Journal of Water and Wastewater Science and Engineering (JWWSE)
Vol. 7, No. 2, PP. 4-13, Summer 2022
DOI: 10.22112/JWWSE.2021.304851.1285

نشریه علمی
علوم و مهندسی آب و فاضلاب
سال هفتم، شماره ۲، صفحات ۴-۱۳، تابستان ۱۴۰۱

Review Paper

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

Diba Ghonchepour[1] and Abdolreza Bahremand[2]*

1- Ph.D. Student, Department of Watershed Management, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
2- Professor, Department of Watershed Management, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, , Gorgan, Iran.
*Corresponding Author, Email: abdolreza.bahremand@yahoo.com

Received: 19/09/2021
Revised: 27/11/2021
Accepted: 29/11/2021
© IWWA

Abstract

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.

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

مقاله مروری

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

دیبا غنچه‌پور[۱] و عبدالرضا بهره‌مند[۲]*

۱- دانشجوی دکترای آبخیزداری، گروه آبخیزداری، دانشکده مرتع و آبخیزداری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
۲- استاد، گروه آبخیزداری، دانشکده مرتع و آبخیزداری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
*نویسنده مسئول، ایمیل: abdolreza.bahremand@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۸
تاریخ اصلاح: ۱۴۰۰/۰۹/۰۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۸
© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

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، به‌طوری 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. به‌طور کلی، اصل MEP نویدی بزرگ است برای شناخت بهتر فرآیندهای هیدرولوژیکی درون سیستم زمین و توسعه مدل‌ها بر اساس ترمودینامیک غیرتعادلی.

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

۱- مقدمه

سیستم‌های طبیعی وجودهایی[۱] خودسازمانده[۲] 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 (اُپتیمالیتی)[۳] نامیده می‌شود (Schymanski, 2011). رفتار سیستم‌های طبیعی با شناخت اصول حاکم بر بهینگی قابل پیش‌بینی است (Schymanski, 2008). فرضیه اصول بهینگی ترمودینامیکی[۴] 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. روزنه‌ها در برگ‌ها کارایی مصرف آب را حداکثر می‌سازند. تاج‌پوشش درختان گیرش 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 اُپتیمالیتی برای توصیف بهتر فرایندهای سیستم زمین به‌طور کلی و بیلان آب بر روی زمین به‌طور خاص پیشرفت‌هایی صورت‌گرفته 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 به‌همین صورت بنیان‌گذاری شده‌اند و به اطلاعات تفصیلی تا مقیاس بسیار کوچک گرید[۵] نیاز دارند. در مقابل، مدل‌های مبتنی بر اُپتیمالیتی براساس 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).

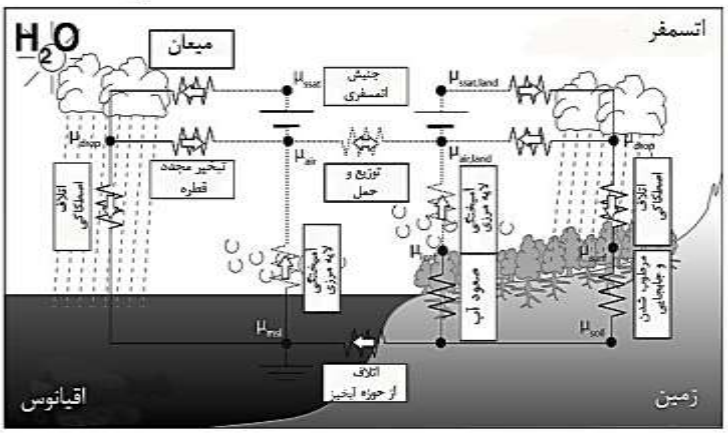
براساس رویکرد بهینگی اگر شناخت از بخش‌های یک سیستم به‌صورت تفصیلی هم نباشد می‌توان ویژگی‌های سیستم را پیش‌بینی کرد، مشروط بر این‌که تابع هدف و محدودیت‌های سیستم شناخته شده باشند و بخش‌های آن تقریباً به‌طور خودسازمانده برای دستیابی به هدف کل سازمان یابند. اصل تولید حداکثر انتروپی[۶] (MEP) شکلی از اُپتیمالیتی و ضرورتاً پیامدی از قانون دوم ترمودینامیک است که برای سیستم‌های غیرتعادلی توسعه یافته است (Kleidon, 2009; Kleidon and Schymanski, 2008). انتروپی معیاری است برای نشان دادن بی‌نظمی است که در یک سیستم در هنگام فعالیت آن سیستم به‌وجود می‌آید (قویدل رحیمی، ۱۳۸۶). اصل تولید حداکثر انتروپی، مبتنی بر مکانیک آماری و تئوری اطلاعات، بیان می‌کند که فرایندهای ترمودینامیکیِ دور از تعادل ترمودینامیکی با وضعیت‌های پایداری انطباق خواهند یافت که در آن انرژی را مستهلک ساخته[۷] و در حداکثر نرخ ممکن، انتروپی 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 پایدار را اتخاذ خواهد کرد، به‌طوری‌که تولید انتروپی 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 فرآیندهای ترمودینامیک به سوی وضعیت نامتعادل ترمودینامیکی[۸] هدایت می‌شوند (Kleidon, 2008; Kleidon, 2009) و تمام فرآیندهای این سیستم در معرض تبدیل انرژی، جرم و مومنتوم هستند، امکان شناخت و توصیف سیستم زمین و چرخه هیدرولوژی از طریق محاسبه نرخ تولید انتروپی و اصل تولید حداکثر انتروپی وجود دارد (Dyke and Kleidon, 2010). در زمینه استفاده از بهینگی (اُپتیمالیتی) ترمودینامیکی برای پیش‌بینی بیلان آب حوزه آبخیز تلاش‌هایی صورت‌گرفته 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 می نماید. Porada et al. (2011) بیلان آب ۳۵ عدد از بزرگترین حوزه‌های

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 به‌عنوان یک اصل بهینگی برای برآورد مؤلفه‌های هیدرولوژیکی را از طریق یک مثال ساده (برگرفته از Kleidon and Schymanski, 2008) تشریح می‌نماید.

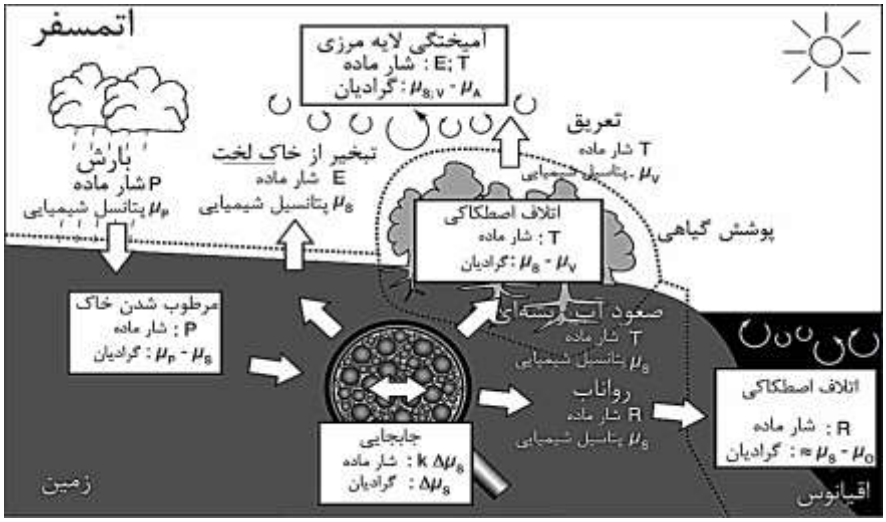
۲- تولید انتروپی از تبادل آب در سطح زمین

برای درنظر گرفتن کامل تبدیلات انرژی در ترمودینامیک، سیستمی با مرز مشخص درنظر گرفته می‌شود که از طریق آن گرما، ماده و دیگر خواص فیزیکی تبادل می‌یابند (Kleidon and Renner, 2013). با درنظر گرفتن زمین به‌عنوان 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 به‌شدت به بیلان انرژی سطح از طریق شار[9] 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[10] 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)

در شکل ۱ چرخه آب جهانی به‌صورت 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 این‌طریق این چرخه را پیش می‌برند. نقطه‌چین‌ها ترکیبات در وضعیت گاز و خط‌چین‌ها ترکیبات در وضعیت محلول[11] را نشان می‌دهند. خطوط تیره وضعیت‌های مایع یا جامد را نشان می‌دهند (Kleidon, 2009). بیلان آب در روی زمین هنگامی از تعادل 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 این‌جا، رطوبت) می‌شود، به‌طوری‌که 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 فرآیندهای هیدرولوژیکی روی زمین وجود دارد که شارها به‌طور کلی گرادیان پتانسیل شیمیایی را کاهش می‌دهند (شکل ۲) (Kleidon and Schymanski, 2008).



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

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 μ آن‌ها است (P: بارش، S: خاک، V: پوشش گیاهی، A: اتمسفر، O: اقیانوس) و جعبه‌ها نشان‌دهنده فرایندهای اتلافی (استهلاکی) هستند (Kleidon and Schymanski, ۲۰۰۸) . فرآیندهای چرخه هیدرولوژی مانند اغلب فرآیندهای درون سیستم زمین برگشت‌ناپذیر هستند و انتروپی تولید می‌کنند. برای درک این‌که 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[۱۲] با میعان خالص[۱۳] در تعادل است. برعکس، تبخیر آب در یک اتمسفر اشباع‌نشده برگشت‌ناپذیر است و انتروپی تولید می‌کند و اتمسفر را به تعادل ترمودینامیکی نزدیک‌تر می‌سازد. شرایط غیراشباع توسط گردش اتمسفری که به‌عنوان کاهنده رطوبت[۱۴] عمل می‌کند حفظ می‌شود. هنگامی‌که 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 انتروپی می‌نماید، همان‌طور که انتشار بخار آب تولید انتروپی 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 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 انتروپی امکان اندازه‌گیری ماهیت استهلاکی[۱۵] 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 انتروپی برای هیدرولوژی سطحی و خاک را فراهم می‌کند. در ادامه براساس (Kleidon et al., 2009) نحوه محاسبه نرخ تولید انتروپی توسط هر یک از مؤلفه‌های بیلان آب در سطح زمین شامل بارش، تغییر رطوبت خاک، تبخیر و تعرق، رواناب، و جابجایی رطوبت خاک بیان می‌شود.

۲-۱- بارش

واضح است که بارش مهم‌ترین محرک بیلان آب سطح است. هنگامی‌که 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

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 (ρ_{water}) با استفاده از معادله (۴) برآورد می‌شود:

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

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

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

۲-۲- تغییر رطوبت خاک

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

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

که ΔQ: گرمای آزاد شده است.

با فرض این‌که خاک قبل از هر رویداد بارش به نقطه پژمردگی دائم ($\mu_s = \Psi_m = -1.5 \times 10^6 Jm^{-3}$) می‌رسد و بعد از بارش اشباع می‌شود، می‌توان یک برآورد تقریبی از مقدار گرمادهی انجام داد. آن‌گاه اختلاف پتانسیل شیمیایی $\Delta\mu_s = 1.5 \times 10^6 Jm^{-3}$ است. اگر مقدار آب در دسترس یک گیاه (PAW) برابر ۱۰۰ میلی‌متر درنظر 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.

۲-۳- 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 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.

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

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

با این‌حال، آب معمولاً در یک وضعیت آزادِ غیرمتصل نیست، اما لازم است از خاک بیرون کشیده شده و در حالت تعرق بر فراز تاج‌پوشش بالا رود. کار مورد نیاز برای بیرون کشیدن آبِ خاک، معادل است با مقدار گرمای شناوری رها شده در هنگامی که خاک مرطوب می‌شود. از آن‌جا 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[۱۹] از عمق z در خاک تا ارتفاع h تاج پوشش درنظر گرفته شود. نرخ حاصل ${dW_{lift}}/{d_t}$ مربوط به نرخ تعرق پیوسته T به‌صورت معادله (۸) است.

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

۲-۴- رواناب

جریان آب مربوط به رواناب از تبدیل انرژی پتانسیل رطوبت خاک در ستون خاک به‌صورت انرژی جنبشی حاصل می‌شود. مقدار انتروپی تولید شده توسط رواناب را می‌توان ازطریق درنظر گرفتن انرژی‌ها در مرحله اولیه و با این فرض برآورد کرد که انرژی پتانسیل سطح به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود که متعاقباً توسط اصطکاک به‌صورت 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

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

$$D_{runoff} = G_{KE,runoff} = R.\Delta z.\rho_{water}.g \qquad (۹)$$

که g: شتاب گرانشی است و نرخ تولید انتروپی مربوطه به‌صورت معادله (۱۰) ارائه می‌شود.

$$\sigma_{runoff} = {D_{runoff}}/{T_s} \qquad (۱۰)$$

۲-۵- جابجایی[۲۰] رطوبت خاک

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

$$\begin{aligned} BE_0 + PE_0 + KE_{redist}(0) &= BE(t) + PE(t) + KE_{redist}(t) \\ &+ Q_{redist}(t) \\ &= min(BE+PE) + Q_{redist} \\ &+ KE_{redist}(\infty) \end{aligned} \qquad (۱۱)$$

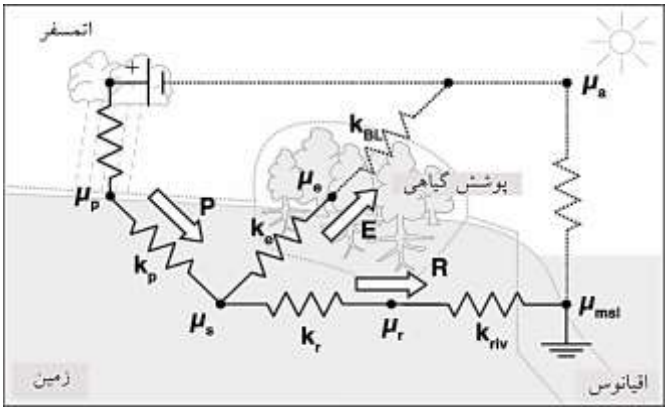
که Q_{redist}: مقدار تجمعی گرمای تولید شده توسط انتشار و غوطه‌وری، $KE_{redist}(0)$ و $KE_{redist}(\infty)$ برابر با صفر هستند. اگر وضعیت تعادل ترمودینامیکی تقریباً به فراتر از مقیاس زمانی τ_{redist} برسد تولید انتروپی مربوطه به‌صورت معادله (۱۲) است.

$$\sigma_{redist} = {Q_{redist}}/{(\tau_{redist}.T_s)} \qquad (۱۲)$$

۳- حداکثر تولید انتروپی و کابردهای بالقوه آن برای هیدرولوژی سطح زمین

برای استفاده مستقیم از ترمودینامیک غیرتعادلی در هیدرولوژی باید دو مسئله را مورد توجّه قرار داد. اول این‌که حوزه آبخیز یک سیستم ترمودینامیکی باز است که انرژی و ماده با انتروپی‌های مختلف را با محیط خود مبادله می‌کند و این تبادلات باید برحسب پتانسیل شیمیایی آن‌ها فرموله شوند. دوم این‌که حوزه آبخیز یک سیستم دور از تعادل ترمودینامیکی است (Kleidon and Schymanski, 2008). تبادل بین شار ترمودینامیکی و نیرو که در آن نیرو موجب به‌وجود آمدن شار شده و شار، نیرو را کاهش می‌دهد برای بسیاری از فرآیندهای هیدرولوژیکی روی زمین به‌کار می‌رود. در این فرآیندها، شارها به‌طور کلی گرادیان‌های پتانسیل شیمیایی را کاهش می‌دهند. تبادل شار و نیرو را می‌توان به عبارت ساده‌تر به‌این صورت بیان نمود: اختلاف پتانسیل شیمیایی، حرارتی یا مکانیکی بین دو سیستم که به‌عنوان نیرو یا گرادیان درنظر گرفته می‌شود موجب ایجاد جریان یا شار ماده و انرژی بین این دو سیستم می‌شود. با شروع شار یا جریان، از اختلاف پتانسیل شیمیایی، حرارتی، یا مکانیکی بین دو سیستم کاسته می‌شود و در مرحله‌ای که این اختلاف به صفر برسد دیگر شار یا جریانی بین دو سیستم وجود نخواهد داشت. در حالی‌که در سیستم‌های طبیعی هم‌چون چرخه هیدرولوژی عواملی مانند جنبش اتمسفری موجب می‌شوند که این وضعیت تعادلی برقرار نشود و همین امر موجب جریان ماده و انرژی و در واقع جریان زندگی در سیستم زمین می‌شود.

بارش به‌طور کامل در خاک نفوذ می‌کند و موجب پتانسیل شیمیایی رطوبت خاک μ_s می‌شود. این شار به‌صورت E (تبخیر و تعرق) و R (رواناب) تقسیم می‌شود. هر دو شار ناشی از گرادیان هستند، یعنی به‌صورت $E = k_e \times (\mu_s - \mu_e)$ و $R = k_r \times (\mu_s - \mu_r)$ بیان می‌شوند. μ_e: پتانسیل شیمیایی است که در آن آب تبخیر می‌شود (مانند نقطه پژمردگی دائم گیاهان) و μ_r: پتانسیل شیمیایی آب است هنگامی که به کانال رودخانه می‌رسد. هنگامی که شارها سیستم خاک را ترک می‌کنند با گرادیان‌های تولید انتروپی مربوطه، پیش رفتن آن‌ها ادامه می‌یابد: E از طریق اختلاف $\mu_s - \mu_a$ و R از طریق اختلاف $\mu_r - \mu_{msl}$. دو جنبه آخر در این‌جا درنظر گرفته نمی‌شود. با استفاده از عبارات E و R و محدودیت $P=E+R$، μ_s مطابق رابطه (۱۳) ارائه می‌شود.



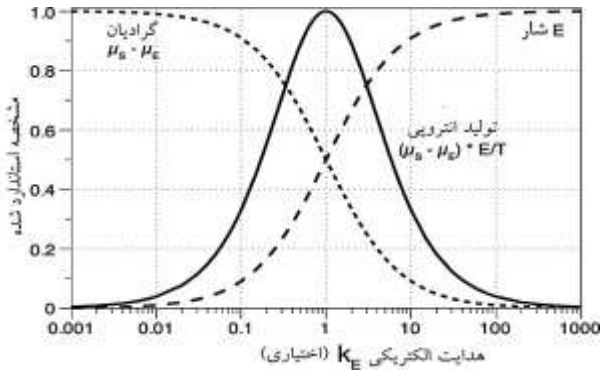
شکل ۳- نمایش ساده سیستم زمین برحسب قیاس مدار الکتریکی که در آن خطوط تیره نشان‌دهنده جریان آب مایع هستند و خطوط نقطه‌چین جریان بخار آب را نشان می‌دهند (Kleidon and Schymanski, 2008)

$$\mu_s = \frac{P + k_e\mu_e + k_r\mu_r}{k_e + k_r} \qquad (۱۳)$$

تولید انتروپی مربوط به E و R به‌ترتیب به‌صورت معادلات (۱۴) و (۱۵) است.

$$\sigma_e = k_e(\mu_s - \mu_e)^2/T \qquad (۱۴)$$
$$\sigma_r = k_r(\mu_s - \mu_r)^2/T \qquad (۱۵)$$

E به‌عنوان یک مثال درنظر گرفته می‌شود برای نشان‌دادن وجود وضعیت MEP برای σ_e، با توجه به k_e برای مقادیر معین P و k_r، همان‌گونه که در سمت چپ شکل ۴ مشخص است، در کران $k_e = 0$، $E = 0$ و از این‌رو $\sigma_e = 0$ است. سمت راست شکل ۴ نیز کران دیگر را نشان می‌دهد که در آن $k_e \to \infty$، $\mu_s \to \mu_e$ و از این‌رو $\sigma_e = 0$ (Kleidon and Schymanski, 2008). در واقع در سمت چپ شکل ۴ بیشترین اختلاف پتانسیل شیمیایی وجود دارد که به‌عنوان حداکثر گرادیان یا نیرو تعبیر می‌شود. وجود حداکثر گرادیان موجب ایجاد شار می‌شود و با ادامه شار از مقدار گرادیان کاسته می‌شود تا جایی‌که 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. به‌طور مشابه، حداکثر σ_r را می‌توان برای P و k_e معین نشان داد. به‌طور کلی، با دستیابی به نحوه محاسبه σ_e و σ_r با استفاده از حداکثرسازی هر کدام، مؤلفه‌های موردنظر به‌دست می‌آیند. به این‌صورت که برای دو مؤلفه مقادیر معینی درنظر گرفته شده و مقادیر دو مؤلفه دیگر در نقطه‌ای به‌دست می‌آید که مقدار تولید انتروپی حداکثر شود و بدین ترتیب مقادیر بهینه مؤلفه‌ها به‌دست می‌آید.

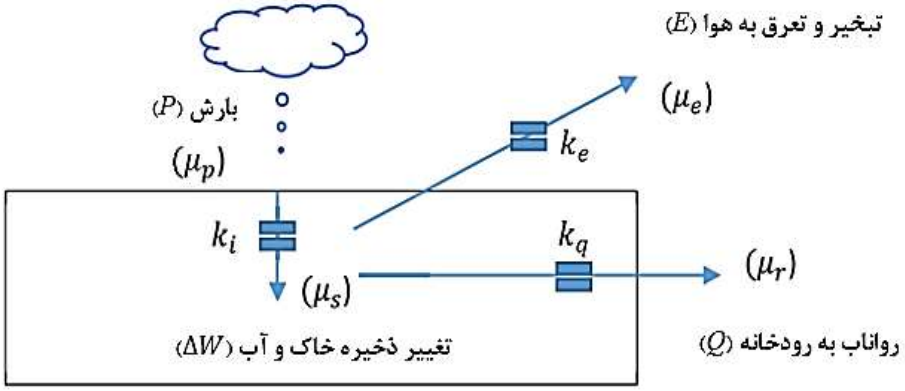


شکل ۴- وجود یک وضعیت MEP در نتیجه‌ی تبادل شار- نیرو مربوط به تبخیر و تعرق E و قابلیت هدایت k_E. برای نمایش، مقادیر نشان داده شده با حداکثر مقدار خود استاندارد شده‌اند (Kleidon and Schymanski, 2008)

از آن‌جا که σ_e عموماً بیشتر از σ_r است، می‌توان انتظار داشت که بهینه‌سازی k_e و k_r می‌تواند در جزءبندی P در نبود سایر محدودیت‌ها منجر به غالبیت E بر R شود که در محاسبات مربوط به تولید حداکثر انتروپی می‌تواند به‌عنوان یک محدودیت درنظر 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 درنظر گرفتن اصل تولید حداکثر انتروپی به‌عنوان 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 درنظر داشتن این اصول می‌تواند به برآورد

مؤلفه‌های هیدرولوژیکی بدون نیاز به شناخت جزئی سیستم کمک کند.

به‌عنوان یک مطالعه موردی می‌توان به پژوهش انجام شده توسط Zhaoet 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 حوزه آبخیز است. در شکل ۵ بعد از این‌که بارش P به سطح زمین می‌رسد، تقسیم‌بندی بارش سه مؤلفه دارد. مؤلفه اول تغییر ذخیره، ΔW، نگه داشته شده در خاک و پوشش گیاهی است که با گرادیان پتانسیل شیمیایی بین بارش (μ_P) و سیستم زمین (μ_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 (μ_s) و هوا (μ_a) پیش می‌رود و با هدایت K_e هدایت می‌شود. مؤلفه سوم رواناب به رودخانه است که با گرادیان شیمیایی بین سیستم زمین (μ_s) و رودخانه (μ_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)

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 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 این‌حال، 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

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 ظر 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 اتلافی خواهد شد. در مقایسه با دیگر رویکردهای اپتیمالیتی، 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 فرایندهای تبادلی صرفاً فیزیکی گرما و ماده (مانند آشفتگی) استفاده شود، اما هم‌چنین برای بسیاری از فرایندهای 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 فرایندهای 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 قرارگیرد. 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 صورتی‌که 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
4- Thermodynamic optimality principles (TOPs)
5- Grid
6- Maximum Entropy Production (MEP)
7- Dissipate
8- Nonequilibrium state
9- Flux
10- Binding
11- Dissolved state
12- Net evaporation
13- Net condensation
14- Dehumidifier
15- Dissipative nature
16- 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

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., Nijsse, 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.