌شناسی و غیره برآورد نمود. لذا، طراحی و ساخت مدل‌های هیدرولوژیکی با در نظر داشتن این اصول می‌تواند به برآورد

$E$  به عنوان یک مثال در نظر گرفته می‌شود برای نشان دادن وجود وضعیت MEP برای  $\sigma_e$ ، با توجه به  $k_e$  برای مقادیر معین  $k_r$  و  $P$  همان‌گونه که در سمت چپ شکل ۴ مشخص است، در کران  $E = 0$ ،  $k_e = 0$  و از این‌رو  $\sigma_e = 0$  است. سمت راست شکل ۴ نیز کران دیگر را نشان می‌دهد که در آن  $\mu_s \rightarrow \mu_e$ ،  $k_e \rightarrow \infty$  و از این‌رو  $\sigma_e = 0$  (Kleidon and Schymanski, 2008). در واقع در سمت چپ شکل ۴ بیشترین اختلاف پتانسیل شیمیایی وجود دارد که به عنوان حداکثر گرادیان یا نیرو تعبیر می‌شود. وجود حداکثر گرادیان موجب ایجاد شار می‌شود و با ادامه شار از مقدار گرادیان کاسته می‌شود تا جایی که در سمت راست شکل مقدار گرادیان به صفر رسیده و شار حداکثر می‌شود. بنابراین، این تبادل منجر به وضعیت تولید حداکثر انتروپی و یک مقدار بهینه برای  $k_e$  و  $E$  می‌شود (Kleidon and Schymanski, 2008). نقطه اوج منحنی ارائه شده در شکل ۴ نقطه‌ای را نشان می‌دهد که تولید انتروپی در آن حداکثر است و ادامه نقطه برخورد منحنی‌های مربوط به شار و گرادیان تا محور مختصات، مقادیر بهینه  $k_e$  و  $E$  را نمایان می‌سازد. به طور مشابه، حداکثر  $\sigma_r$  را می‌توان برای  $P$  و  $k_e$  معین نشان داد. به طور کلی، با دستیابی به نحوه محاسبه  $\sigma_e$  و  $\sigma_r$  با استفاده از حداکثرسازی هر کدام، مؤلفه‌های مورد نظر به دست می‌آیند. به این صورت که برای دو مؤلفه مقادیر معینی

مؤلفه دارد. مؤلفه اول تغییر ذخیره،  $\Delta W$ ، نگه داشته شده در خاک و پوشش گیاهی است که با گرادیان پتانسیل شیمیایی بین بارش ( $\mu_p$ ) و سیستم زمین ( $\mu_s$ ) هدایت شده توسط هدایت  $K_j$  ایجاد می‌شود. مؤلفه دوم تبخیر و تعرق  $E$  به هوا است که با گرادیان پتانسیل شیمیایی بین سیستم زمین ( $\mu_s$ ) و هوا ( $\mu_a$ ) پیش می‌رود و با هدایت  $K_e$  هدایت می‌شود. مؤلفه سوم رواناب به رودخانه است که با گرادیان شیمیایی بین سیستم زمین ( $\mu_s$ ) و رودخانه ( $\mu_r$ ) پیش می‌رود و با هدایت  $K_q$  هدایت می‌شود. بر این اساس و با توجه به اصل تولید حداکثر انتروپی، یک عبارت کلی برای بیلان آب استخراج شد.



شکل ۵- نمایش ساده تقسیم‌بندی فرایند بارش برحسب رابطه شار- نیرو در مقیاس حوزه آبخیز (Zhao et al., 2016)

هیدرولوژی و مدل‌سازی آن هر روز بین‌رشته‌ای‌تر می‌شود، لحاظ بیلان انرژی در مدل‌سازی را ضروری‌تر ساخته و ورود تحلیل‌های ترمودینامیکی به عرصه این علم را اجتناب‌ناپذیرتر از قبل کرده است. از نظر کاربرد، ترمودینامیک غیرتعادلی و MEP ما را با دیدگاهی مبنی بر این‌که چگونه باید در مورد چرخه هیدرولوژی درون سیستم زمین فکر کرد، تجهیز می‌کنند. در حالی‌که اصطلاحات "سیستم" و "دیدگاه سیستم‌ها" معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند، صریحاً به ماهیت ترمودینامیکی سیستم اشاره نمی‌کنند. با این حال، ماهیت ترمودینامیکی می‌گوید که این سیستم‌ها چگونه باید مرتبط شوند (از طریق شارهای ترمودینامیکی آن‌ها در مرزهایشان) و چگونه شارهای درون این سیستم‌ها باید بهینه‌سازی شوند (MEP). در حالی‌که پیچیدگی کوچک-مقیاسی که در سیستم‌های هیدرولوژیکی یافت می‌شود (به‌طور مثال در رابطه با ناهمگنی مکانی در حوضه‌های آبخیز) ممکن است گیج‌کننده باشد. MEP راهی نسبتاً ساده می‌یابد که می‌گوید هرچه پیچیدگی سیستم موردنظر بیشتر باشد، احتمالاً MEP توانایی بیشتری در توصیف عملکرد آن در مقیاس بزرگ

مؤلفه‌های هیدرولوژیکی بدون نیاز به شناخت جزئی سیستم کمک کند.

به‌عنوان یک مطالعه موردی می‌توان به پژوهش انجام شده توسط Zhao et al. (2016) اشاره نمود که در آن یک عبارت کلی برای تقسیم‌بندی بیلان آب (تقسیم بارش به رواناب، تبخیر و تعرق، و تغییر ذخیره) در مقیاس حوضه آبخیز استخراج شد که از طریق به‌کارگیری اصل تولید حداکثر انتروپی برای هر مقیاس زمانی قابل استفاده است. شکل ۵ نمودار مفهومی رابطه شار- نیرو را نشان می‌دهد که برای نمایش مکانیسم‌های پیشران فرایندهای هیدرولوژیکی در مقیاس حوضه آبخیز است. در شکل ۵ بعد از این‌که بارش  $P$  به سطح زمین می‌رسد، تقسیم‌بندی بارش سه

با به‌کارگیری این نتیجه کلی در سه مقیاس زمانی متفاوت، یعنی مقیاس زمانی درازمدت (بیلان آب میانگین سالانه)، و مقیاس‌های زمانی ماهانه (فصلی) و رویداد-محور، سه معادله بیلان آب حاصل شد که به‌طور گسترده از مدل‌های بیلان آب تجربی (مدل نوع Budyko برای مقیاس زمانی درازمدت، مدل abcd در مقیاس ماهانه و مدل SCS در مقیاس رویداد) در همین مقیاس‌های زمانی تقلید می‌کنند. در همین راستا، این مقاله نشان داد که مدل‌های تجربی در سه مقیاس زمانی متفاوت، حتی هنگامی‌که شکل‌های متفاوتی دارند، مبنای ترمودینامیکی مشترکی دارند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

استدلال ترمودینامیکی دارای قدمتی طولانی در علوم زمین، محیط‌شناسی و هیدرولوژی است و یکی از مزایای اصلی آن نگاه توأم به شارهای ماده و تبدیلات انرژی مربوطه شامل انتشار و تولید انتروپی است (Zehe et al., 2019). از آن‌جا که علم



- 4- Thermodynamic optimality principles (TOPs)
- 5- Grid
- 6- Maximum Entropy Production (MEP)
- 7- Dissipate
- 8- Nonequilibrium state
- 9- Flux
- 0- Binding
- 1- Dissolved state
- 12- Net evaporation
- 13- Net condensation
- 14- Dehumidifier
- 15- Dissipative nature
- 6- Bound state
- 17- Immersion
- 18- Total binding energy
- 19- Freed soil water
- 20- Redistribution

#### ۶- مراجع

احمدپور، ع.، میرهاشمی، س.ح.، و حقیقت‌جو، پ.، (۱۳۹۸)، "پیش‌بینی رواناب روزانه در حوضه مارون با استفاده از مدل HEC-HMS"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۴(۱)، ۴-۱۳. قویدل رحیمی، ی.، (۱۳۸۶)، "نظریه گایا و شکل‌گیری نگرش‌های نو در علوم محیطی"، *محیط‌شناسی*، ۳۳(۴۱)، ۵۵-۸۴.

- Dyke, J., and Kleidon, A., (2010), "The maximum entropy production principle: Its theoretical foundations and applications to the earth system", *Entropy*, 12(3), 613-630.
- Hildebrandt, A., Kleidon, A., and Bechmann, M., (2016), "A thermodynamic formulation of root water uptake", *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(8), 3441-3454.
- Kleidon, A., and Renner, M., (2013), "Thermodynamic limits of hydrological cycling within the earth system: concepts, estimates and implications", *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(7), 2872-2892.
- Kleidon, A., (2008), "Entropy production by evapotranspiration and its geographic variation", *Soil and Water Research*, 3(S1), 89-94.
- Kleidon, A., (2009), "Non-equilibrium thermodynamics and maximum entropy production in the earth system", *Naturwissenschaften*, 96(6), 1-25.
- Kleidon, A., (2010), "A basic introduction to the thermodynamics of the earth system far from equilibrium and maximum entropy production", *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 365(1545), 1303-1315.
- Kleidon, A., (2020), "Understanding the earth as a whole system: from the Gaia hypothesis to thermodynamic optimality and human societies", *arXiv preprint arXiv:2005.09216*.
- Kleidon, A., Malhi, Y., and Cox, P.M., (2010), "Maximum entropy production in environmental and ecological systems", *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 365(1545), 1297-1302.

خواهد داشت. این را می‌توان به‌طور مستقیم از MEP نشأت گرفته از فیزیک آماری درک نمود که اگر تعداد به‌قدر کافی زیادی از اهداف در نظر گرفته شود، معتبر است.

MEP پژوهشگران را قادر می‌سازد که پیش‌بینی خود از شارهای هیدرولوژیکی را با اجتناب از نیاز به افزایش مقیاس فرآیندهای کوچک-مقیاس ناهمگن به بزرگ-مقیاس بهبود دهند. MEP در سطح نظری کمک می‌کند تا مدل‌های ساده‌تری ساخته شود که می‌توانند شناخت ما را افزایش دهند. برای تحلیل تغییر مانند اقدامات انسانی، ترمودینامیک می‌تواند ما را با چشم‌انداز متفاوتی از کاربردهای تغییر، مجهز نماید. برای مثال، ما بخوبی آگاه هستیم که گرم شدن اقلیم جهانی، چرخه هیدرولوژی را تغییر خواهد داد، اما نمی‌دانیم آیا چرخه هیدرولوژی بیشتر یا کمتر ائتلافی خواهد شد. در مقایسه با دیگر رویکردهای اپتیماالیتی، MEP مزیت‌های آشکاری دارد: (۱) مبنای آن فیزیک بنیادی است (اگرچه مبنای نظری آن هنوز در روند بنیانگذاری است)؛ (۲) هدف آن عمومی است، یعنی می‌تواند برای فرآیندهای تبادل صرفاً فیزیکی گرما و ماده (مانند آشفستگی) استفاده شود، اما هم‌چنین برای بسیاری از فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی قابل کاربرد باشد، چرا که ماهیت این‌ها ترمودینامیکی است؛ و (۳) در انتخاب تابع هدف هدفمند است، یعنی برای جنبه‌هایی از سیستم که باید حداکثرسازی شوند، چرا و تحت چه شرایطی این‌ها باید حداکثر شوند. در نتیجه MEP نویدی بزرگ است برای تجهیز ما با شناخت بهتر، کلی، و بنیادی‌تر از سازمان فرآیندهای هیدرولوژیکی درون سیستم زمین. به‌منظور دستیابی به پیشرفت، مدل‌ها باید براساس ترمودینامیک غیرتعادلی توسعه یابد و مواردی برای نشان دادن قابلیت کاربرد و محدودیت‌های MEP مورد آزمون قرار گیرد. با توجه به این‌که پیش‌بینی رواناب می‌تواند تأمین آب، انرژی برق‌آبی، نیازهای محیط‌زیستی و دیگر نیازهای بهره‌برداری را پشتیبانی نماید، تلاش برای پیش‌بینی هرچه صحیح‌تر و دقیق‌تر مؤلفه‌های هیدرولوژیکی از اهمیت فراوانی در علم هیدرولوژی برخوردار است. در صورتی که اصل MEP به شیوه درست به‌کار گرفته شود و مبنای فیزیکی صحیحی داشته باشد می‌توان این اصل را مورد آزمون قرار داد. اگر نیل به این نقطه صورت گیرد و اصل MEP پشتیبانی شود می‌تواند به معنی یک گام رو به جلوی بزرگ در علم هیدرولوژی باشد.

#### ۵- پی‌نوشت‌ها

- 1 Entities
- 2- Self-optimized
- 3- Optimality

- Kleidon, A., and Schymanski, S., (2008), "Thermodynamics and optimality of the water budget on land: A review", *Geophysical Research Letters*, 35(20), 1-6
- Kleidon, A., Schymanski, S., and Stieglitz, M., (2009), "Thermodynamics, irreversibility, and optimality in land surface hydrology", In: *Bioclimatology and Natural Hazards*, 107-118, Springer, Dordrecht.
- Martyushev, L.M., and Seleznev, V.D., (2006), "Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology", *Physics Reports*, 426(1), 1-45.
- Porada, P., Kleidon, A., and Schymanski, S.J., (2011), "Entropy production of soil hydrological processes and its maximization", *Earth System Dynamics*, 2(2), 179-190.
- Schymanski, S., (2011), "Optimality theory: A path to calibration-free models?", *Geography Research Abstract*, 13, EGU2011-6872.
- Schymanski, S.J., (2008), "Optimality a concept to understand and model vegetation at different scales", *Geography Compass*, 2(5), 1580-1598
- Westhof, M.C., Zehe, E., and Schymanski, S.J., (2014), "Importance of temporal variability for hydrological predictions based on the maximum entropy production principle", *Geophysical Research Letters*, 41(1), 67-73.
- Westhoff, M., Kleidon, A., Schymanski, S., Dewals, B., Nijse, F., Renner, M., Dijkstra, H., Ozawa, H., Savenije, H., Dolman, H., Meesters, A., and Zehe, E., (2019), "ESD Reviews: Thermodynamic optimality in Earth sciences, The missing constraints in modeling Earth system dynamics?", *Earth System Dynamics Discussions*, 1-31.
- Westhoff, M. C., and Zehe, E., (2013), "Maximum entropy production: Can it be used to constrain conceptual hydrological models?", *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(8), 3141-3157.
- Zehe, E., Ehret, U., Blume, T., Kleidon, A., Scherer, U., and Westhoff, M. (2013). "A thermodynamic approach to link self-organization, preferential flow and rainfall-runoff behavior", *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(11), 4297-4322.
- Zehe, E., Loritz, R., Jackisch, C., Westhoff, M., Kleidon, A., Blume, T., Hasler, S.K., and Savenije, H.H., (2019). "Energy states of soil water, A thermodynamic perspective on soil water dynamics and storage-controlled streamflow generation in different landscapes", *Hydrology and Earth System Sciences*, 23(2), 971-987.
- Zhao, J., Wang, D., Yang, H., and Sivapalan, M., (2016). "Unifying catchment water balance models for different time scales through the maximum entropy production principle", *Water Resources Research*, 52(9), 7503-7512.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.