

В монографии описываются теоретические основы и формализм современной неравновесной термодинамики (разрешенной термодинамики), не основывающейся на принципе локального термодинамического равновесия и компьютерная реализация этого формализма. Рассматриваются различные методы компьютерной реализации формализма современной неравновесной термодинамики, а также анализируются достоинства и недостатки этих методов компьютерной реализации. В монографии также описывается пользовательская информационная система имитационного моделирования физико-химических процессов на базе современной неравновесной термодинамики SimulationNonEqProcSS v.0.1.0. В основу этой системы моделирования положено блочное моделирование – пользователь собирает из блоков функциональную схему физико-химических процессов в рассматриваемой физико-химической системе. Затем на базе этой схемы рассматриваемая система SimulationNonEqProcSS v.0.1.0 формирует систему уравнений этих физико-химических процессов (методами современной неравновесной термодинамики, заложенной в эти блоки) и по этим уравнениям моделирует динамику этих процессов.

Современная неравновесная термодинамика



Игорь Старостин  
Андрей Степанкин

Закончил МГТУ им. Н.Э. Жуковского, специализация теплофизика.  
Научные интересы: современная неравновесная термодинамика, математическое моделирование, анализ данных.

## Программная реализация методов современной неравновесной термодинамики

И система симуляции физико-химических  
процессов SimulationNonEqProcSS v.0.1.0



978-620-0-27772-5

Старостин, Андрей

LAP LAMBERT  
Academic Publishing

**Игорь Старостин  
Андрей Степанкин**

**Программная реализация методов современной  
неравновесной термодинамики**



**Игорь Старостин  
Андрей Степанкин**

**Программная реализация методов  
современной неравновесной  
термодинамики**

**И система симуляции физико-химических  
процессов SimulationNonEqProcSS v.0.1.0**

**LAP LAMBERT Academic Publishing RU**

## **Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

**ISBN: 978-620-0-27772-5**

Copyright © Игорь Старостин, Андрей Степанкин

Copyright © 2019 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	8
РАЗДЕЛ 1. ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	9
§1.1. Структура реальных физико-химических систем .....	9
§1.2. Аксиоматика современной термодинамики. Кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики .....	12
1.2.1. Термодинамические системы и их классификация .....	12
1.2.2. Формы передачи и преобразования энергии.....	13
1.2.3. Характеристика состояния термодинамической системы .....	14
1.2.4. Координаты процессов .....	15
1.2.5. Нулевое начало термодинамики.....	16
1.2.6. Первое начало термодинамики. Законы сохранения. Потенциалы взаимодействия .....	17
1.2.7. Второе начало термодинамики .....	19
1.2.8. Составляющие сообщенных энергетическим степеням свободы теплот и приращения энтропии .....	20
1.2.9. Внутренняя энергия физико-химической системы .....	21
1.2.10. Некомпенсированные и перенесенные теплоты .....	22
1.2.11. Инергия и термодинамические силы.....	23
1.2.12. Условия полного дифференциала.....	25
1.2.13. Аддитивность.....	26
1.2.14. Учет флуктуаций.....	27
1.2.15. Третье начало термодинамики .....	27
1.2.16. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики .....	27
1.2.16.1. <u>Формулировки кинетической теоремы неравновесной термодинамики .....</u>	<u>28</u>
1.2.16.2. <u>Декомпозиция физико-химической системы на простые подсистемы .....</u>	<u>32</u>
1.2.16.3. <u>Обратимые и необратимые составляющие кинетических матриц .....</u>	<u>34</u>
1.2.16.4. <u>Общность потенциально-потокowych уравнений.....</u>	<u>36</u>
1.2.17. Границы применимости формализма .....	37
§1.3. Формализм современной неравновесной термодинамики.....	38
1.3.1. Допущения, используемые для анализа и моделирования физико-химических систем (в сосредоточенных параметрах) .....	38
1.3.2. Формализм синтеза системы уравнений физико-химических процессов потенциально-потокowym методом.....	38
1.3.3. Задание функций состояния для свойств веществ и процессов ....	43

1.3.3.1. <u>Задание функциональных разложений для кинетических матриц простых подсистем.....</u>	43
1.3.3.2. <u>Задание функциональных разложений для прочих свойств веществ и процессов .....</u>	45
§1.4. Подведение итогов и заключение .....	46
<b>РАЗДЕЛ 2. ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ФОРМАЛИЗМА СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....</b>	<b>47</b>
§2.1. Подходы программной реализации формализма современной неравновесной термодинамики.....	47
§2.2. Реализация формализма современной неравновесной термодинамики в виде графов .....	48
2.2.1. Структурные типы данных сущностей современной неравновесной термодинамики.....	48
2.2.2. Алгоритмы для построения пользовательской структуры физико-химической системы .....	53
2.2.3. Расчет заданной пользователем физико-химической системы ....	54
2.2.4. Альтернативные реализации формализма современной неравновесной термодинамики в виде графа .....	55
§2.3. Блочные схемы физико-химических процессов .....	55
2.3.1. Блочно-имитационная реализация формализма современной неравновесной термодинамики.....	56
2.3.2. Порядок построения блочно-имитационной диаграммы физико-химических процессов в произвольной системе.....	72
2.3.3. Примеры построения имитационных блок-схем физико-химических процессов .....	74
2.3.3.1. Теплообмен .....	74
2.3.3.2. Мембранная диффузия одного компонента .....	78
2.3.3.3. Мембранная диффузия двух компонентов.....	82
2.3.3.4. Однотемпературные химические системы.....	85
2.3.3.5. Двухтемпературная химически-реагирующая система.....	89
§2.4. Матричная реализация формализма современной неравновесной термодинамики.....	95
2.4.1. Описание матричной реализации формализма современной неравновесной термодинамики.....	95
2.4.2. Входные и выходные данные матричной реализации формализма современной неравновесной термодинамики .....	96
§2.5. Подведение итогов и заключение .....	96
<b>РАЗДЕЛ 3. ПАКЕТ SIMULATIONNONEQPROCSS 0.1.0 .....</b>	<b>98</b>
§3.1. Обзор возможностей пакета SimulationNonEqProcSS 0.1.0 .....	98
3.1.1. Возможности моделирования в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 комплексных физических и физико-химических систем .....	98

<i>3.1.1.1. Возможности моделирования физико-химических процессов</i>	98
<i>3.1.1.2. Возможности моделирования электрических цепей</i>	99
<i>3.1.1.3. Возможности задания параметров</i>	100
<i>3.1.1.4. Возможности вывода результатов моделирования</i>	100
<i>3.1.1.5. Возможности задания внешних воздействий</i>	100
<i>3.1.2. Возможности моделирования дискретных систем</i>	100
<i>3.1.3. Возможности моделирования систем управления и диагностики</i>	101
<i>3.1.4. Прочие возможности моделирования SimulationNonEqProcSS 0.1.0</i>	101
<i>3.1.5. Возможности использования подсхем</i>	101
<i>3.1.6. Вспомогательные возможности SimulationNonEqProcSS 0.1.0</i>	101
<b>§3.2. Установка пакета SimulationNonEqProcSS 0.1.0</b>	102
<i>3.2.1. Основная установка SimulationNonEqProcSS 0.1.0</i>	102
<i>3.2.2. Установка компилятора GCC</i>	106
<b>§3.3. Пользовательский интерфейс SimulationNonEqProcSS 0.1.0</b>	109
<i>3.3.1. Интерфейс главного окна SimulationNonEqProcSS 0.1.0</i>	109
<i>3.3.2. Запуск среды блочного моделирования пользовательской системы</i>	110
<i>3.3.3. Конвертация табличного файла значений коэффициентов</i>	112
<i>3.3.4. Сохранение динамик характеристик системы</i>	114
<b>§3.4. Моделирование функциональной схемы пользовательской системы</b>	116
<b>§3.5. Подведение итогов и заключение</b>	117
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	119
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	120





## ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование физико-химических процессов – актуальная проблема современной науки и техники. Разнообразие таких процессов различной физической и физико-химической природы велико: это и процессы теплообмена, в том числе и инерционного, внутрифазного, и процессы диффузии, термодиффузии, в том числе и мембранная, инерционная, перенос электрического заряда, перенос излучения, химические, электрохимические, фотохимические и фотоэлектрохимические превращения, материаловедческие процессы, в том числе и процессы старения, процессы адсорбции, фазовые переходы (1-го и 2-го рода), процессы фотоэффекта (внешнего и внутреннего). [1 – 10]

В настоящее время для описания физико-химических процессов (ФХП) существуют два подхода [2 – 9, 11 – 16]:

- микроскопический [7, 11 – 14] (основанный на статистической физике и кинетической теории);
- макроскопический [2 – 9, 14 – 17] (основанный на современной термодинамике).

Микроскопический подход базируется на известных (для сравнительно малого числа практических примеров [9, 11 – 14]) моделях молекул [7, 9, 11 – 14], а потому его практическое применение существенно ограничено [9]. Макроскопический же подход базируется на экспериментально-исследуемых свойствах веществ и процессов (СВП) и не подразумевает учет молекулярно-кинетического механизма [2 – 9, 14 – 17], что обуславливает его практическую применимость [2, 3, 5, 9, 15].

Как известно из современной неравновесной термодинамики, причиной и необходимым условием протекания ФХП являются термодинамические силы (ТС), движущие эти процессы, обусловленные разностью соответствующих энергетических уровней [2, 4, 5, 8, 9, 15 – 17]. Эти силы определяются через первый и второй законы термодинамики, а также через законы сохранения [2, 4, 5, 8, 9, 15 – 17]. Примером термодинамических сил являются:

- разность температур, движущая процессы теплообмена, [2, 4, 5, 9];
- разность химических потенциалов, движущая процессы диффузии, фазовые переходы [2, 4, 5, 9, 16, 17];
- химическое сродство, движущее химические превращения, [2, 4, 5, 8, 9, 16, 17].

Однако ТС полностью не определяют однозначно динамику протекания этих ФХП – особенности динамики протекания ФХП в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, определяют также и кинетические свойства неравновес-

ных систем [15], «шкалой» которых является положительно определенная кинетическая матрица (КМ) [5, 15], являющаяся в линейной околоравновесной области постоянной [5, 9, 15, 17]. Следует отметить, что кинетические свойства неравновесных систем не могут вызвать протекания ФХП в направлении, противоречащем второму началу термодинамики [15]. Примерами кинетических свойств являются [18, 19, 22]:

- энергия активации, определяющая кинетику химических превращений [15, 18];
- эффективный диаметр молекул, частота столкновений, определяющие кинетику процессов химических превращений, диффузии, теплообмена [14, 15, 18].

Главные коэффициенты КМ определяют влияние сопряженных сил, а перекрестные – перекрестных сил (перекрестные эффекты) [9, 15, 17]. Примерами перекрестных эффектов являются [3, 5, 7, 9, 14, 16, 17]:

- термодиффузия [3, 5, 7, 9, 14, 17];
- сопряженные химические превращения [5, 9, 16, 17];
- увлечение теплоты химическими превращениями [5, 9, 17];
- термоэлектричество [9, 17].

Примерами главных коэффициентов КМ являются [3, 5, 7, 9, 14, 16, 17]:

- коэффициент теплопередачи Ньютона-Рихмана [3, 5, 9, 14];
- коэффициент диффузии [3, 5, 7, 9, 14, 16, 17];
- коэффициент теплопроводности [3, 5, 7, 9, 14, 16, 17].

Примерами перекрестных коэффициентов КМ являются [3, 5, 7, 9, 14, 16, 17]:

- коэффициент термодиффузии [3, 5, 9, 14];
- коэффициент термоЭДС [9, 17].

В общем случае, зная ТС, движущие ФХП, и КМ, можно определить скорости протекания этих ФХП [7, 11, 19, 21].

Отсюда был в [15] на базе [4, 5, 7 – 9, 14, 15, 17], используя [18], был построен для общего случая ФХП формализм получения замкнутой системы уравнений динамики этих ФХП. Для получения численного решения этой системы, необходимо знать СВП, начальное состояние системы, внешние потоки в эту систему, а также задавать случайным образом флуктуации в этой системе [15]. Такая задача называется прямой задачей. Определение СВП, а параллельно с этим и начального состояния системы, внешних потоков (неизвестных) на нее, из экспериментально наблюдаемых выходных параметров этой системы [19] данных является обратной задачей.

Однако математическое моделирование ФХП в ФХС подразумевает синтез большого числа уравнений с большим числом динамических переменных и

определение из экспериментальных данных большого числа коэффициентов, входящих в эти уравнения. Отсюда возникает задача программной реализации формализма современной неравновесной термодинамики. Этим вопросам и посвящена настоящая монография. Рассматриваются различные способы компьютерной реализации формализма современной неравновесной термодинамики, их достоинства и недостатки.

Более того, на базе одного из этих подходов реализации авторами была разработана программа `SimulationNonEqProcSS 0.1.0`, представляющая собой блочную реализацию формализма современной неравновесной термодинамики. Из блоков (в которые и заложена современная неравновесная термодинамика) пользователь собирает функциональную схему ФХП в рассматриваемой ФХС. В соответствие с этой схемой `SimulationNonEqProcSS 0.1.0` выполняет численное моделирование этих ФХП и выдает динамику этих процессов. Также в `SimulationNonEqProcSS 0.1.0`, доступны математические блоки, электрические и термогидравлические блоки, что расширяет возможности `SimulationNonEqProcSS 0.1.0`.

Для пользования электрическими и термогидравлическими блоками необходим также специализированный компилятор GCC, который также поставляется с основным дистрибутивом. Порядок установки основной программы `SimulationNonEqProcSS 0.1.0` и этого специализированного компилятора GCC не имеет значения; при установке этого компилятора GCC во время работы `SimulationNonEqProcSS 0.1.0` необходимо `SimulationNonEqProcSS 0.1.0` перезапустить.

Таким образом, помимо ФХП `SimulationNonEqProcSS 0.1.0` позволяет моделировать электрические схемы, термогидравлические системы, а также комплексные системы, включающие в себя электрические, термогидравлические подсистемы и подсистемы, характеризующиеся протеканием в них ФХП.

`SimulationNonEqProcSS 0.1.0` благодаря описанным особенностям позволяет синтезировать системы управления, диагностики и прогнозирования технического состояния (блок-схемы этих систем) систем, в которых протекают процессы различной физической и химической природы.

## **СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ**

ВЭ – внутренняя энергия  
КМ – кинетическая матрица  
КП – координаты процессов  
КС – координаты состояния  
ЛС – лабораторная система  
ПВЗ – потенциалы взаимодействия  
ПС – параметры состояния  
СВП – свойства веществ и процессов  
ТС – термодинамические силы  
ФР – функциональные разложения  
ФС – функции состояния  
ФХП – физико-химический процесс  
ФХС – физико-химическая система  
ЭСС – энергетическая степень свободы

# РАЗДЕЛ 1. ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Современная термодинамика является макроскопическим подходом описания реальных процессов, не основывающимся на молекулярно-кинетических моделях. Эта область имеет аксиоматическую основу и базируется на известных началах термодинамики, а в случае неравновесных процессов еще и на кинетической теореме неравновесной термодинамики, вбирающей в себя все существующие математические модели неравновесных процессов. Математический аппарат современной термодинамики основывается на известных из эксперимента свойствах веществ и процессов (СВП). [1 – 9, 14 – 17]

## §1.1. Структура реальных физико-химических систем

Вещества или их смеси в произвольной физико-химической системе (ФХС) могут находиться в одном из агрегатных состояний: твердом, жидком, газообразном, т.е. представляют собой пространственно разделенные фазы, ограниченные поверхностью раздела [18]. Межфазные границы могут представлять собой естественные границы раздела фаз [18], мембранные перегородки [20], а также сплошные перегородки, пропускающие только энергию, но не пропускающие вещество [6, 16, 18].

При смешивании двух и более веществ образуется их смесь, в которой могут протекать химические превращения и образовываться новые вещества. Такие смеси, называемые дисперсными системами, могут быть неоднородными (гетерогенными), и однородными (гомогенными), называемые растворами (см. таблица 1). [18]

**Таблица 1. Виды растворов по агрегатному состоянию [18]**

Агрегатное состояние раствора	Виды растворов
Твердое	<u>Раствор замещения</u> : атомы растворенного вещества заменяют в кристаллической структуре атом растворителя
	<u>Раствор внедрения</u> : атомы растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя
Жидкое	Атомы растворенного вещества в сольватных оболочках (первичных и вторичных)
Газообразное	Смесь газов

Гетерогенные дисперсные системы состоят из двух и более фаз (см. таблица 2). Одна из этих фаз является сплошной и называется дисперсионной средой. Остальные фазы, называемые дисперсными фазами, размеры которых больше размеров молекул, раздроблены и распределены в дисперсионной среде. [18]

**Таблица 2. Виды гетерогенных дисперсных систем [18]**

Дисперсионная среда	Дисперсные фазы	Примеры гетерогенных дисперсных систем
Твердая	Твердые	<u>Твердые гетерогенные системы</u> : минералы, сплавы, композиционные материалы, бетон
	Жидкие	<u>Капиллярные системы</u> : жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах, почвы, грунты
	Газообразные	<u>Пористые тела</u> : адсорбенты и катализаторы в газах
Жидкая	Твердые	<u>Суспензии и золи</u> : промышленные суспензии, пульпы, пасты, илы
	Жидкие	<u>Эмульсии</u> : природная нефть, молоко, молочные соки растений, кремы
	Газообразные	<u>Газовые эмульсии и пены</u> : флотационные, противопожарные, мыльные пены
Газообразная	Твердые	<u>Аэрозоли</u> : пыли, дымы, порошки
	Жидкие	<u>Аэрозоли</u> : туманы, в том числе промышленные, облака
	Газообразные	Гетерогенные системы отсутствуют

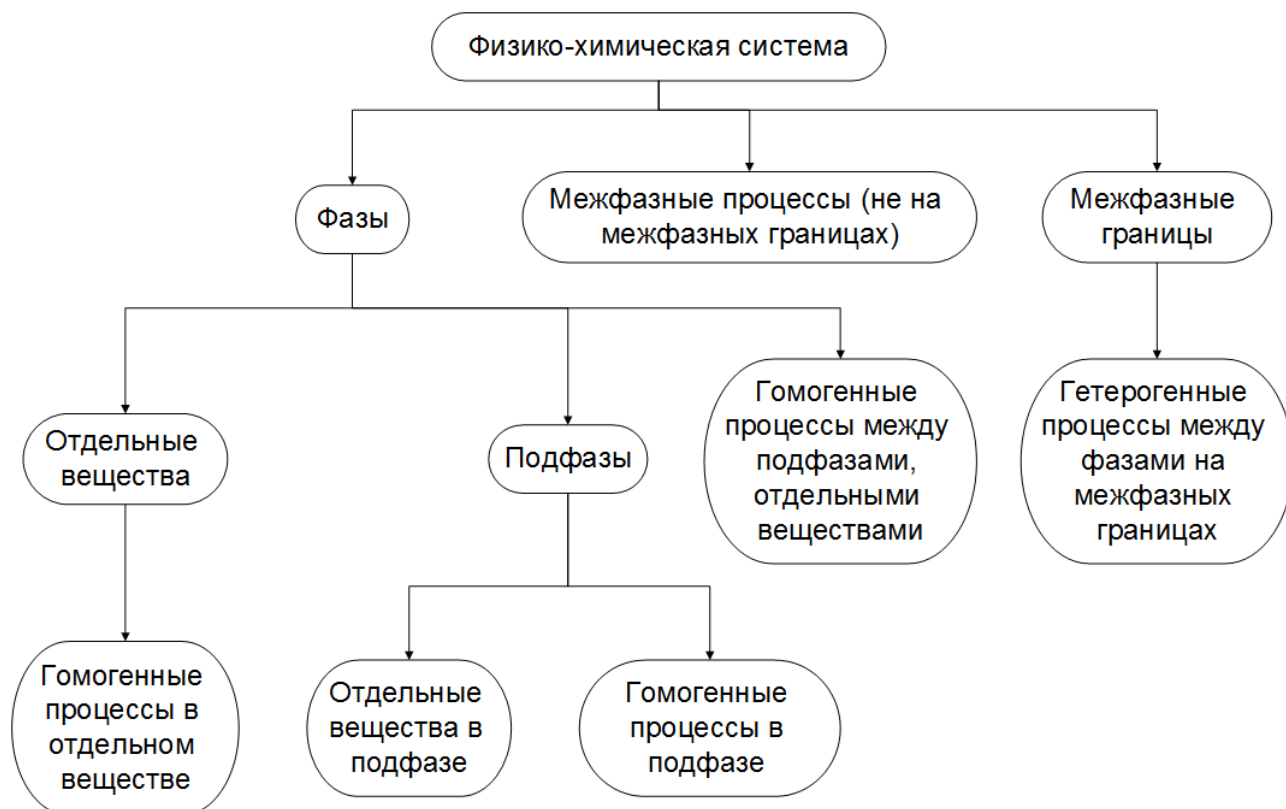
Если в гетерогенной дисперсной системе размеры дисперсных фаз велики по сравнению с молекулами, то такие системы называют взвесями. Промежуточное положение между взвесями и растворами занимают коллоидные растворы (или золи), размеры распределенных частиц которых находятся между размерами этих частиц взвесей и растворов. [18]

Физико-химические процессы (ФХП) в реальных ФХС подразделяются на [18]:

- гомогенные процессы (протекающие внутри одной фазы);
- гетерогенные процессы (протекающие на границе раздела фаз).

Отдельно следует рассматривать теплообмен излучением, в том числе и инерционные эффекты [4], связанные с этим теплообменом (рисунок 1 [15, 21]).

Внутри фазы отдельные вещества могут иметь разные температуры (в общем случае неравновесные [4, 5, 8, 15, 21], если имеет место нарушение максвелловских распределений [4, 5, 8, 15, 21]). Примерами таких фаз являются смеси газов, молекулярные массы которых сильно различаются между собой [22]. Т.к. в случае коллоидных растворов размеры частиц дисперсных фаз близки к размерам молекул, то коллоидные растворы целесообразно рассматривать, как одну фазу, в которой могут иметь место и нарушения максвелловских распределений, в том числе и различные температуры дисперсионной среды и дисперсных фаз, [4, 5, 15, 21]. Из таблицы 2 видно, что как одну фазу, в которой существуют две или более температур, можно рассматривать капиллярные системы и пористые тела. В таких условиях имеет место внутрифазный теплообмен между различными веществами в одной фазе. Также могут и температуры степеней свободы молекул газов различаться (в случае двух- или трехатомных газов). Здесь необходимо под температурой степени свободы молекул понимать не температуру степени свободы одной молекулы, а температуру степени свободы системы молекул. Например, температуру поступательного движения системы молекул, температуру вращательного движения системы молекул, температуру колебательного движения системы молекул. В этом случае имеет место и теплообмен между разными степенями свободы молекул (системы молекул). [8, 9, 21, 22]



**Рисунок 1. Структура реальных физико-химических систем [15, 21]**



Таким образом, внутри одной фазы целесообразно выделить отдельные подфазы, в которые входят вещества с одинаковыми температурами, и отдельные вещества, температуры различных степеней свободы молекул которых различаются. В таком случае внутри одной фазы имеют место ФХП внутри подфаз, между подфазами, отдельными веществами (температуры различных степеней свободы молекул которых различаются). Отсюда, в силу сказанного выше, в частности из таблиц 1 и 2, в общем случае произвольная ФХС имеет структуру, показанную на рисунке 1. [15, 21]

Далее любая подфаза, имеющая свою температуру, а также степени свободы молекул любых веществ, имеющие свою температуру, будут называться энергетическими степенями свободы (ЭСС).

## **§1.2. Аксиоматика современной термодинамики. Кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики**

Современная термодинамика подразделяется на классическую (равновесную) термодинамику [2, 6, 14], изучающую равновесные состояния и равновесные переходы между этими состояниями, и неравновесную термодинамику [2, 4, 5, 7, 9, 15 – 17], изучающую реальные ФХП с учетом конечных скоростей их протекания. Современная неравновесная термодинамика подразделяется на классическую неравновесную термодинамику [7, 9, 15], основывающуюся на гипотезе локального термодинамического равновесия (гипотезе локального сохранения максвелловских распределений), и на рациональную неравновесную термодинамику [4, 5, 15], не основывающуюся на гипотезе локального термодинамического равновесия. Равновесные состояния являются предельным случаем неравновесных состояний [2, 4 – 7, 9, 14 – 17]. Отсюда, неравновесная термодинамика является обобщением равновесной термодинамики [4, 5, 15], а рациональная неравновесная термодинамика является обобщением классической неравновесной термодинамики [4, 5, 15].

Поэтому дальнейшее изложение материала в настоящей книге будет осуществляться в рамках рациональной неравновесной термодинамики.

### ***1.2.1. Термодинамические системы и их классификация***

Термодинамической системой является область пространства, содержащая ФХС (в общем случае взаимодействующую с окружением), отделенная от окружающей среды реальными или воображаемыми границами [2, 16, 18]. Эти границы могут быть воображаемыми, а также, как и отмечалось выше, могут быть естественными границами раздела фаз [18], пористыми перегородками (в частности, пропускающими одни вещества, но не пропускающими другие ве-

щества) [14, 20], сплошными перегородками, не пропускающими вещество [6, 18]. Также границы могут быть изолирующими перегородками, не пропускающими ни вещество, ни энергию (предельный частный случай сплошных перегородок) [2, 16, 18]. Примерами термодинамической системы являются [2, 4 – 6]: химические [2, 18, 23], фотоэлектрохимические источники тока [10], двигатели внутреннего сгорания [2, 24], живые клетки [25] и т.д.

Если границы термодинамической системы не пропускают ни вещество, ни энергию, то такая система называется изолированной [2, 6, 16, 18]. Если границы термодинамической системы не пропускают вещество, но пропускают энергию, то такая система называется закрытой. В остальных случаях, если границы термодинамической системы пропускают как энергию, так и вещество, то такая система называется открытой. Изолированные, замкнутые и открытые системы обладают свойствами, которые будут изложены далее. [2]

### ***1.2.2. Формы передачи и преобразования энергии***

В результате протекания любых физических и физико-химических процессов имеют место процессы обмена и преобразования энергии [2]. Так, например, в тепловых двигателях имеет место преобразование внутренней энергии в механическую [2], в топливных элементах – химической энергии в электрическую [2, 16], в фотоэлектрохимических установках – энергии излучения в химическую, а затем в электрическую [10], в электродвигателях – электрической энергии в механическую [2], в электрогенераторах – механической энергии в электрическую [2].

Существуют два способа передачи энергии [2, 5]:

- передача энергии посредством упорядоченного движения (совершение работы);
- передача энергии посредством хаотического движения микрочастиц (передача теплоты).

Примерами совершения работы являются [2]:

- совершение работы расширения;
- совершение электрической работы (работы по переносу электрического заряда);
- совершение работы намагничивания (перемагничивания);
- совершение работы по переносу вещества (в результате диффузии) [17];
- совершение химической работы (в результате протекания химических превращений) [16, 17];
- совершение работы поляризации диэлектриков.

В случае диффузии в открытую систему вещества имеет одновременно как совершение над системой работы по переносу вещества (в результате диффузии вещества извне), так и сообщения системе теплоты (перенос энергии хаотического движения микрочастиц) [17]. Аналогичная ситуация имеет место и в случае совершения расширения или сжатия – в этом случае совершаются одновременно как работа расширения или сжатия соответственно, так и сообщение теплоты (выделяющейся в результате трения).

Работа в идеальных преобразователях может полностью преобразовываться из одного вида в другой. Примерами тому являются идеальный электродвигатель, электрогенератор. Точно также работа может полностью преобразовываться в теплоту. На преобразование теплоты в работу даже в идеальных преобразователях накладываются вторым началом термодинамики ограничения: теплота в замкнутом цикле полностью не может преобразоваться в работу, часть ее отдается холодильнику. [2]

### ***1.2.3. Характеристика состояния термодинамической системы***

Состояние любой термодинамической системы с позиций макроскопического подхода характеризуется ее параметрами состояния (ПС) – динамическими величинами, однозначно характеризующими состояние этой системы в любой момент времени независимо от ее предыстории [1 – 9, 14 – 17]. Примерами ПС являются [2, 6]:

- температура;
- давление;
- объем;
- число молей вещества;
- электрический заряд;
- намагниченность.

Если рассматриваемая макроскопическая система обладает «эффектом памяти» [1, 4, 15], то для таких систем вводятся дополнительные динамические величины, характеризующие накопленный опыт системы [4, 15], которые также являются ее ПС [4, 15].

Например, «эффект памяти» никель-кадмиевого аккумулятора [23] обуславливается выделением в отрицательном электроде интерметаллидного соединения  $Ni_5Cd_{21}$ , изменяющем электрохимические свойства отрицательного электрода [23]. Таким образом ПС, характеризующем «накопленный опыт» никель-кадмиевого аккумулятора, является число молей  $Ni_5Cd_{21}$ .

ПС любой термодинамической системы взаимосвязаны [2, 4 – 7]. Отсюда, для описания динамики произвольной ФХС ее независимые ПС вводятся таким образом, что протекание в этой системе каждого процесса конкретной физической природы вызывает изменение только одного ее ПС, сопряженного этому процессу [2, 5, 15]. Такие ПС называются координатами состояния (КС) [2, 5, 15]. К КС относятся внутренние энергии (ВЭ) каждой ЭСС [8, 9, 15]. Далее ВЭ будем обозначать  $U_i, i = 1, m_U$ , где  $m_U$  - количество этих ВЭ.

Изменение остальных КС (кроме ВЭ ЭСС) любой ФХС сопряжено с совершением работы (конкретной физической природы) [2, 5, 15, 17]. Эти остальные КС будем обозначать как  $z_k, k = 1, m_z$ , где  $m_z$  - количество этих прочих КС.

Примерами КС (кроме ВЭ ЭСС) являются [2, 5, 15 – 17]:

- объем, в результате изменения которого совершается работа расширения (или сжатия);
- числа молей веществ, в результате изменения которых совершается работа по переносу вещества или химическая работа;
- электрический заряд, в результате изменения которого совершается работа по переносу электрического заряда (электрическая работа);
- намагниченность, в результате изменения которой совершается работа по перемагничиванию.

Как отмечалось выше, рациональная термодинамика изучает также и процессы отклонения от локальных равновесных статистических распределений [4, 5, 15]. Поэтому также необходимо ввести ПС, характеризующие это отклонение [4, 5, 15]. Эти ПС также являются КС [5, 15], т.к. в результате изменения этих ПС совершается работа по переходу энергии упорядоченного движения микрочастиц в энергию беспорядочного движения [5, 15], т.е. ВЭ системы расходуется на совершение описанной выше работы и возвращается системе в виде некомпенсированной теплоты [2, 5, 15].

#### **1.2.4. Координаты процессов**

Для характеристики протекания ФХП вводятся координаты процессов (КП) – динамические величины, изменение каждой из которых связано с протеканием соответствующего ФХП и только этого процесса. В число КП входят как переданные теплоты, так и остальные КП, изменение которых связано с совершением соответствующей работы. [2, 5, 15, 17]

Далее перенесенные теплоты мы будем обозначать, как  $Q_{i,j}^{(nep)}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1$ , а прочие КП – как  $\Delta z_r, r = 1, m_{\Delta z}$ , где  $m_{\Delta z}$  - число этих ФХП в системе.

Примерами КП (кроме перенесенных теплот) являются [2, 5, 6, 15, 17]:

- число молей продиффундировавшего вещества, приращение которого связано с работой по переносу вещества;
- мера химической реакции [2, 16, 17], изменение которой связано с химической работой [2, 16, 17];
- перенесенный электрический заряд, изменение которого связано с совершением электрической работы;
- приращение намагниченности, изменение которого связано с работой по перемагничиванию;
- приращение КС, характеризующих отклонение от локального максвелловского распределения, связанное с работой по изменению отклонения от локального максвелловского распределения.

### ***1.2.5. Нулевое начало термодинамики***

Перейдем теперь к формулировкам начал современной термодинамики с позиций рациональной термодинамики. Нулевое начало термодинамики формулируется следующим образом [2, 6]:

*Любая ФХС, находящаяся при фиксированных внешних условиях (например, изолированная система, изобарно-изотермическая система, изохорно-изотермическая система, и т.д. [2, 6]), т.е. замкнутая система [15], с течением времени самопроизвольно эволюционирует в состояние термодинамического равновесия, которое характеризуется постоянством во времени состояния этой системы (т.е. постоянством во времени ее параметров состояния) и отсутствием потоков в ней и из которого эта система не может выйти самопроизвольно (т.е. при отсутствии внешних воздействий на нее).*

Состояние термодинамического равновесия, о котором говорится в формулировке нулевого начала термодинамики, является макроскопическим (динамическим), т.е. микрочастицы также находятся в движении, а макроскопические характеристики (ПС системы) флуктуируют около некоторых средних значений. Однако эти флуктуации ничтожно малы. [2, 6]

Нулевое начало термодинамики дает возможность также классифицировать термодинамические системы как замкнутые и незамкнутые. Замкнутые и незамкнутые системы обладают определенными свойствами [2, 4 – 7, 15, 17, 24]. Так диссипативные структуры [24] возникают только в незамкнутых системах и при определенных внешних потоках и свойствах системы [24]. Замкнутые же системы гарантированно приходят в состояние термодинамического равновесия.

### **1.2.6. Первое начало термодинамики. Законы сохранения. Потенциалы взаимодействия**

Законы сохранения, в том числе и закон сохранения энергии (первое начало термодинамики) накладывают рамки, в которых протекают ФХП [2 – 6, 9, 14 – 18]. Математически это выражается в виде связи КС с внешними потоками и КП посредством коэффициентов баланса [2 – 6, 9, 14 – 18]. В общем случае формулировка законов сохранения имеет вид [2 – 6, 9, 14 – 18]:

***Приращения координат состояния (кроме внутренних энергий энергетических степеней свободы) произвольной ФХС, а также ее координат процессов и внешние потоки этих координат состояния связаны алгебраическими уравнениями:***

$$dz_k = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \alpha_{k,r} \delta \Delta z_r + d^{(e)} z_k + \left( d^{(e)} z_k \right)_{cl}, \quad k = 1, m_z, \quad (1.1)$$

***вытекающими из этих законов сохранения, где  $\alpha_{k,r}$ ,  $r = 1, m_{\Delta z}$ ,  $k = 1, m_z$  - коэффициенты баланса рассматриваемой системы,  $d^{(e)} z_k$ ,  $k = 1, m_z$  - внешние потоки,  $\left( d^{(e)} z_k \right)_{cl}$ ,  $k = 1, m_z$  - случайные составляющие этих внешних потоков.***

Так, например, законы стехиометрии накладывают рамки на протекание химических реакций [2, 6, 16, 18]: в соответствие с законами стехиометрии изменения чисел молей участвующих в реакции веществ прямо пропорциональны соответствующим стехиометрическим коэффициентам (стехиометрические коэффициенты исходных веществ берутся со знаком минус, а продуктов реакции – со знаком плюс). Коэффициентами баланса в случае химических превращений являются эти стехиометрические коэффициенты, взятые с соответствующими знаками [2, 6, 16, 18]. Также в случае процессов диффузии [2, 6, 16]: на сколько молей в одной области пространства диффундирующего вещества убыло, на столько же молей в другой области пространства диффундирующего вещества прибыло. Коэффициентами баланса в случае процессов диффузии является -1 для числа молей диффундирующего вещества в области, откуда это вещество диффундирует, и 1 для числа молей этого вещества в области, куда это вещество диффундирует. Аналогичное касается и фазовых переходов [2, 6, 16], переноса электрического заряда [2, 6, 16].

Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии) накладывает связь на приращение внутренней энергии энергетических степеней свободы и энергии, сообщенной этой энергетической степени свободы, путем совершения работы и сообщения теплоты [2 – 6, 9, 14 – 18]. Формулировка первого начала термодинамики имеет вид:

**Приращение внутренней энергии  $U_i$ ,  $i = 1, m_U$  (каждой энергетической степени свободы) в соответствие с первым началом термодинамики:**

$$dU_i = \delta Q_i - \sum_{k=1}^{m_z} Z_{i,k} dz_k, \quad i = 1, m_U, \quad (1.2)$$

**где  $\delta Q_i$ ,  $i = 1, m_U$  - соответствующие количества теплот, полученные  $i$ -ми ЭСС;  $Z_{i,k}$ ,  $k = 1, m_z$ ,  $i = 1, m_U$  - потенциалы взаимодействия (ПВЗ) каждой  $i$ -й ЭСС по каждой  $k$ -й КС.**

Таким образом, как следует из только что приведенной формулировки первого начала термодинамики ПВЗ являются для соответствующей ЭСС мерой совершения работы путем изменения соответствующей КС [2, 4 – 6, 8, 9, 15 – 18]. Примерами ПВЗ являются [2, 4 – 6, 8, 9, 15 – 18]:

- давление (давление фазы, давление подфаз, отдельных степеней свободы молекул веществ<sup>1</sup>) [2, 4 – 6, 15], сопряженное объему фазы [2, 4 – 6, 15];
- химический потенциал вещества (в фазе, в подфазе, отдельной степени свободы молекул вещества<sup>2</sup>) [2, 4 – 6, 8, 9, 15 – 18], сопряженный числу молей этого вещества [2, 4 – 6, 8, 9, 15 – 18];
- электрический потенциал [2, 4 – 6, 9, 15 – 17], сопряженный электрическому заряду [2, 4 – 6, 9, 15 – 17].
- величина магнитного поля [2, 4 – 6, 15], сопряженная намагниченности [2, 4 – 6, 15].

Следует отметить, что в законы сохранения (1.1) не входят ВЭ ЭСС, т.к. эти ЭСС внутренними энергиями могут обмениваться помимо совершения работы (т.е. помимо изменения КС (кроме ВЭ ЭСС)) также и передачей теплоты. Поэтому, на эти ВЭ этих ЭСС не могут быть наложены дополнительные связи (1.1) кроме закона сохранения энергии. Именно поэтому в (1.1) эти ВЭ ЭСС не входят. [15]

Из (1.2) вытекает выражение для приращения внутренней энергии всей системы, которое будет получено далее.

<sup>1</sup> Здесь, как и в случае температуры степеней свободы молекул подразумевается давление степени свободы не одной молекулы, а системы молекул. Например, давление поступательной степени свободы, вращательной степени свободы и колебательной степени свободы системы молекул.

<sup>2</sup> Здесь, как и в случае температуры степеней свободы молекул подразумевается химический потенциал степени свободы не одной молекулы, а системы молекул. Например, химический потенциал поступательной степени свободы, вращательной степени свободы и колебательной степени свободы системы молекул.

### **1.2.7. Второе начало термодинамики**

Второе начало термодинамики указывает направление протекания ФХП в рамках, задаваемых первым началом термодинамики и законами сохранения [2 – 7, 14 – 17]. Это начало имеет две части: принцип существования энтропии и принцип возрастания энтропии. Принцип существования энтропии формулируется в виде [2, 4 – 6, 14, 15]:

***Для любой термодинамической системы определена функция состояния  $S$ , называемая энтропией, приращение которой определяется согласно:***

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\delta Q_i}{T_i}. \quad (1.3)$$

Следует отметить, что теплоты в (1.3) входят с учетом некомпенсированной теплоты [2, 5, 15 – 17], о которой речь пойдет далее, поэтому, знак равенства справедлив как для обратимых, так и для необратимых процессов [2, 5, 15 – 17].

Из (1.3) также видно, что энтропия является функцией состояния, а значит для приращения энтропии справедливо условие полного дифференциала, о котором речь пойдет далее. Температуры, входящие в (1.3) в общем случае являются неравновесными [4, 5, 8, 15], введенными для ФХС, в которых наблюдается отклонение от максвелловского распределения [4, 5, 8, 15]. Эти температуры вводятся, как единица, деленная на частные производные энтропии (в общем случае нелинейной [4, 5, 8, 15]) по ВЭ соответствующих ЭСС при условии постоянства прочих КС [4, 5, 8, 15]. Нелинейная энтропия вводится, как функция энтропии и ВЭ всей рассматриваемой ФХС таким образом, чтобы полученная описанным выше способом температура (в общем случае неравновесная) была строго положительной [15]. Это обеспечивает корректность введения неравновесной температуры [5, 15].

Принцип возрастания энтропии формулируется в виде [2 – 7, 14 – 17]:

***Составляющая приращения энтропии  $d^{(i)}S$ , обусловленная ФХП внутри системы, монотонно возрастает в результате протекания этих процессов:***

$$d^{(i)}S \geq 0, \quad (1.4)$$

***причем знак равенства относится к термодинамическому равновесию или к таким состояниям ФХС, в которых необратимая составляющая ФХП равна нулю.***

Неравновесные состояния ФХС, в которых необратимая составляющая ФХП равна нулю, присущи в случае явлений инерционной теплопроводности, инерционной диффузии, электропроводности (в динамические уравнения вхо-



дят помимо самих потоков их производные), имеющие место быть в случае быстропротекающих процессов, например вследствие лазерного нагрева. В таких состояниях тепловой поток (или диффузионный поток, электрический ток) равен нулю, но скорость их изменения отлична от нуля. [4, 15]

Условиям полного дифференциала энтропии в силу (1.3) и невозможности убыли энтропии в силу (1.4) эквивалентны дополнительные ограничения на протекания ФХП [2, 4 – 6, 14, 15], в частности невозможность полного преобразования теплоты в работу [2, 4 – 6, 14, 15], передачу теплоты из ЭСС с более низкой температурой на ЭСС с более высокой температурой при отсутствии каких-либо других изменений [2, 4 – 6, 14, 15] даже в идеальных системах (в которых необратимые составляющие ФХП в этих ФХС отсутствуют [2, 4, 5, 9, 15]). Об обратимых и необратимых составляющих ФХП речь пойдет далее.

Из второй части второго начала термодинамики, также следуют необратимые потери энергии, которая могла бы быть превращена в работу (в то время как первая часть второго начала термодинамики дает возможность определить составляющую внутренней энергии (свободную энергию, инергию), которая может быть превращена в работу). Эти необратимые потери энергии являются следствием наличия необратимых составляющих процессов. [2, 4 – 6, 14, 15]

### ***1.2.8. Составляющие сообщенных энергетическим степеням свободы теплот и приращения энтропии***

По изложенным выше первому и второму началам термодинамики следует сказать следующее. Для определения составляющей приращения энтропии  $d^{(i)}S$  разложим элементарные теплоты  $\delta Q_i$ ,  $i=1, m_U$  на составляющие  $\delta^{(i)}Q_i$ ,  $i=1, m_U$ , обусловленные ФХП внутри ФХС (сюда же входит и составляющая некомпенсированной теплоты [2, 5, 16, 17]), и составляющие внешних потоков теплоты  $\delta^{(e)}Q_i$ ,  $i=1, m_U$ , а также случайные составляющие этих внешних потоков теплоты  $\delta_{cl}^{(e)}Q_i$ ,  $i=1, m_U$ :

$$\delta Q_i = \delta^{(i)}Q_i + \delta^{(e)}Q_i + \delta_{cl}^{(e)}Q_i, \quad i=1, m_U. \quad (1.5)$$

Отсюда, в силу первой части второго начала термодинамики (1.3) составляющие приращения энтропии  $d^{(i)}S$ , обусловленная ФХП внутри системы, и  $d^{(e)}S$  и  $d_{cl}^{(e)}S$ , обусловленные внешними потоками теплоты  $\delta^{(e)}Q_i$ ,  $i=1, m_U$  и их случайными составляющими  $\delta_{cl}^{(e)}Q_i$ ,  $i=1, m_U$ , определяются согласно:

$$d^{(i)}S = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\delta^{(i)}Q_i}{T_i}, \quad d^{(e)}S = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\delta^{(e)}Q_i}{T_i}, \quad d_{cl}^{(e)}S = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\delta_{cl}^{(e)}Q_i}{T_i}. \quad (1.6)$$

Согласно (1.3), (1.5), (1.6) имеем:

$$dS = d^{(i)}S + d^{(e)}S + d_{cl}^{(e)}S. \quad (1.7)$$

В соответствие со второй частью второго начала термодинамики (1.4) составляющая  $d^{(i)}S$  монотонно возрастает с протеканием ФХП внутри термодинамической системы.

### 1.2.9. Внутренняя энергия физико-химической системы

Помимо ВЭ  $U_i$ ,  $i = 1, m_U$  отдельных ЭСС ВЭ системы  $U$  включает в себя составляющие межмолекулярного взаимодействия отдельных подфаз, веществ (температуры степеней свободы молекул которых различаются)  $\Phi_i$ ,  $i = m_U + 1, m'_U$  [2, 6 – 9, 15]:

$$U = \sum_{i=1}^{m_U} U_i + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} \Phi_i. \quad (1.8)$$

Межмолекулярные взаимодействия отдельных подфаз, веществ (температуры степеней свободы молекул которых различаются) имеют место быть, например, в случае смеси неидеальных газов [2, 16, 22]. ВЭ взаимодействия  $\Phi_i$ ,  $i = m_U + 1, m'_U$  изменяются только в результате совершения работы, т.е. изменения координат состояния  $z_k$ ,  $k = 1, m_z$ . Отсюда, введя ПВЗ  $Z_{i,k}^\circ$ ,  $k = 1, m_z$ ,  $i = m_U + 1, m'_U$  [2, 6, 7, 15], имеем [6, 15]:

$$d\Phi_i = - \sum_{k=1}^{m_z} Z_{i,k}^\circ dz_k, \quad i = m_U + 1, m'_U. \quad (1.9)$$

Примерами ПВЗ, обусловленных взаимодействием между собой подфаз и вышеописанных отдельных веществ, являются:

- давление, обусловленное взаимодействием подфаз и отдельных веществ [4 – 6, 15], сопряженное объему фазы [4 – 6, 15];
- химические потенциалы веществ, обусловленные взаимодействием подфаз и отдельных веществ [4 – 6, 8, 9, 15 – 18], сопряженные соответствующим числам молей этих веществ [4 – 6, 8, 9, 15 – 18].

Согласно (1.8) и (1.9) имеем:

$$dU = \sum_{i=1}^{m_U} dU_i - \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} \sum_{k=1}^{m_z} Z_{i,k}^\circ dz_k;$$

отсюда согласно первому началу термодинамики (1.2) имеем для ВЭ всей системы:

$$dU = \sum_{i=1}^{m_U} \delta Q_i - \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) dz_k. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) представляет собой форму записи первого начала термодинамики для всей системы.

Если для рассматриваемой ФХС отсутствует возможность совершения работы над внешним окружением, т.е.  $d^{(e)}z_k = 0$ ,  $k = 1, m_z$  и соответственно

$(d^{(e)}z_k)_{\bar{n}\bar{e}} = 0$ ,  $k = 1, m_z$ , а также отсутствует возможность теплообмена с внешним окружением, т.е.  $\delta^{(e)}Q_i = 0$ ,  $i = 1, m_U$  и соответственно  $\delta^{(e)}_{\bar{n}\bar{e}}Q_i = 0$ ,  $i = 1, m_U$ , то в силу первого начала термодинамики для всей системы (1.10) и законов сохранения (1.1), а также в силу (1.5) имеем:

$$dU = \sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)}Q_i - \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \alpha_{k,r} \delta\Delta z_r = 0$$

в силу закона сохранения энергии; отсюда имеем:

$$\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)}Q_i = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \alpha_{k,r} \delta\Delta z_r. \quad (1.11)$$

В полученное выражение (1.11) входят величины, характеризующие протекание ФХП внутри системы, отсюда оно справедливо как для изолированных систем (не обменивающихся энергией и веществом с окружением), так и для неизолированных систем. Отсюда видно, что работа, совершаемая в результате протекания физических и физико-химических процессов внутри системы, в силу первого начала термодинамики полностью переходит в теплоту [2, 4 – 7, 15, 17]. В силу (1.1), (1.11) уравнение (1.10) примет вид [2 – 6, 15 – 18]:

$$dU = \sum_{i=1}^{m_U} (\delta^{(e)}Q_i + \delta^{(e)}_{\bar{n}\bar{e}}Q_i) - \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) (d^{(e)}z_k + (d^{(e)}z_k)_{\bar{n}\bar{e}}).$$

Полученным уравнением, как и уравнением (1.10) удобно пользоваться для инженерных расчетов.

### **1.2.10. Некомпенсированные и перенесенные теплоты**

Из (1.11) видно, что суммарная теплота  $\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)}Q_i$ , полученная ЭСС, – сумма выделившихся в каждом  $r$ -м процессе некомпенсированных теплот  $\delta^{(нек)}Q_r$ ,  $r = 1, m_{\Delta z}$  [2, 15 – 17]:

$$\delta^{(нек)}Q_r = \left( \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \alpha_{k,r} \right) \delta\Delta z_r, \quad r = 1, m_{\Delta z}, \quad (1.12)$$

в которые, как и видно из (1.12), переходит суммарная работа, совершенная внутри ФХС в результате протекания в ней соответствующих  $r$ -х процессов; отсюда в силу (1.11) имеем:

$$\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)}Q_i = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \delta^{(нек)}Q_r. \quad (1.13)$$

Выделившиеся в результате протекания  $r$ -х процессов в ФХС некомпенсированные теплоты  $\delta^{(нек)}Q_r$ ,  $r = 1, m_{\Delta z}$  сообщаются  $i$ -м ЭСС в долях  $\beta_{i,r}$ , удовлетворяющим условиям [15]:

$$\sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,r} = 1, \beta_{i,r} > 0, i = 1, m_U, r = 1, m_{\Delta z}. \quad (1.14)$$

Отсюда, полученное каждой  $i$ -й ЭСС количество некомпенсированной теплоты  $\delta Q_i^{(\hat{a}\hat{e})}$ ,  $i = 1, m_U$  определяется согласно [15]:

$$\delta Q_i^{(нек)} = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \beta_{i,r} \delta^{(нек)} Q_r, i = 1, m_U. \quad (1.15)$$

Как видно из (1.13) – (1.15), составляющие

$$\delta^{(i)} Q_i - \delta Q_i^{(нек)}, i = 1, m_U$$

являются алгебраическими суммами соответствующих перенесенных теплот между ЭСС. Отсюда:

$$\delta^{(i)} Q_i - \delta Q_i^{(нек)} = - \sum_{j=1}^{i-1} \delta Q_{j,i}^{(неп)} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta Q_{i,j}^{(неп)}, i = 1, m_U;$$

отсюда в силу (1.15) имеем окончательно:

$$\delta^{(i)} Q_i = - \sum_{j=1}^{i-1} \delta Q_{j,i}^{(неп)} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta Q_{i,j}^{(неп)} + \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \beta_{i,r} \delta^{(нек)} Q_r, i = 1, m_U. \quad (1.16)$$

Согласно (1.5) и (1.16) имеем:

$$\delta Q_i = - \sum_{j=1}^{i-1} \delta Q_{j,i}^{(неп)} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta Q_{i,j}^{(неп)} + \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \beta_{i,r} \delta^{(нек)} Q_r + \delta^{(e)} Q_i + \delta_{ci}^{(e)} Q_i, i = 1, m_U. \quad (1.17)$$

Полученное уравнение (1.17) наряду с (1.12) позволяет определить полученные ЭСС теплоты.

Согласно (1.6) и (1.16) имеем:

$$d^{(i)} S = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right) \delta Q_{i,j}^{(неп)} + \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_{i,r}}{T_i} \right) \delta^{(нек)} Q_r. \quad (1.18)$$

Из второй части второго начала термодинамики (1.4) и (1.12), (1.18) видно, что в любой ФХС либо перенесенные теплоты необратимо переходят от более высокой температуры (в общем случае неравновесной [4, 5, 15]) к более низкой, либо работа необратимо переходит в теплоту [2, 4 – 7, 15 – 17]. Второе начало термодинамики указывает направление протекания ФХП в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения [2 – 7, 14 – 17].

Примерами некомпенсированных теплот являются [2, 16]: некомпенсированная теплота, выделяющаяся в результате химических превращений, диффузии, фазовых переходов. Использование этих некомпенсированных теплот позволяет записать второе начало термодинамики в виде (1.3) даже в случае необратимых процессов [16], что и вытекает из полученного (1.18).

### 1.2.11. Инергия и термодинамические силы

Второе начало термодинамики позволяет для любой ФХС ввести функцию свободной энергии (инергии), приращение которой, взятое с противо-

ложным знаком, равно максимальной работе, извлекаемой из этой системы. Эта величина  $F$  вводится согласно [2, 5, 15]:

$$F = U - T^* S, \quad (1.19)$$

где  $T^*$  - некоторая заданная температура, например, температура окружающей среды; отсюда, приращение свободной энергии в силу (1.3), (1.10):

$$dF = \sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T^*}{T_i}\right) \delta Q_i - \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) dz_k. \quad (1.20)$$

Первые слагаемые в (1.20) представляют собой работу машин Карно между температурой  $T^*$  и температурами  $T_i$ ,  $i=1, m_U$ , а вторые слагаемые – работы, совершаемые по соответствующим координатам состояния  $z_k$ ,  $k=1, m_z$ . Таким образом, инергия  $F$  определяет максимальную работу, которую можно извлечь из рассматриваемой ФХС. [2, 5 – 7, 15]

Согласно (1.1), (1.12), (1.14), (1.17), (1.20) имеем:

$$\begin{aligned} dF = & - \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left( \frac{T^*}{T_i} - \frac{T^*}{T_j} \right) \delta Q_{i,j}^{(nep)} - \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,r} \frac{T^*}{T_i} \right) \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \alpha_{k,r} \delta \Delta z_r + \\ & + \sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T^*}{T_i}\right) \left( \delta^{(e)} Q_i + \delta_{cl}^{(e)} Q_i \right) - \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \left( d^{(e)} z_k + (d^{(e)} z_k)_{cl} \right). \end{aligned} \quad (1.21)$$

Как нетрудно видеть из (1.6), (1.7), (1.19), а также второй части второго начала термодинамики (1.4), в случае изолированной системы (т.е.  $d^{(e)} z_k = 0$ ,  $k=1, m_z$  и соответственно  $(d^{(e)} z_k)_{cl} = 0$ ,  $k=1, m_z$  и  $\delta^{(e)} Q_i = 0$ ,  $i=1, m_U$  и соответственно  $\delta_{cl}^{(e)} Q_i = 0$ ,  $i=1, m_U$ ) инергия монотонно убывает и, как следствие, в состоянии равновесия принимает минимум [2, 5 – 7, 15]. Согласно (1.21) приращение инергии в случае изолированной системы:

$$dF = - \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left( \frac{T^*}{T_i} - \frac{T^*}{T_j} \right) \delta Q_{i,j}^{(nep)} - \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \left( \left( \sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,r} \frac{T^*}{T_i} \right) \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \alpha_{k,r} \right) \delta \Delta z_r; \quad (1.22)$$

отсюда, необходимое и достаточное условие равновесия (минимума инергии):

$$\frac{T^*}{T_i} - \frac{T^*}{T_j} = 0, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1,$$

$$\left( \sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,r} \frac{T^*}{T_i} \right) \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \alpha_{k,r} = 0, \quad r=1, m_{\Delta z};$$

отсюда вытекает целесообразность введения термодинамических сил (ТС) – причин и необходимых условий протекания ФХП [5 – 7, 9, 15 – 17]:

$$\Delta X_{Q_{i,j}} = \frac{T^*}{T_i} - \frac{T^*}{T_j}, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1, \quad (1.23)$$

$$\Delta X_{z,r} = \left( \sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,r} \frac{T^*}{T_i} \right) \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) \alpha_{k,r}, \quad r=1, m_{\Delta z}. \quad (1.24)$$

С использованием (1.23) и (1.24) можно судить о равновесии ФХС или его отсутствии.

Примерами ТС являются [2, 4, 5, 7, 9, 15 – 17]:

- разность обратных температур (1.23), движущая процессы переноса теплоты [2, 5, 7, 9, 15, 17];
- разность химических потенциалов, движущая процессы диффузии [2, 4, 5, 7, 9, 15 – 17];
- химическое сродство, движущее химические превращения [2, 4, 5, 7, 9, 15 – 17];
- магнитная индукция, движущая процессы перемагничивания [2, 15];
- разность электрических потенциалов, движущая перенос электрического заряда [2, 9, 15, 17];
- разность давлений, движущая перемещение поршня («перераспределение» объемов) [2, 15].

Из полученного необходимого и достаточного условия равновесия вытекает смысл введенных ранее ПВЗ, как энергетических уровней, равенство которых гарантирует состояние равновесия и является необходимым и достаточным условием равновесия. Нетрудно видеть, что этими же свойствами обладают температуры (в общем случае неравновесные); отсюда температуры также являются ПВЗ. [2, 4, 15]

Таким образом, ПВЗ (кроме температур) имеют смысл, как меры совершения работы, так и смыслы описанных выше энергетических уровней. Это объясняется тем, что в результате протекания ФХП (кроме переноса теплоты) совершается работа, которая переходит в некомпенсированную теплоту. Возможен также и обратный переход, но для этого должна теплота перетекать с более высокого энергетического уровня на более низкий. [2, 4, 15]

### ***1.2.12. Условия полного дифференциала***

Согласно первому началу (1.2) и первой части второго начала (1.3) термодинамики имеем:

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{1}{T_i} \left( dU_i + \sum_{k=1}^{m_z} Z_{i,k} dz_k \right). \quad (1.25)$$

Отсюда имеем:

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{1}{T_i} dU_i + \sum_{k=1}^{m_z} \left( \sum_{j=1}^{m_U} \frac{Z_{j,k}}{T_j} \right) dz_k;$$

отсюда, из необходимого и достаточного условия полного дифференциала имеем:

$$\left( \frac{\partial}{\partial U_j} \frac{1}{T_i} \right)_z = \left( \frac{\partial}{\partial U_i} \frac{1}{T_j} \right)_z, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1, \quad (1.26)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial z_k} \frac{1}{T_i} \right)_U = \left( \frac{\partial}{\partial U_i} \left( \sum_{j=1}^{m_U} \frac{Z_{j,k}}{T_j} \right) \right)_z, \quad i=1, m_U, \quad k=1, m_z, \quad (1.27)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial z_q} \left( \sum_{j=1}^{m_U} \frac{Z_{j,k}}{T_j} \right) \right)_U = \left( \frac{\partial}{\partial z_k} \left( \sum_{j=1}^{m_U} \frac{Z_{j,q}}{T_j} \right) \right)_U, \quad q=k+1, m_z, \quad k=1, m_z. \quad (1.28)$$

Если ПВЗ удовлетворяют условиям (1.26) – (1.28), т.е. корректно заданы, то энтропия определена; в противном случае энтропия через эти ПВЗ (некорректно заданные) не определена.

В случае классической термодинамики уравнение (1.25) вырождается в основное уравнение термодинамики [2, 6, 16]. Согласно (1.9) и необходимому и достаточному условию полного дифференциала имеем:

$$\frac{\partial Z_{i,k}^\circ}{\partial z_q} = \frac{\partial Z_{i,q}^\circ}{\partial z_k}, \quad q=k+1, m_z, \quad k=1, m_z, \quad i=m_U+1, m'_U. \quad (1.29)$$

Если ПВЗ удовлетворяют условию (1.29), т.е. корректно заданы, то энергии взаимодействия определены согласно (1.9); в противном случае (некорректное задание ПВЗ) эти энергии взаимодействия не определены.

Таким образом, если выполняются условия корректности задания ПВЗ (1.26) – (1.29), то инергия определена (видно из (1.19)), а значит, из (1.22) определены ТС (1.23), (1.24), т.к. ТС вводятся через инергию [5 – 7, 9, 15]. Из (1.23) и (1.24) видно, что ТС определяются также и напрямую через ПВЗ, однако, если эти ПВЗ не удовлетворяют условиям корректности (1.26) – (1.29), то в силу того, что инергия в этом случае не определена, эти ТС (1.23) и (1.24) также не определены, т.е. их определение с использованием (1.23) и (1.24) некорректно.

### **1.2.13. Аддитивность**

Следует сказать несколько слов по поводу аддитивности, имеющей место в классической термодинамике, согласно которой величины, используемые в классической термодинамике, подразделяются на аддитивные и неаддитивные [2, 6, 16]. Из аддитивности вытекает, в частности, уравнение Гиббса-Дюгема [16]. Аддитивность дает дополнительные соотношения [2, 6, 16], что имеет важное значение для экспериментальных исследований СВП [19].

В рациональной же термодинамике в общем случае могут быть величины, которые являются и не аддитивными, и не неаддитивными [4, 5].

### **1.2.14. Учет флуктуаций**

Следует также отметить, что в ФХС еще имеют место быть флуктуации [2, 7, 24]. Эти флуктуации учитываются описанными выше случайными составляющими внешних потоков (внешние флуктуации), а также случайными силами. Эти случайные величины входят в излагаемые ниже динамические уравнения ФХП. [15]

### **1.2.15. Третье начало термодинамики**

Первое и второе начала термодинамики дают возможность определить приращение энтропии, инергии, а также ТС, движущие ФХП. Никаких сведений о «начале отсчета» энтропии эти начала не дают.

Третье начало термодинамики дает «начало отсчета» энтропии. Формулировка этого начала имеет вид [2, 6, 7, 14, 15]:

***При стремлении внутренней энергии системы к возможному минимуму (который определяется квантовой механикой) энтропия стремится к нулю.***

Именно это нулевое значение энтропии и дает «начало отсчета» энтропии [2, 6, 7, 14, 15]. В рамках классической термодинамики формулировка третьего начала термодинамики примет вид [2, 6, 7, 14, 15]:

***При стремлении абсолютной температуры системы к нулю энтропия стремится к нулю.***

Третье начало термодинамики накладывает ограничения на протекание физико-химических процессов в области низких температур. Так, например, все химические реакции в области низких температур протекают только с выделением теплоты [16].

### **1.2.16. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики**

Первое начало термодинамики и законы сохранения устанавливают рамки, в которых протекают ФХП, второе начало термодинамики указывает направление, в котором протекают эти ФХП в этих рамках, а третье начало термодинамики определяет начало отсчета для энтропии (и соответственно инергии), задающей это направление. Однако эти начала не отвечают на вопрос, а как эти ФХП протекают в этом направлении в этих рамках. Для ответа на эти вопросы в работе [15] был проведен обзор общих особенностей протекания ФХП различной природы. Из этого обзора видно, что помимо ТС динамику этих процессов определяют еще и кинетические свойства независимо от этих ТС [15]. Это является кинетической теоремой термодинамики. «Шкалой» кинетических свойств является кинетическая матрица (КМ) [5, 9, 15, 17].



### 1.2.16.1. Формулировки кинетической теоремы неравновесной термодинамики

Кинетическая теорема неравновесной термодинамики имеет кинетическую и матричную формулировки [15]. Кинетическая формулировка имеет вид:

***Любая ФХС обладает такими ее свойствами, называемыми кинетическими, которые определяют динамику протекания ФХП в этой системе, движимых в рамках законов сохранения (в том числе и первого начала термодинамики) термодинамическими силами, независимо от последних.***

Примерами кинетических свойств являются [3, 14, 15, 18, 26, 27]:

- энергия активации, определяющая химические превращения [15, 18];
- эффективный диаметр молекул, определяющий химические превращения, процессы диффузии, теплообмена [14, 15, 18];
- частота столкновений молекул, определяющая химические превращения, процессы диффузии, теплообмена [14, 15, 18];
- оптические свойства молекул, определяющие теплообмен излучением [3, 15, 26];
- геометрия и расположение излучающих поверхностей, оптические свойства среды, определяющие теплообмен излучением [3, 15, 26];
- число молей центров кристаллизации, конденсации, определяющих фазовые переходы [15, 27];
- пористость мембраны, определяющая мембранную диффузию и теплообмен через мембрану [15, 20].

Матричная формулировка кинетической теоремы неравновесной термодинамики имеет вид [15]:

***Для любой ФХС определена положительно-определенная кинетическая матрица, зависящая в общем случае как от термодинамических сил, так и от других свойств этой системы, удовлетворяющая условиям [5, 9, 15, 17]:***

— **потенциально-потокное условие:**

$$\frac{\delta Q_{l,g}^{(\vec{r}\vec{a}\vec{\delta})}}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,g}^{Qi,j} (\Delta X_{Qi,j} + \Delta X_{Qi,j}^{(\vec{n}\vec{e})}) + \sum_{k=1}^{m_{\Delta_z}} \Delta A_{Ql,g}^{\Delta_z k} (\Delta X_{\Delta_z k} + \Delta X_{\Delta_z k}^{(\vec{n}\vec{e})}), \quad g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1;$$

$$\frac{\delta \Delta_z r}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta A_{\Delta_z r}^{Qi,j} (\Delta X_{Qi,j} + \Delta X_{Qi,j}^{(\vec{n}\vec{e})}) + \sum_{k=1}^{m_{\Delta_z}} \Delta A_{\Delta_z r}^{\Delta_z k} (\Delta X_{\Delta_z k} + \Delta X_{\Delta_z k}^{(\vec{n}\vec{e})}), \quad r = 1, m_{\Delta_z};$$

— **условие связи кинетической матрицы с ее обратимыми и необратимыми составляющими:** для любой простой

*подсистемы ее кинетическая матрица в блочном представлении:*

$$\Delta \bar{\mathbf{A}}_p = \begin{pmatrix} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^I & \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{I-II} \\ \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II-I} & \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} \end{pmatrix}, p = 1, n_c,$$

где  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^I$ ,  $p = 1, n_c$  - первый элемент первой строки этой кинетической матрицы (элемент на пересечении первой строки и первого столбца этой матрицы);  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{I-II}$ ,  $p = 1, n_c$  - остальные элементы первой строки рассматриваемой кинетической матрицы;  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II-I}$ ,  $p = 1, n_c$  - остальные элементы первого столбца рассматриваемой матрицы;  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}$ ,  $p = 1, n_c$  - остальные элементы этой кинетической матрицы, удовлетворяет условиям:

$$\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{I-II} = \alpha_p^{I-II} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}, \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II-I} = \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} \beta_p^{II-I}, p = 1, n_c,$$

$$\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^I = \Delta \Lambda_p^I + \bar{\alpha}_p^{I-II} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} \bar{\alpha}_p^{I-II T}, p = 1, n_c,$$

$$\alpha_p^{I-II} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} + \beta_p^{II-I T} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II T} = \bar{\alpha}_p^{I-II} \left( \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} + \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II T} \right), p = 1, n_c,$$

где  $\alpha_p^{I-II}$ ,  $p = 1, n_c$  - коэффициенты увлечения потоков (обратимые составляющие рассматриваемой кинетической матрицы);  $\beta_p^{II-I}$ ,  $p = 1, n_c$  - коэффициенты эквивалентности термодинамических сил (обратимые составляющие рассматриваемой кинетической матрицы);  $\Delta \Lambda_p^I$ ,  $\Delta \Lambda_p^I > 0$ ,  $p = 1, n_c$  - необратимая составляющая этой кинетической матрицы; причем если размерность матрицы  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}$ ,  $p = 1, n_c$  равна 1, то  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} > 0$ ,  $p = 1, n_c$  - также необратимая составляющая рассматриваемой кинетической матрицы, а в противном случае матрица  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}$ ,  $p = 1, n_c$  раскладывается вышеописанным образом на обратимую и необратимую составляющие;

— условие декомпозиции:

$$\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j} = \sum_{p=1}^{n_c} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qp,i,j}, j = i+1, m_U, g = l+1, m_U, i, l = 1, m_U - 1;$$

$$\Delta A_{Qi,j}^{\Delta z k} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{r=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \Delta \bar{A}_{Qp,i,j}^{\Delta z r} \gamma_{k,r,p}, j = i+1, m_U, i = 1, m_U - 1, k = 1, m_{\Delta z};$$

$$\Delta A_{\Delta z r}^{Ql,g} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \gamma_{r,k,p} \Delta \bar{A}_{\Delta z p,k}^{Ql,g}, \quad g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1, \quad r = 1, m_{\Delta z};$$

$$\Delta A_{\Delta z k}^{\Delta z r} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{g=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \sum_{q=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \gamma_{k,g,p} \Delta \bar{A}_{\Delta z g}^{\Delta z p,q} \gamma_{r,q,p}, \quad k, r = 1, m_{\Delta z};$$

— условие постоянства Онзагера [9, 17]: в некоторой области устойчивого равновесия коэффициенты кинетической матрицы системы:

$$\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j}, \quad j = i+1, m_U, \quad g = l+1, m_U, \quad i, l = 1, m_U - 1;$$

$$\Delta A_{Qi,j}^{\Delta z k}, \quad j = i+1, m_U, \quad i = 1, m_U - 1, \quad k = 1, m_{\Delta z};$$

$$\Delta A_{\Delta z r}^{Ql,g}, \quad g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1, \quad r = 1, m_{\Delta z};$$

$$\Delta A_{\Delta z k}^{\Delta z r}, \quad k, r = 1, m_{\Delta z};$$

**а также коэффициенты кинетической матрицы простых подсистем:**

$$\Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qp,i,j}, \quad g = l+1, m_U, \quad j = i+1, m_U, \quad i, l = 1, m_U - 1, \quad p = 1, n_c;$$

$$\Delta \bar{A}_{Qp,l,g}^{\Delta z k}, \quad g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1, \quad k = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}, \quad p = 1, n_c;$$

$$\Delta \bar{A}_{\Delta z p,r}^{Qi,j}, \quad j = i+1, m_U, \quad i = 1, m_U - 1, \quad r = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}, \quad p = 1, n_c;$$

$$\Delta \bar{A}_{\Delta z r}^{\Delta z p,k}, \quad k, r = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}, \quad p = 1, n_c$$

**постоянны (коэффициенты матриц баланса простых подсистем  $\gamma_{j,k,p}$ ,  $j = 1, m_z$ ,  $k = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p = 1, n_c$  в этой окрестности также постоянны).**

Требование положительной определенности КМ диктуется вторым началом термодинамики. Следует отметить, что кинетические свойства неравновесных систем не могут вызывать протекания ФХП в направлении, противоречащем второму началу термодинамики. [15]

Главные коэффициенты кинетической матрицы характеризуют для каждого процесса действие сопряженных ему термодинамических сил. Перекрестные коэффициенты кинетической матрицы характеризуют действие перекрестных термодинамических сил (перекрестные эффекты). В силу положительной определенности кинетической матрицы главные коэффициенты всегда положительны. [15]

Частными случаями главных коэффициентов КМ являются [3, 5, 9, 14, 15, 17, 18, 26 – 29]:

— коэффициент теплопроводности [3, 5, 9, 15, 17];

— коэффициент электропроводности [3, 5, 9, 15, 17];

— коэффициент диффузии [3, 5, 9, 14, 15, 17, 18];

- коэффициенты реагируемостей химических и электрохимических реакций [5, 9, 15, 17, 28, 29];
- коэффициент теплообмена излучением [3, 5, 9, 15, 17, 26];
- коэффициент фазовых переходов [5, 15, 27].

Примерами перекрестных эффектов являются [3, 5, 9, 14, 17, 26, 28]:

- термодиффузия [3, 5, 9, 14, 17];
- перекрестные теплопроводность, электропроводность (в анизотропных кристаллах) [5, 9, 17];
- перекрестная диффузия (увлечение одного диффундирующего компонента другим) [3, 5, 9, 14, 17];
- флуоресценция [5, 17, 26];
- термоэлектрический эффект [5, 9, 17];
- сопряженные химические реакции [5, 9, 17, 28].

Частными случаями перекрестных коэффициентов КМ являются [3, 5, 9, 14, 15, 17, 26, 28]:

- коэффициент термодиффузии [3, 5, 9, 14, 15, 17];
- коэффициент термо-ЭДС [5, 9, 15, 17];
- коэффициент перекрестной электропроводности (в анизотропном кристалле) [5, 9, 15, 17];
- коэффициент перекрестной теплопроводности (в анизотропном кристалле) [5, 9, 15, 17];
- коэффициент перекрестной диффузии (увлечение одного диффундирующего компонента другим) [3, 5, 9, 14, 15, 17];
- коэффициент флуоресценции [5, 15, 17, 26];
- перекрестные коэффициенты реагируемостей (в случае сопряженных реакций) [5, 9, 15, 17, 28].

Из работы [15] видно, что математически КМ вводится, исходя из целесообразности, вытекающей из существования для любой ФХС ее КС, определяющих особенности динамики ФХП в этой системе независимо от ТС, движущих эти процессы. В работе [15] показывается математическая возможность введения этой положительно определенной КМ, удовлетворяющей потенциально-потокowym условиям. Причем возможность положительной определенности введенной КМ вытекает из второго начала термодинамики. Эта КМ определяется кинетическими свойствами макроскопической системы. Таким образом, наличие кинетических свойств, определяющих динамику ФХП, движимых ТС, независимо от последних, дает возможность ввести положительную определенную КМ, не зависящую полностью от этих сил, удовлетворяющую потенциально-потокowym условиям. Далее математически вводятся обратимые

и необратимые составляющие этой матрицы и положительно определенная КМ сложной системы (также математически вводится), удовлетворяющая потенциально-потокowym условиям. [15]

Таким образом, из кинетической формулировки дополнительного положения термодинамики («четвертого» начала термодинамики) вытекает матричная формулировка этого положения. [15]

Матричная формулировка дополнительного положения неравновесной термодинамики постулирует наличие для любой ФХС КМ, удовлетворяющей потенциально-потокowym условию и не зависящую полностью от ТС. Отсюда вытекает наличие для любой ФХС кинетических свойств, определяющих динамику протекания ФХП независимо от ТС, движущих эти процессы. [15]

Таким образом, обе формулировки кинетической теоремы неравновесной термодинамики («четвертого» начала термодинамики) эквивалентны [15].

### **1.2.16.2. Декомпозиция физико-химической системы на простые подсистемы**

Рассмотрим декомпозицию сложной ФХС на ее простые подсистемы. В качестве простых подсистем рассматриваются совокупности параллельно протекающих отдельных процессов (стадий), сопряженных между собой и не сопряженных с другими процессами (стадиями), не входящими в эту совокупность [15]. Примерами простых подсистем являются:

- параллельно протекающие совокупности стадий химических реакций (в том числе и сопряженных) [15, 28];
- параллельно протекающие стадии мембранной диффузии и мембранной теплопроводности (параллельные механизмы мембранной диффузии) [15, 20];
- перенос излучения в разных частотных спектрах [15, 26].

Приращения КП сложной системы связаны с приращениями КП ее простых подсистем уравнениями баланса [15]:

$$\delta\Delta z_r = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \gamma_{r,q,p} \delta\Delta \bar{z}_{q,p}, \quad r=1, m_{\Delta z}, \quad (1.30)$$

$$\delta Q_{i,j}^{(nep)} = \sum_{p=1}^{n_c} \delta \bar{Q}_{i,j,p}^{(nep)}, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1, \quad (1.31)$$

где  $n_c$  - число простых подсистем в системе;  $\delta \bar{Q}_{i,j,p}^{(nep)}$ ,  $j=i+1, m_U$ ,  $i=1, m_U-1$ ,  $p=1, n_c$  - перенесенные теплоты в простых подсистемах;  $\bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p=1, n_c$  - число прочих КП в простых подсистемах;  $\delta\Delta \bar{z}_{q,p}$ ,  $q=1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p=1, n_c$  - прочие КП в простых подсистемах;  $\gamma_{r,q,p}$ ,  $q=1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $r=1, m_{\Delta z}$ ,  $p=1, n_c$  - коэффициенты мат-

рицы баланса простой подсистемы. Согласно (1.22) – (1.24) имеем для изолированной системы [15]:

$$dF = - \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta X_{Qi,j} \delta Q_{i,j}^{(nep)} - \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \Delta X_{z,r} \delta \Delta z_r ; \quad (1.32)$$

в силу (1.32) запишем для ТС и приращений КП простых подсистем [15]:

$$dF = - \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta \bar{X}_{Qi,j,p} \delta \bar{Q}_{i,j,p}^{(nep)} - \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \Delta \bar{X}_{\Delta zq,p} \delta \Delta \bar{z}_{q,p} ,$$

где  $\Delta \bar{X}_{Qi,j,p}$ ,  $j = i+1, m_U$ ,  $i = 1, m_U - 1$ ,  $p = 1, n_c$  и  $\Delta \bar{X}_{\Delta zq,p}$ ,  $q = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p = 1, n_c$  - ТС в простых подсистемах, сопряженные перенесенным теплотам  $\delta \bar{Q}_{i,j,p}^{(nep)}$ ,  $g = l+1, m_U$ ,  $l = 1, m_U - 1$ ,  $p = 1, n_c$  и прочим КП  $\Delta \bar{z}_{q,p}$ ,  $q = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p = 1, n_c$  в этих простых подсистемах; отсюда, согласно (1.30) – (1.32) имеем:

$$\sum_{p=1}^{n_c} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} (\Delta X_{Qi,j} - \Delta \bar{X}_{Qi,j,p}) \delta \bar{Q}_{i,j,p}^{(nep)} + \sum_{q=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \left( \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \gamma_{r,q,p} \Delta X_{z,r} - \Delta \bar{X}_{\Delta zq,p} \right) \delta \Delta \bar{z}_{q,p} \right) = 0;$$

отсюда, в силу независимости вариаций  $\delta \bar{Q}_{i,j,p}^{(nep)}$ ,  $j = i+1, m_U$ ,  $i = 1, m_U - 1$ ,  $p = 1, n_c$  и  $\delta \Delta \bar{z}_{q,p}$ ,  $q = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p = 1, n_c$  имеем [15]:

$$\Delta \bar{X}_{Qi,j,p} = \Delta X_{Qi,j}, \quad j = i+1, m_U, \quad i = 1, m_U - 1, \quad p = 1, n_c, \quad (1.33)$$

$$\Delta \bar{X}_{\Delta zq,p} = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \gamma_{r,q,p} \Delta X_{z,r}, \quad q = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}, \quad p = 1, n_c. \quad (1.34)$$

Аналогично для случайных сил имеем [15]:

$$\Delta \bar{X}_{Qi,j,p}^{(cl)} = \Delta X_{Qi,j}^{(cl)}, \quad j = i+1, m_U, \quad i = 1, m_U - 1, \quad p = 1, n_c, \quad (1.35)$$

$$\Delta \bar{X}_{\Delta zk,p}^{(cl)} = \sum_{j=1}^{m_{\Delta z}} \gamma_{j,k,p} X_{\Delta zj}^{(cl)}, \quad q = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}, \quad p = 1, n_c. \quad (1.36)$$

В соответствие с кинетической теоремой неравновесной термодинамики получим потенциально-потокосые уравнения для рассматриваемых простых подсистем [15]:

$$\frac{\delta \bar{Q}_{l,g,p}^{(nep)}}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qp,i,j} (\Delta \bar{X}_{Qi,j,p} + \Delta \bar{X}_{Qi,j,p}^{(cl)}) + \sum_{k=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \Delta \bar{A}_{Qp,l,g}^{\Delta zk} (\Delta \bar{X}_{\Delta zk,p} + \Delta \bar{X}_{\Delta zk,p}^{(cl)}),$$

$g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1, \quad p = 1, n_c; \quad (1.37)$

$$\frac{\delta \Delta \bar{z}_{r,p}}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{\Delta zp,r}^{Qi,j} (\Delta \bar{X}_{Qi,j,p} + \Delta \bar{X}_{Qi,j,p}^{(cl)}) + \sum_{k=1}^{\bar{m}_{\Delta z,p}} \Delta \bar{A}_{\Delta zr}^{\Delta zp,k} (\Delta \bar{X}_{\Delta zk,p} + \Delta \bar{X}_{\Delta zk,p}^{(cl)}),$$

$r = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}, \quad p = 1, n_c, \quad (1.38)$

где  $\Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qp,i,j}$ ,  $g = l+1, m_U$ ,  $j = i+1, m_U$ ,  $i, l = 1, m_U - 1$ ,  $p = 1, n_c$ ,  $\Delta \bar{A}_{Qp,l,g}^{\Delta zk}$ ,  $g = l+1, m_U$ ,  $l = 1, m_U - 1$ ,  $k = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p = 1, n_c$ ,  $\Delta \bar{A}_{\Delta zp,r}^{Qi,j}$ ,  $j = i+1, m_U$ ,  $i = 1, m_U - 1$ ,  $r = 1, \bar{m}_{\Delta z,p}$ ,  $p = 1, n_c$ ,  $\Delta \bar{A}_{\Delta zr}^{\Delta zp,k}$ ,

$k, r = 1, \bar{m}_{\Delta z, p}, p = 1, n_c$  - коэффициенты КМ простых подсистем. Согласно (1.30), (1.31), (1.33) – (1.38) имеем [15]:

$$\Delta A_{Ql, g}^{Qi, j} = \sum_{p=1}^{n_c} \Delta \bar{A}_{Ql, g}^{Qp, i, j}, \quad j = i+1, m_U, \quad g = l+1, m_U, \quad i, l = 1, m_U - 1; \quad (1.39)$$

$$\Delta A_{Qi, j}^{\Delta z k} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{r=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \Delta \bar{A}_{Qp, i, j}^{\Delta z r} \gamma_{k, r, p}, \quad j = i+1, m_U, \quad i = 1, m_U - 1, \quad k = 1, m_{\Delta z}; \quad (1.40)$$

$$\Delta A_{\Delta z r}^{Ql, g} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \gamma_{r, k, p} \Delta \bar{A}_{\Delta z p, k}^{Ql, g}, \quad g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1, \quad r = 1, m_{\Delta z}; \quad (1.41)$$

$$\Delta A_{\Delta z k}^{\Delta z r} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{g=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \sum_{q=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \gamma_{k, g, p} \Delta \bar{A}_{\Delta z g}^{\Delta z p, q} \gamma_{r, q, p}, \quad k, r = 1, m_{\Delta z}. \quad (1.42)$$

Полученная система уравнений (1.39) – (1.42) дает возможность определить коэффициенты КМ всей системы через коэффициенты КМ ее простых подсистем.

### **1.2.16.3. Обратимые и необратимые составляющие кинетических матриц**

КМ простых подсистем строятся через их обратимые и необратимые составляющие этих подсистем в соответствие с формализмом, изложенным в [19]. Необратимые составляющие КМ простых подсистем выражаются через ТС, скорости протекания ФХП и обратимых составляющих КМ в этих простых подсистемах [15].

Обратимыми составляющими КМ являются [15]:

- матрица увлечения КП другими КП;
- матрица эквивалентности ТС.

Необратимыми составляющими КМ являются строго положительные коэффициенты, характеризующие восприимчивость необратимых составляющих потоков (скоростей изменения КП) к сопряженным им ТС [15].

Пусть  $\Delta \bar{A}_p, p = 1, n_c$  - КМ  $p$ -й простой подсистемы (коэффициентами этой КМ  $\Delta \bar{A}_p, p = 1, n_c$  являются соответствующие вышеперечисленные коэффициенты КМ этой простой подсистемы). Обозначим за  $\delta \Delta \bar{X}_p, p = 1, n_c$  приращения КП в  $p$ -й простой подсистеме (в  $\delta \Delta \bar{X}_p, p = 1, n_c$  входят перенесенные теплоты и приращения прочих КП), а за  $\Delta \bar{X}_p, p = 1, n_c$  - ТС в  $p$ -й простой подсистеме (в  $\Delta \bar{X}_p, p = 1, n_c$  входят перечисленные выше разности обратных температур и прочие ТС в простых подсистемах). Тогда, потенциально-потокосые уравнения в простых подсистемах запишутся в виде:

$$\frac{\delta \Delta \bar{X}_p}{dt} = \Delta \bar{A}_p \Delta \bar{X}_p, \quad p = 1, n_c. \quad (1.43)$$

Представим вектора  $\delta \Delta \bar{X}_p, p = 1, n_c$  и  $\Delta \bar{X}_p, p = 1, n_c$  соответственно в виде:

$$\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p = \begin{pmatrix} \delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I & \delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II^T} \end{pmatrix}^T, \quad p=1, n_c, \quad (1.44)$$

$$\Delta\bar{\mathbf{x}}_p = \begin{pmatrix} \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I & \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II^T} \end{pmatrix}^T, \quad p=1, n_c, \quad (1.45)$$

где  $\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I$ ,  $\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I$ ,  $p=1, n_c$  - первые элементы векторов  $\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p$ ,  $p=1, n_c$  и  $\Delta\bar{\mathbf{x}}_p$ ,  $p=1, n_c$  соответственно;  $\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}$ ,  $\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}$ ,  $p=1, n_c$  - вектора остальных элементов векторов  $\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p$ ,  $p=1, n_c$  и  $\Delta\bar{\mathbf{x}}_p$ ,  $p=1, n_c$  соответственно. Соответственно представим матрицу  $\Delta\bar{\mathbf{A}}_p$ ,  $p=1, n_c$  в блочном виде:

$$\Delta\bar{\mathbf{A}}_p = \begin{pmatrix} \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^I & \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{I-II} \\ \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II-I} & \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} \end{pmatrix}, \quad p=1, n_c. \quad (1.46)$$

Отсюда, согласно (1.43) – (1.46) имеем:

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I}{dt} \\ \frac{\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^I & \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{I-II} \\ \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II-I} & \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I \\ \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II} \end{pmatrix}, \quad p=1, n_c. \quad (1.47)$$

Как было показано в [15], блочные составляющие (1.46) связаны с описанными выше обратимыми и необратимыми составляющими в виде:

$$\Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{I-II} = \boldsymbol{\alpha}_p^{I-II} \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II}, \quad \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II-I} = \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} \boldsymbol{\beta}_p^{II-I}, \quad \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^I = \Delta\Lambda_p^I + \bar{\boldsymbol{\alpha}}_p^{I-II} \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} \bar{\boldsymbol{\alpha}}_p^{I-II^T}, \quad p=1, n_c, \quad (1.48)$$

$$\boldsymbol{\alpha}_p^{I-II} \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} + \boldsymbol{\beta}_p^{II-I^T} \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II^T} = \bar{\boldsymbol{\alpha}}_p^{I-II} (\Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} + \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II^T}), \quad p=1, n_c, \quad (1.49)$$

где  $\boldsymbol{\alpha}_p^{I-II}$ ,  $p=1, n_c$  - коэффициенты увлечения потока  $\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I/dt$ ,  $p=1, n_c$  потоками  $\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}/dt$ ,  $p=1, n_c$  (обратимые составляющие КМ);  $\boldsymbol{\beta}_p^{II-I^T}$ ,  $p=1, n_c$  - коэффициенты эквивалентности ТС  $\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I$ ,  $p=1, n_c$  ТС  $\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}$ ,  $p=1, n_c$  (обратимые составляющие КМ);  $\Delta\Lambda_p^I$ ,  $p=1, n_c$  - необратимая составляющая КМ,  $\Delta\Lambda_p^I > 0$ ,  $p=1, n_c$ . Согласно (1.47) – (1.49) имеем [9, 15]:

$$\frac{\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I}{dt} = \left( \Delta\Lambda_p^I + (\boldsymbol{\alpha}_p^{I-II} - \bar{\boldsymbol{\alpha}}_p^{I-II}) \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} (\boldsymbol{\alpha}_p^{I-II^T} - \bar{\boldsymbol{\alpha}}_p^{I-II^T}) \right) \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I + \boldsymbol{\alpha}_p^{I-II} \frac{\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}}{dt}, \quad p=1, n_c, \quad (1.50)$$

$$\frac{\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}}{dt} = \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} (\boldsymbol{\beta}_p^{II-I} \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I + \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}), \quad p=1, n_c. \quad (1.51)$$

Из полученных уравнений (1.50) и (1.51) виден описанный выше смысл обратимых и необратимых составляющих КМ [15]. Введя суммарные ТС  $\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{\circ II}$  в соответствие с [15]:

$$\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{\circ II} = \boldsymbol{\beta}_p^{II-I} \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^I + \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}, \quad (1.52)$$

имеем в силу (1.51) [9, 15]:

$$\frac{\delta\Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{II}}{dt} = \Delta\bar{\mathbf{A}}_p^{II} \Delta\bar{\mathbf{x}}_p^{\circ II}, \quad p=1, n_c. \quad (1.53)$$



Как видно из (1.46), матрица  $\Delta\bar{A}_p''$ ,  $p=1, n_c$  в силу положительной определенности КМ  $\Delta\bar{A}_p$ ,  $p=1, n_c$  также положительно определена. Отсюда, если размерность матрицы  $\Delta\bar{A}_p''$ ,  $p=1, n_c$  равна 1, то  $\Delta\bar{A}_p'' > 0$ ,  $p=1, n_c$  в силу ее положительной определенности является необратимой составляющей КМ  $\Delta\bar{A}_p$ ,  $p=1, n_c$  (видно из (1.53)). В противном случае в силу (1.53), используя описанные выше рассуждения, раскладываем матрицу  $\Delta\bar{A}_p''$ ,  $p=1, n_c$  на блоки (1.46), и для этих блоков также выполняются, как видно из приведенных рассуждений, условия (1.48) и (1.49). Т.е. в соответствие с условиями (1.48) и (1.49) матрица  $\Delta\bar{A}_p''$ ,  $p=1, n_c$  раскладывается на обратимые и необратимые составляющие. Таким рекурсивным образом КМ  $\Delta\bar{A}_p$ ,  $p=1, n_c$  представляется в виде обратимых и необратимых составляющих. [15]

Как видно из (1.48) и (1.49) положительность необратимой составляющей  $\Delta\Lambda_p^I$ ,  $p=1, n_c$  ( $\Delta\Lambda_p^I > 0$ ,  $p=1, n_c$ ), а также положительная определенность матрицы  $\Delta\bar{A}_p''$ ,  $p=1, n_c$  являются необходимым и достаточным условием положительной определенности КМ  $\Delta\bar{A}_p$ ,  $p=1, n_c$  [15].

#### **1.2.16.4. Общность потенциально-потокowych уравнений**

В работе [15] был проведен обзор математических моделей ФХП различной физико-химической природы, в том числе и приведенных в [8, 10, 14, 15, 20, 26 – 29]. Общим этих моделей является то, что в них входят как величины, непосредственно определяющие ПВЗ, так и величины, определяемые кинетическими свойствами этих ФХС [8, 10, 14, 15, 20, 26 – 29]. Ко всем этим моделям могут быть сведены потенциально-потокowych уравнения. Потенциально-потокowych метод, таким образом, вбирает в себя существующие математические модели различных ФХП, позволяя тем самым их корректно усовершенствовать (чтобы усовершенствованные математические модели не противоречили началам термодинамики). Для этого необходимо корректно задавать функции состояния (ФС) для ПВЗ (удовлетворяющие условиям полного дифференциала (1.26) – (1.29)) и необратимые составляющие КМ (удовлетворяющие условиям положительности). [15]

Аналогично потенциально-потокowych уравнения вбирают в себя или эквивалентны другим методам неравновесной термодинамики [1, 3 – 5, 7, 9, 15, 17, 30].

Такая общность потенциально-потокowych уравнений дает возможность описывать ФХП различной физико-химической природы с единых позиций, что дает более мощный инструмент анализа сложных ФХС.

### ***1.2.17. Границы применимости формализма***

Сформированные начала термодинамики и кинетическая теорема неравновесной термодинамики дают возможность полностью описать динамику ФХС, если известны их ПВЗ и КМ их простых подсистем, а также начальное состояние исследуемой ФХС [5, 15]. Однако описанная аксиоматика справедлива для термодинамических систем [2, 5, 6, 15].

Термодинамическими системами называются макроскопические системы, удовлетворяющие условиям [2, 5, 6, 15]:

1. системы, состоящие из большого числа частиц, беспорядочно взаимодействующих между собой, и имеющие ограниченные размеры;
2. системы, для которых выполняются нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики;
3. для систем справедлива кинетическая теорема неравновесной термодинамики.

Благодаря беспорядочному взаимодействию микрочастиц замкнутая система (система, находящаяся при фиксированных внешних условиях [6]) стремится в состояние термодинамического равновесия. Т.е. для этих систем выполняется нулевое начало термодинамики. Первое начало термодинамики является следствием закона сохранения энергии и применимости к системам из большого числа беспорядочно взаимодействующих между собой микрочастиц понятия работы (формы передачи энергии путем упорядоченного движения) и теплоты (формы передачи энергии путем хаотического взаимодействия микрочастиц). Второе начало термодинамики является также следствием хаотического взаимодействия микрочастиц, благодаря чему система переходит в наиболее вероятное состояние. Третье начало термодинамики вытекает из квантовой механики системы микрочастиц. [2, 5 – 7, 14, 15]

Различные микрочастицы, составляющие систему, и их взаимодействие имеют свои свойства. Причем, эти свойства не только определяют направление протекания макроскопических физико-химических процессов, но и детали их протекания. Именно это и обуславливает кинетическую теорему неравновесной термодинамики. [2, 5 – 7, 14, 15]

Беспорядочным характером взаимодействия микрочастиц обусловлены флуктуации в макроскопической системе [2, 5 – 7, 14, 15].

Беспорядочный характер взаимодействия микрочастиц не позволяет экстраполировать нулевое и второе начала термодинамики на системы, имеющие размеры, соизмеримые со Вселенной, и на промежутки времени, соизмеримые со временем жизни Вселенной, т.к. эти начала являются среднестатистическими, и для больших макросистем и больших промежутков времени вероятность

их нарушения велика. Именно этим и объясняется парадокс тепловой смерти Вселенной. [2, 5 – 7, 14, 15]

### **§1.3. Формализм современной неравновесной термодинамики**

Как отмечалось в предыдущем параграфе, современная неравновесная термодинамика подразделяется на классическую и рациональную неравновесную термодинамику. Рациональная неравновесная термодинамика является обобщением классической неравновесной термодинамики.

В настоящем параграфе будет приведен формализм современной неравновесной термодинамики в рамках рациональной термодинамики, а из него будет получен формализм, удобный для практического применения (также полученный в рамках рациональной термодинамики). Также здесь приводится формализм задания ФС для СВП (применимый как в случае классической, так и в случае рациональной неравновесной термодинамики).

#### ***1.3.1. Допущения, используемые для анализа и моделирования физико-химических систем (в сосредоточенных параметрах)***

Расчет характеристик заданной пользователем ФХС и ФХП, моделирование динамики этих процессов, а также определение из эксперимента свойств веществ и процессов в ней осуществляется в рамках следующих допущений [21] (метод конечных объемов [31]):

- уравнения ФХП формируются в сосредоточенных параметрах для конечных объемов;
- контакт между фазами идеальный.

#### ***1.3.2. Формализм синтеза системы уравнений физико-химических процессов потенциально-потокowym методом***

Согласно результатам, полученным в работах [5, 15], имеем в рамках приведенных выше допущений следующий алгоритм формирования системы уравнений ФХП произвольной заданной ФХС (рисунок 1) потенциально-потокowym методом [15, 21]:

1. Исходя из структуры произвольной заданной ФХС, составляем список ФХП в этой системе.
2. Задаем:
  - координаты состояния системы ( $U_i$ ,  $i=1, m_U$  - внутренние энергии отдельных энергетических степеней свободы;  $z_k$ ,  $k=1, m_z$  - прочие

координаты состояния, изменение которых связано с совершением работы в этой системе);

— перенесенные теплоты  $Q_{i,j}^{(nep)}$ ,  $j=i+1, m_U$ ,  $i=1, m_U-1$ ;

— прочие координаты процессов  $\Delta z_k$ ,  $k=1, m_{\Delta z}$ ;

— температуру  $T^*$ , относительно которой определяем термодинамические силы, движущие ФХП в рассматриваемой ФХС.

3. Определяем доли образовавшихся в результате протекания ФХП некомпенсированных теплот  $Q_k^{(нек)}$ ,  $k=1, m_{\Delta z}$ , полученных энергетическими степенями свободы,  $\beta_{i,k} > 0$ ,  $i=1, m_U$ ,  $k=1, m_{\Delta z}$ . Причем:

$$\sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,k} = 1, \quad k=1, m_{\Delta z}.$$

4. Определяем коэффициенты матрицы баланса  $\alpha_{j,k}$ ,  $j=1, m_z$ ,  $k=1, m_{\Delta z}$ .

5. Определяем потенциалы взаимодействия:

— потенциалы взаимодействия  $Z_{i,k}$ ,  $i=1, m_U$ ,  $k=1, m_z$ , соответствующих  $i$ -м энергетическим степеням свободы  $U_i$ ,  $i=1, m_U$  и координатам состояния  $z_k$ ,  $k=1, m_z$ , изменение которых связано с совершением работы;

— потенциалы взаимодействия  $Z_{i,k}^\circ$ ,  $i=m_U+1, m'_U$ ,  $k=1, m_z$ , соответствующих  $i$ -м энергиям взаимодействия  $\Phi_i$ ,  $i=m_U+1, m'_U$  и координатам состояния  $z_k$ ,  $k=1, m_z$ , изменение которых связано с совершением работы;

— неравновесные температуры  $T_i$ ,  $i=1, m_U$ , соответствующих  $i$ -м энергетическим степеням свободы  $U_i$ ,  $i=1, m_U$ .

Проверяем условия корректности (условия полного дифференциала энтропии (нелинейной) и энергий  $\Phi_i$ ,  $i=m_U+1, m'_U$ ) для этих потенциалов взаимодействия:

$$\left( \frac{\partial}{\partial U_j} \frac{1}{T_i} \right)_z = \left( \frac{\partial}{\partial U_i} \frac{1}{T_j} \right)_z, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1;$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial z_k} \frac{1}{T_i} \right)_U = \left( \frac{\partial}{\partial U_i} \left( \sum_{j=1}^{m_U} \frac{Z_{j,k}}{T_j} \right) \right)_z, \quad i=1, m_U, \quad k=1, m_z;$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial z_q} \left( \sum_{j=1}^{m_U} \frac{Z_{j,k}}{T_j} \right) \right)_U = \left( \frac{\partial}{\partial z_k} \left( \sum_{j=1}^{m_U} \frac{Z_{j,q}}{T_j} \right) \right)_U, \quad q=k+1, m_z, \quad k=1, m_z;$$

$$\frac{\partial Z_{i,k}^{\circ}}{\partial z_q} = \frac{\partial Z_{i,q}^{\circ}}{\partial z_k}, \quad q = k+1, m_z, \quad k = 1, m_z, \quad i = m_U + 1, m'_U.$$

6. Определяем коэффициенты матрицы баланса простых подсистем (совокупностей параллельных стадий отдельных процессов, сопряженных между собой и не сопряженных с другими такими стадиями):  $\gamma_{j,k,p}$ ,  $j = 1, m_z$ ,  $k = 1, \bar{m}_{\Delta z, p}$ ,  $p = 1, n_c$ , где  $\bar{m}_{\Delta z, p}$  - число ФХП в  $p$ -й простой подсистеме;  $n_c$  - число простых подсистем.

7. Определяем коэффициенты положительно определенных кинетических матриц простых подсистем:

— главные коэффициенты переноса теплоты в простой подсистеме:

$$\Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Op,i,j}, \quad j = i+1, m_U, \quad g = l+1, m_U, \quad i, l = 1, m_U - 1, \quad p = 1, n_c;$$

— перекрестные коэффициенты переноса теплоты в простой подсистеме:

$$\Delta \bar{A}_{Qp,i,j}^{\Delta zk}, \quad j = i+1, m_U, \quad i = 1, m_U - 1, \quad k = 1, \bar{m}_{\Delta z, p}, \quad p = 1, n_c;$$

— перекрестные коэффициенты остальных процессов в простой подсистеме:

$$\Delta \bar{A}_{\Delta zp,r}^{Ql,g}, \quad g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1, \quad r = 1, \bar{m}_{\Delta z, p}, \quad p = 1, n_c;$$

— главные коэффициенты остальных процессов в простой подсистеме:

$$\Delta \bar{A}_{\Delta zk}^{\Delta zp,r}, \quad k, r = 1, \bar{m}_{\Delta z, p}, \quad p = 1, n_c.$$

Эти коэффициенты должны удовлетворять условию положительной определенности.

8. Определяем внешние потоки теплоты  $\delta Q_i^{(e)}/dt$ ,  $i = 1, m_U$  и прочих координат состояния  $d^{(e)}z_k/dt$ ,  $k = 1, m_z$ , изменение которых связано с совершением работы.

9. Определяем случайные величины:

— случайные составляющие внешних потоков теплоты  $(\delta Q_i^{(e)}/dt)_{cl}$ ,

$i = 1, m_U$  и потоков прочих координат состояния (изменение которых связано с совершением работы) в систему  $(d^{(e)}z_k/dt)_{cl}$ ,  $k = 1, m_z$ ;

— случайные термодинамические силы, движущие процессы переноса

теплоты в ФХС  $\Delta X_{Qi,j}^{(cl)}$ ,  $j = i+1, m_U$ ,  $i = 1, m_U - 1$ , а также движущие прочие ФХП в этой системе  $\Delta X_{\Delta zk}^{(cl)}$ ,  $k = 1, m_{\Delta z}$ .

10. Определяем термодинамические силы, движущие процессы переноса теплоты в ФХС  $\Delta X_{Qi,j}$ ,  $j = i+1, m_U$ ,  $i = 1, m_U - 1$ , в соответствие с:

$$\Delta X_{Qi,j} = \frac{T^*}{T_i} - \frac{T^*}{T_j}, \quad j = i+1, m_U, \quad i = 1, m_U - 1;$$

а также термодинамические силы, движущие прочие ФХП в этой системе  $\Delta X_{\Delta z k}$ ,  $k=1, m_{\Delta z}$  в соответствии с:

$$\Delta X_{\Delta z k} = \left( \sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,k} \frac{T^*}{T_i} \right) \sum_{j=1}^{m_{\Delta z}} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_{\Delta z}} Z_{l,j}^{\circ} \right) \alpha_{j,k}, \quad k=1, m_{\Delta z}.$$

11. Определяем термодинамические силы в простых подсистемах  $\Delta \bar{X}_{Qi,j,p}$ ,  $j=i+1, m_U$ ,  $i=1, m_U-1$ ,  $p=1, n_c$ , движущие перенос теплоты:

$$\Delta \bar{X}_{Qi,j,p} = \Delta X_{Qi,j}, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1, \quad p=1, n_c,$$

а также термодинамические силы  $\Delta \bar{X}_{\Delta z k, p}$ ,  $k=1, \bar{m}_{\Delta z, p}$ ,  $p=1, n_c$ , движущие прочие процессы:

$$\Delta \bar{X}_{\Delta z k, p} = \sum_{j=1}^{m_{\Delta z}} \gamma_{j,k,p} \Delta X_{\Delta z j}, \quad k=1, \bar{m}_{\Delta z, p}, \quad p=1, n_c.$$

12. Определяем случайные термодинамические силы в простых подсистемах  $\Delta \bar{X}_{Qi,j,p}^{(cl)}$ ,  $j=i+1, m_U$ ,  $i=1, m_U-1$ ,  $p=1, n_c$ , движущие перенос теплоты:

$$\Delta \bar{X}_{Qi,j,p}^{(cl)} = \Delta X_{Qi,j}^{(cl)}, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1, \quad p=1, n_c,$$

а также случайные термодинамические силы  $\Delta \bar{X}_{\Delta z k, p}^{(cl)}$ ,  $k=1, \bar{m}_{\Delta z, p}$ ,  $p=1, n_c$ , движущие прочие процессы:

$$\Delta \bar{X}_{\Delta z k, p}^{(cl)} = \sum_{j=1}^{m_{\Delta z}} \gamma_{j,k,p} X_{\Delta z j}^{(cl)}, \quad k=1, \bar{m}_{\Delta z, p}, \quad p=1, n_c.$$

13. Определяем положительно определенную кинетическую матрицу всей системы:

— главные коэффициенты переноса теплоты в системе  $\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j}$ ,  $j=i+1, m_U$ ,  $g=l+1, m_U$ ,  $i, l=1, m_U-1$ :

$$\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j} = \sum_{p=1}^{n_c} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qp,i,j}, \quad j=i+1, m_U, \quad g=l+1, m_U, \quad i, l=1, m_U-1;$$

— перекрестные коэффициенты переноса теплоты в системе  $\Delta A_{Qi,j}^{\Delta z k}$ ,  $j=i+1, m_U$ ,  $i=1, m_U-1$ ,  $k=1, m_{\Delta z}$ :

$$\Delta A_{Qi,j}^{\Delta z k} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{r=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \Delta \bar{A}_{Qp,i,j}^{\Delta z r} \gamma_{k,r,p}, \quad j=i+1, m_U, \quad i=1, m_U-1, \quad k=1, m_{\Delta z};$$

— перекрестные коэффициенты остальных процессов в системе  $\Delta A_{\Delta z r}^{Ql,g}$ ,  $g=l+1, m_U$ ,  $l=1, m_U-1$ ,  $r=1, m_{\Delta z}$ :

$$\Delta A_{\Delta z r}^{Ql,g} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \gamma_{r,k,p} \Delta \bar{A}_{\Delta z p,k}^{Ql,g}, \quad g=l+1, m_U, \quad l=1, m_U-1, \quad r=1, m_{\Delta z};$$

— главные коэффициенты остальных процессов в системе  $\Delta A_{\Delta z k}^{\Delta z r}$ ,  
 $k, r = 1, m_{\Delta z}$ :

$$\Delta A_{\Delta z k}^{\Delta z r} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{g=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \sum_{q=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \gamma_{k, g, p} \Delta \bar{A}_{\Delta z g}^{\Delta z p, q} \gamma_{r, q, p}, \quad k, r = 1, m_{\Delta z}.$$

14. Определяем скорости протекания ФХП в ФХС:

$$\frac{\delta Q_{l, g}^{(nep)}}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta A_{Ql, g}^{Ql, j} (\Delta X_{Ql, j} + \Delta X_{Ql, j}^{(cl)}) + \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \Delta A_{Ql, g}^{\Delta z k} (\Delta X_{\Delta z k} + \Delta X_{\Delta z k}^{(cl)}), \quad g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1;$$

$$\frac{\delta \Delta z_r}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta A_{\Delta z r}^{Ql, j} (\Delta X_{Ql, j} + \Delta X_{Ql, j}^{(cl)}) + \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \Delta A_{\Delta z r}^{\Delta z k} (\Delta X_{\Delta z k} + \Delta X_{\Delta z k}^{(cl)}), \quad r = 1, m_{\Delta z}.$$

15. Определяем скорости протекания ФХП в простых подсистемах:

$$\frac{\delta \bar{Q}_{l, g, p}^{(nep)}}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{Ql, g}^{Ql, j} (\Delta \bar{X}_{Ql, j, p} + \Delta \bar{X}_{Ql, j, p}^{(cl)}) + \sum_{k=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \Delta \bar{A}_{Ql, g}^{\Delta z k} (\Delta \bar{X}_{\Delta z k, p} + \Delta \bar{X}_{\Delta z k, p}^{(cl)}),$$

$$g = l+1, m_U, \quad l = 1, m_U - 1, \quad p = 1, n_c;$$

$$\frac{\delta \Delta \bar{z}_{r, p}}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{\Delta z r}^{Ql, j} (\Delta \bar{X}_{Ql, j, p} + \Delta \bar{X}_{Ql, j, p}^{(cl)}) + \sum_{k=1}^{\bar{m}_{\Delta z, p}} \Delta \bar{A}_{\Delta z r}^{\Delta z k} (\Delta \bar{X}_{\Delta z k, p} + \Delta \bar{X}_{\Delta z k, p}^{(cl)}), \quad r = 1, m_{\Delta z}, \quad p = 1, n_c,$$

где  $\bar{Q}_{l, g, p}^{(nep)}$ ,  $g = l+1, m_U$ ,  $l = 1, m_U - 1$ ,  $p = 1, n_c$  - переданные теплоты, а  $\Delta \bar{z}_{r, p}$ ,  $r = 1, m_{\Delta z}$ ,  $p = 1, n_c$  - прочие координаты процессов в простых подсистемах.

16. Определяем мощности выделения некомпенсированной теплоты

$$\delta Q_k^{(нек)} / dt, \quad k = 1, m_{\Delta z}:$$

$$\frac{\delta Q_k^{(нек)}}{dt} = \left( \sum_{j=1}^{m_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l, j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l, j}^{\circ} \right) \alpha_{j, k} \right) \frac{\delta \Delta z_k}{dt}, \quad k = 1, m_{\Delta z}.$$

17. Определяем скорости  $\delta Q_i / dt$ ,  $i = 1, m_U$  сообщения соответствующих

теплот  $Q_i$ ,  $i = 1, m_U$  к энергетическим степеням свободы:

$$\frac{\delta Q_i}{dt} = \sum_{j=i+1}^{m_U} \frac{\delta Q_{i, j}^{(nep)}}{dt} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\delta Q_{i, j}^{(nep)}}{dt} + \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \beta_{i, k} \frac{\delta Q_k^{(нек)}}{dt} + \frac{\delta Q_i^{(e)}}{dt} + \left( \frac{\delta Q_i^{(e)}}{dt} \right)_{cl}, \quad i = 1, m_U.$$

18. Определяем скорости изменения координат состояния:

$$\frac{dz_k}{dt} = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \alpha_{k, r} \frac{\delta \Delta z_r}{dt} + \frac{d^{(e)} z_k}{dt} + \left( \frac{d^{(e)} z_k}{dt} \right)_{cl}, \quad k = 1, m_z, \quad \frac{dU_i}{dt} = \frac{\delta Q_i}{dt} - \sum_{k=1}^{m_z} Z_{i, k} \frac{dz_k}{dt}, \quad i = 1, m_U.$$

В допущениях указывается, что приведенный формализм работает для систем с сосредоточенными параметрами. В случае же систем с распределенными параметрами мы систему представляем, как совокупность элементов среды и записываем приведенный формализм для этой совокупности элементов

среды [3 – 5, 15]. Затем переходим к интегро-дифференциальным уравнениям в частных производных [3 – 5, 15].

### ***1.3.3. Задание функций состояния для свойств веществ и процессов***

Для получения численного решения системы уравнений, полученной согласно приведенному формализму, необходимо задать ФС для [15, 21]:

- потенциалов взаимодействия;
- долей некомпенсированной теплоты;
- переменных коэффициентов матриц баланса;
- кинетических матриц простых подсистем.

Как отмечалось выше, ФС для ПВЗ должны удовлетворять условиям полного дифференциала (1.26) – (1.29), для долей некомпенсированной теплоты – условиям нормировки, а КМ должны быть положительно-определенными, что эквивалентно строгой положительности ее необратимых составляющих.

Поэтому, выполняя построение КМ простых подсистем, необходимо задать ФС (в виде функциональных разложений (ФР) [32]) для обратимых и необратимых составляющих этих матриц, а затем с использованием (1.48), (1.49) строить соответствующую ФС для КМ. ФС (задаваемая в виде ФР) для обратимых составляющих КМ простых подсистем рассматриваемой ФХС задается также и из физического смысла этих соответствующих обратимых составляющих КМ простых подсистем.

Аналогично и при построении ФС для прочих СВП задаем сначала ФС для независимых составляющих этих ПВЗ, а затем из ограничений на эти СВП строим уже полностью эти СВП.

Функции состояния для независимых составляющих в общем случае задаются на основе ФР [32]. Эти ФР являются по соответствующей теореме Вейерштрасса сходящимися к представляемой ФС [32, 33].

На основе вышеописанного подхода построения ФС для СВП разработаем формализмы построения этих ФС.

#### **1.3.3.1. Задание функциональных разложений для кинетических матриц простых подсистем**

Построение ФС для кинетических матриц простых подсистем выполним с использованием (1.48), (1.49) и ФР для обратимых и необратимых составляющих этих кинетических матриц (ФР для обратимых составляющих кинетических матриц простых подсистем вбирает в себя также физический смысл этих обратимых составляющих кинетических матриц простых подсистем [34]) в со-



ответствие с формализмом построения ФС для кинетических матриц простых подсистем, в соответствии с изложенным в [15, 34]:

1. Задаем представление кинетических матриц простых подсистем в блочном виде:

$$\Delta \bar{\mathbf{A}}_p = \begin{pmatrix} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^I & \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{I-II} \\ \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II-I} & \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} \end{pmatrix}, p = 1, n_c.$$

2. Если размерность блока  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}$  равна 1, то задаем функциональные разложения для  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}$  в виде:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} &= \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}) = \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II(0)}(\tilde{U}_1, \dots, \tilde{U}_{m_U}, \tilde{z}_1, \dots, \tilde{z}_{m_z}, \mathbf{p}) + \\ &+ \sum_{n_{U_1}=0}^{N_{U_1}^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}} \dots \sum_{n_{U_{m_U}}=0}^{N_{U_{m_U}}^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}} \sum_{n_{z_1}=0}^{N_{z_1}^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}} \dots \sum_{n_{z_{m_z}}=0}^{N_{z_{m_z}}^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}} c_{n_{U_1}, \dots, n_{U_{m_U}}, n_{z_1}, \dots, n_{z_{m_z}}}^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}} \left( \prod_{i=1}^{m_U} \frac{(\tilde{U}_i - \tilde{U}_i^{(0)})^{n_{U_i}}}{n_{U_i}!} \right) \left( \prod_{i=1}^{m_z} \frac{(\tilde{z}_i - \tilde{z}_i^{(0)})^{n_{z_i}}}{n_{z_i}!} \right), \\ \tilde{U}_i &= \tilde{U}_i^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{U}_i^{(0)} = \tilde{U}_i^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_U, \\ \tilde{z}_i &= \tilde{z}_i^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{z}_i^{(0)} = \tilde{z}_i^{\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_z, \\ p &= 1, n_c; \end{aligned}$$

причем коэффициенты  $\tilde{n}$  выбираем таким образом, чтобы

$$\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}) > 0, p = 1, n_c;$$

в противном случае выполняем построение функций состояния для блока  $\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}$  в соответствии с настоящим формализмом. Настоящий пункт выполняем для всех  $p = 1, n_c$ .

3. Задаем функциональное разложение для необратимой составляющей кинетических матриц простых подсистем в виде:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{A}_p^I &= \Delta \mathbf{A}_p^I(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}) = \Delta \mathbf{A}_p^{I(0)}(\tilde{U}_1, \dots, \tilde{U}_{m_U}, \tilde{z}_1, \dots, \tilde{z}_{m_z}, \mathbf{p}) + \\ &+ \sum_{n_{U_1}=0}^{N_{U_1}^{\Delta \mathbf{A}_p^I}} \dots \sum_{n_{U_{m_U}}=0}^{N_{U_{m_U}}^{\Delta \mathbf{A}_p^I}} \sum_{n_{z_1}=0}^{N_{z_1}^{\Delta \mathbf{A}_p^I}} \dots \sum_{n_{z_{m_z}}=0}^{N_{z_{m_z}}^{\Delta \mathbf{A}_p^I}} c_{n_{U_1}, \dots, n_{U_{m_U}}, n_{z_1}, \dots, n_{z_{m_z}}}^{\Delta \mathbf{A}_p^I} \left( \prod_{i=1}^{m_U} \frac{(\tilde{U}_i - \tilde{U}_i^{(0)})^{n_{U_i}}}{n_{U_i}!} \right) \left( \prod_{i=1}^{m_z} \frac{(\tilde{z}_i - \tilde{z}_i^{(0)})^{n_{z_i}}}{n_{z_i}!} \right), \\ \tilde{U}_i &= \tilde{U}_i^{\Delta \mathbf{A}_p^I}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{U}_i^{(0)} = \tilde{U}_i^{\Delta \mathbf{A}_p^I}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_U, \\ \tilde{z}_i &= \tilde{z}_i^{\Delta \mathbf{A}_p^I}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{z}_i^{(0)} = \tilde{z}_i^{\Delta \mathbf{A}_p^I}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_z, \\ p &= 1, n_c; \end{aligned}$$

причем коэффициенты  $\tilde{n}$  выбираем таким образом, чтобы

$$\Delta \mathbf{A}_p^I(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}) > 0, p = 1, n_c;$$

а также задаем функциональные разложения для обратимых составляющих этих кинетических матриц:

— для матрицы увлечения потоков:

$$\begin{aligned}\alpha_p^{I-II} &= \alpha_p^{I-II}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}) = \alpha_p^{I-II(0)}(\tilde{U}_1, \dots, \tilde{U}_{m_U}, \tilde{z}_1, \dots, \tilde{z}_{m_z}, \mathbf{p}) + \\ &+ \sum_{n_{U_1}=0}^{N_{U_1}^{I-II}} \dots \sum_{n_{U_{m_U}}=0}^{N_{U_{m_U}}^{I-II}} \sum_{n_{z_1}=0}^{N_{z_1}^{I-II}} \dots \sum_{n_{z_{m_z}}=0}^{N_{z_{m_z}}^{I-II}} \mathbf{c}_{n_{U_1}, \dots, n_{U_{m_U}}, n_{z_1}, \dots, n_{z_{m_z}}}^{\alpha_p^{I-II}} \left( \prod_{i=1}^{m_U} \frac{(\tilde{U}_i - \tilde{U}_i^{(0)})^{n_{U_i}}}{n_{U_i}!} \right) \left( \prod_{i=1}^{m_z} \frac{(\tilde{z}_i - \tilde{z}_i^{(0)})^{n_{z_i}}}{n_{z_i}!} \right), \\ \tilde{U}_i &= \tilde{U}_i^{\alpha_p^{I-II}}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{U}_i^{(0)} = \tilde{U}_i^{\alpha_p^{I-II}}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_U, \\ \tilde{z}_i &= \tilde{z}_i^{\alpha_p^{I-II}}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{z}_i^{(0)} = \tilde{z}_i^{\alpha_p^{I-II}}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_z, \\ p &= 1, n_c;\end{aligned}$$

— для матрицы эквивалентности термодинамических сил:

$$\begin{aligned}\beta_p^{II-I} &= \beta_p^{II-I}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}) = \beta_p^{II-I(0)}(\tilde{U}_1, \dots, \tilde{U}_{m_U}, \tilde{z}_1, \dots, \tilde{z}_{m_z}, \mathbf{p}) + \\ &+ \sum_{n_{U_1}=0}^{N_{U_1}^{II-I}} \dots \sum_{n_{U_{m_U}}=0}^{N_{U_{m_U}}^{II-I}} \sum_{n_{z_1}=0}^{N_{z_1}^{II-I}} \dots \sum_{n_{z_{m_z}}=0}^{N_{z_{m_z}}^{II-I}} \mathbf{c}_{n_{U_1}, \dots, n_{U_{m_U}}, n_{z_1}, \dots, n_{z_{m_z}}}^{\beta_p^{II-I}} \left( \prod_{i=1}^{m_U} \frac{(\tilde{U}_i - \tilde{U}_i^{(0)})^{n_{U_i}}}{n_{U_i}!} \right) \left( \prod_{i=1}^{m_z} \frac{(\tilde{z}_i - \tilde{z}_i^{(0)})^{n_{z_i}}}{n_{z_i}!} \right), \\ \tilde{U}_i &= \tilde{U}_i^{\beta_p^{II-I}}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{U}_i^{(0)} = \tilde{U}_i^{\beta_p^{II-I}}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_U, \\ \tilde{z}_i &= \tilde{z}_i^{\beta_p^{II-I}}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \tilde{z}_i^{(0)} = \tilde{z}_i^{\beta_p^{II-I}}(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), i = 1, m_z, \\ p &= 1, n_c.\end{aligned}$$

4. Определяем приведенную обратимую составляющую кинетических матриц простых подсистем:

$$\alpha_p^{I-II} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} + \beta_p^{II-I^T} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II^T} = \bar{\alpha}_p^{I-II} (\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} + \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II^T}), \quad p = 1, n_c.$$

5. Определяем кинетические матрицы простых подсистем:

$$\Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{I-II} = \alpha_p^{I-II} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II}, \quad \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II-I} = \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} \beta_p^{II-I}, \quad \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^I = \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^I + \bar{\alpha}_p^{I-II} \Delta \bar{\mathbf{A}}_p^{II} \bar{\alpha}_p^{I-II^T}, \quad p = 1, n_c.$$

Здесь  $\mathbf{p}$  - индивидуальные параметры ФХС. Как видно из приведенного формализма построения ФР для ФС кинетических матриц простых подсистем, эти полученные ФР будут корректными [15, 34].

### 1.3.3.2. Задание функциональных разложений для прочих свойств веществ и процессов

Функциональные разложения для прочих СВП (кроме описанных выше функциональных разложений для коэффициентов кинетических матриц) необходимо задавать таким образом, чтобы выполнялись соответствующие ограничения на эти СВП [15, 34]. С этой целью задаются ФР для независимых составляющих этих СВП (или независимых СВП), а затем, исходя из этих ограничений (для соответствующих СВП) строятся уже ФР этих СВП [34]. Таким ограничениями могут быть, например, условия полного дифференциала для потенциалов взаимодействия (из которых и определяются эти потенциалы взаимодействия), положительность для температур (в общем случае неравновесных), условия нормировки для долей некомпенсированных теплот (из которых и

определяются эти доли) [15, 34]. Независимые составляющие СВП задаются согласно [34]:

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{нез}}(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}) &= Z_{\text{нез}}^0(\tilde{U}_1, \dots, \tilde{U}_{m_U}, \tilde{z}_1, \dots, \tilde{z}_{m_z}, \mathbf{p}) + \\
 &+ \sum_{n_{U_1}=0}^{N_{U_1}} \dots \sum_{n_{U_{m_U}}=0}^{N_{U_{m_U}}} \sum_{n_{z_1}=0}^{N_{z_1}} \dots \sum_{n_{z_{m_z}}=0}^{N_{z_{m_z}}} \alpha_{n_{U_1}, \dots, n_{U_{m_U}}, n_{z_1}, \dots, n_{z_{m_z}}} \left( \prod_{i=1}^{m_U} \frac{(\tilde{U}_i - \tilde{U}_i^{(0)})^{n_{U_i}}}{n_{U_i}!} \right) \left( \prod_{i=1}^{m_z} \frac{(\tilde{z}_i - \tilde{z}_i^{(0)})^{n_{z_i}}}{n_{z_i}!} \right), \quad (1.54) \\
 \tilde{U}_i &= \tilde{U}_i(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \quad \tilde{U}_i^{(0)} = \tilde{U}_i(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), \quad i = 1, m_U, \\
 \tilde{z}_i &= \tilde{z}_i(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z}, \mathbf{p}), \quad \tilde{z}_i^{(0)} = \tilde{z}_i(U_1^{(0)}, \dots, U_{m_U}^{(0)}, z_1^{(0)}, \dots, z_{m_z}^{(0)}, \mathbf{p}), \quad i = 1, m_z.
 \end{aligned}$$

Выбор независимых составляющих СВП свой для каждой задачи [34].

## §1.4. Подведение итогов и заключение

В настоящем разделе была рассмотрена методология анализа и математического моделирования динамики реальных ФХП в ФХС различной физикой и химической природы методами современной неравновесной термодинамики. Этот подход является универсальным для макроскопических термодинамических систем различной физической и химической природы. В силу того, что этот подход не опирается на молекулярные модели системы, для получения в численном виде динамики ФХС необходимо получить из ЭД значения коэффициентов, входящих в ФР для СВП. В общем случае из имеющихся ЭД определяется несколько таких возможных значений этих коэффициентов [19].

Однако реальные ФХС сложные, в них протекает большое число ФХП. Отсюда синтез системы уравнений динамики этих ФХП превращается в громоздкую и рутинную работу. Отсюда становится актуальной проблема программной реализации формализма современной неравновесной термодинамики, описанного в 1.3.2 и в 1.3.3. Этим вопросам посвящен следующий раздел.

## **РАЗДЕЛ 2. ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ФОРМАЛИЗМА СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Как нетрудно видеть из описанного в 1.3.2 формализма современной неравновесной термодинамики, рассчитываемые характеристики определяются структурой конкретной ФХС [21]. Поэтому на вход этой программной реализации подается структура ФХП в этой ФХС, а также коэффициенты ФР СВП и внешних потоков в этой системе, а на выходе этой программной реализации получается динамика этой заданной ФХС [21].

### **§2.1. Подходы программной реализации формализма современной неравновесной термодинамики**

Как видно из предыдущего раздела, динамику КС определяет динамика ФХП в рассматриваемой ФХС. Динамику этих процессов определяют ТС, движущие эти процессы, а также кинетические свойства этой системы (шкалой которых является КМ). В свою очередь эти ТС определяются ПВЗ, также входящие в первое начало термодинамики. ПВЗ и КМ определяются КС системы. Отсюда произвольную систему целесообразно представить в виде ориентированного графа [35], узлами которого являются КС, ФХП, ТС, ПВЗ, ФС, а ребрами – описанное взаимодействие этих сущностей (видно из [21]). Рассматриваемая реализация формализма в виде графов представляет собой реализацию в виде системы типов данных (в объектно-ориентированном программировании – в виде классов) КС, ФХП, ТС, ПВЗ, ФС [21]. Взаимодействие этих сущностей (КС, ФХП, ТС, ПВЗ, ФС) – в виде ссылок на соответствующие переменные (КС, ФХП, ТС, ПВЗ, ФС) [21]. С этими типами данных работают алгоритмы, реализующие описанный в 1.3.2 формализм современной неравновесной термодинамики (в случае ООП некоторые пункты этого описанного формализма реализуются в виде методов соответствующих классов) [21]. Подробнее речь о реализации формализма современной неравновесной термодинамики в виде графов речь пойдет в следующем параграфе.

Частным случаем описанной реализации формализма современной неравновесной термодинамики в виде графов является блочная реализация (например, MatLab/Simulink [36], scilab/xcos [37], scicos [38], modelica [39]) формализма современной неравновесной термодинамики, также представляющая собой ориентированный граф, о которой речь пойдет через параграф.

Как нетрудно видеть из 1.3.2, формализм современной неравновесной термодинамики может быть также переписан в виде матричных операций (в

частности, реализованных в MatLab [36], scilab [37]), а расчет различных ФС может быть распараллелен. Применение матричных операций, а также возможность параллельного расчета ФС дает возможность использования векторизации [40] – горизонтально масштабируемого распараллеливания [40].

Из теории графов известно, что любой граф может быть представлен в виде матрицы [35]. Отсюда, как мы увидим далее, графовая и матричная реализации описанного в 1.3.2 формализма современной неравновесной термодинамики идентичны.

## **§2.2. Реализация формализма современной неравновесной термодинамики в виде графов**

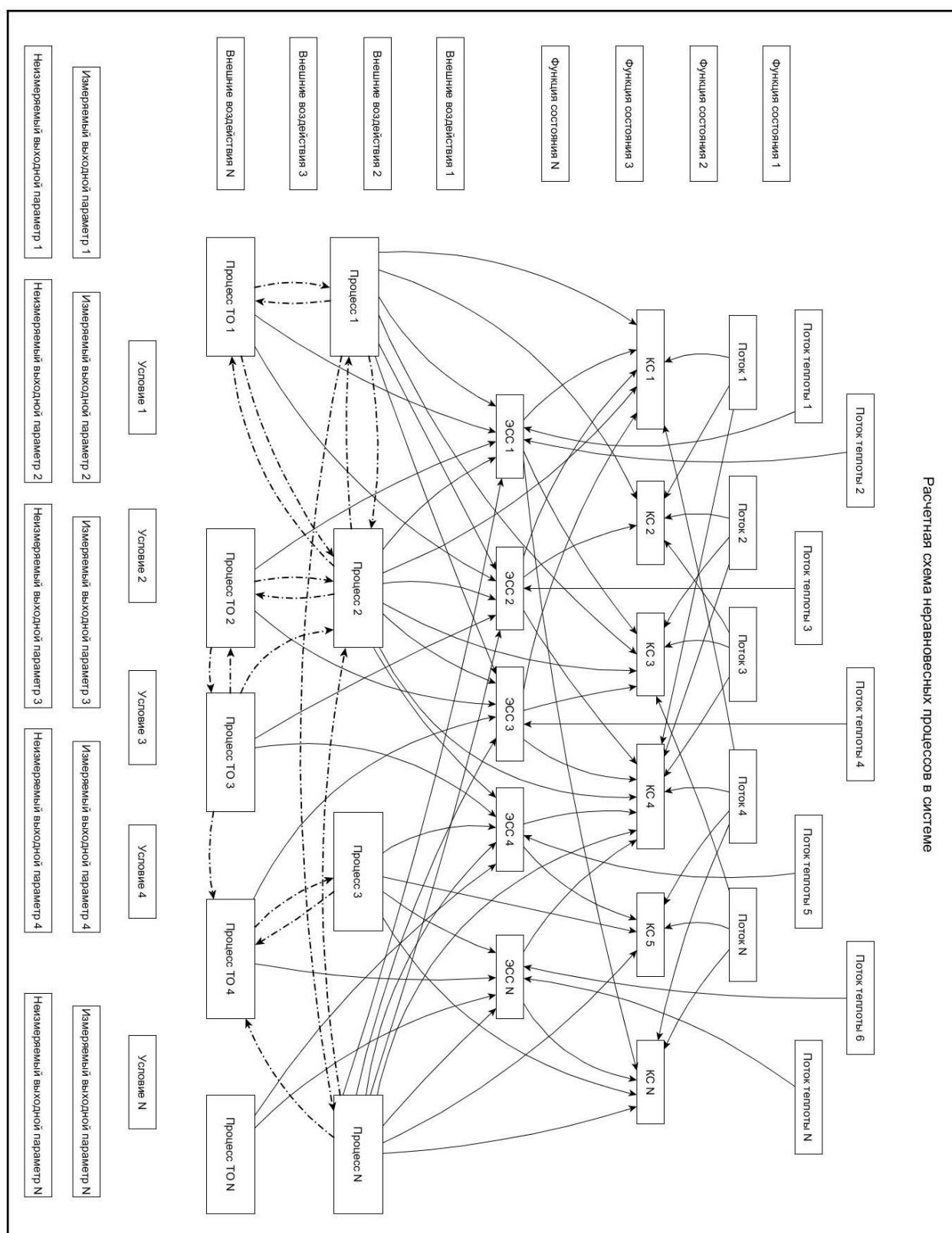
С точки зрения программирования структура произвольной ФХС представляет собой структурный тип данных ФХС (на языке программирования С (Си) это структура, на C++ - это класс), показанный на рисунке 2. Этот тип данных по сути дела и представляет собой описанный выше граф ФХС заданной структуры (видно из рисунка 2). [21]

### ***2.2.1. Структурные типы данных сущностей современной неравновесной термодинамики***

Структурные типы данных КС и ЭСС, входящие в структурный тип данных ФХС (рисунок 2), показаны на рисунке 3. Структурный тип данных ЭСС имеет массив ссылок на скорости изменения КС (рисунок 3б), входящих в структурный тип данных КС (рисунок 3а). Также для структурного типа данных ЭСС (рисунок 3б) определен алгоритм расчета скорости приращения ВЭ в соответствие с формализмом современной неравновесной термодинамики, изложенного в 1.3.2. [21]

Структурные типы данных процессов (кроме процессов теплообмена), показанные на рисунке 4в, входящие в структурный тип данных ФХС (рисунок 2), имеют массивы ссылок (рисунок 4в) на [21]:

- ТС перекрестных процессов (для каждой такой ссылки на ТС перекрестного ФХП приводится соответствующий перекрестный коэффициент КМ);
- скорости изменения сопряженных КС и суммарные ПВЗ, обусловленные энергетическим взаимодействием между подфазами, сопряженные этим КС;
- температуры и скорости сообщения теплоты каждой сопряженной ЭСС, а также на ПВЗ сопряженных ЭСС, сопряженных соответствующим сопряженным процессу КС (для каждой такой ЭСС приводятся соответствующие доли некомпенсированной теплоты этого ФХП).

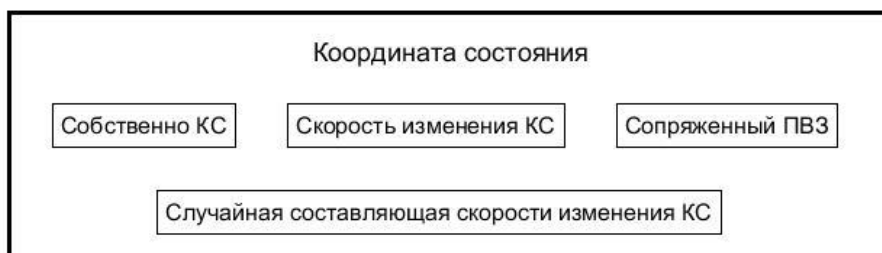


**Рисунок 2. Структурный тип данных произвольной физико-химической системы**

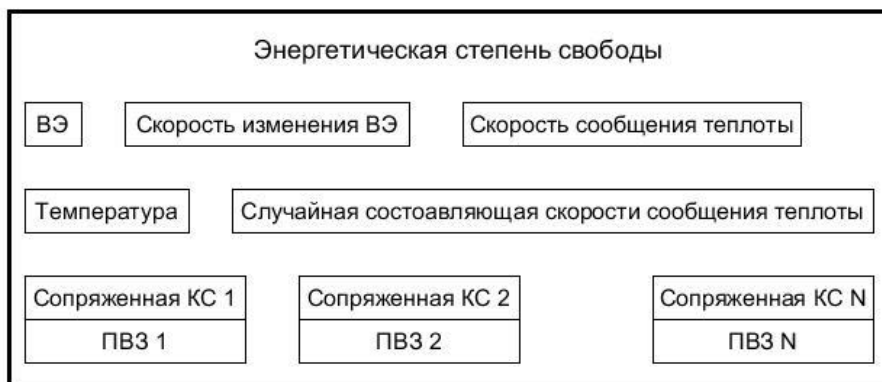
Для этого структурного типа данных процессов, показанных на рисунке 4в, определен алгоритм, рассчитывающий ТС этого процесса (п. 10 формализма современной неравновесной термодинамики, приведенного в 1.3.2), скорость

изменения КП этого ФХП (формализм современной неравновесной термодинамики), скорость выделения некомпенсированной теплоты (формализм современной неравновесной термодинамики, приведенного в 1.3.2), а также составляющие скоростей приращения сопряженных этому процессу КС (рисунок 4а) и скоростей сообщения теплот ЭСС (этот же формализм). Эти составляющие суммируем с соответствующими скоростями изменения КС и соответствующими скоростями сообщения теплот ЭСС. [21]

а)



б)



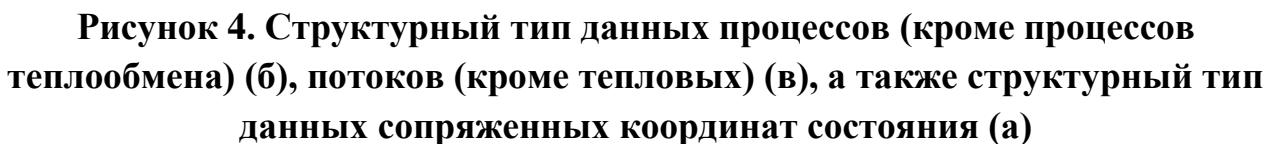
**Рисунок 3. Структурные типы данных КС (а) и ЭСС (б)**

В типе данных процессов ссылки на сопряженные процессу ПВЗ и КС входят в структурный тип данных сопряженных КС (рисунок 4а). Эти сопряженные КС (рисунок 4а) входят также в тип данных потоков (рисунок 4б). [21]

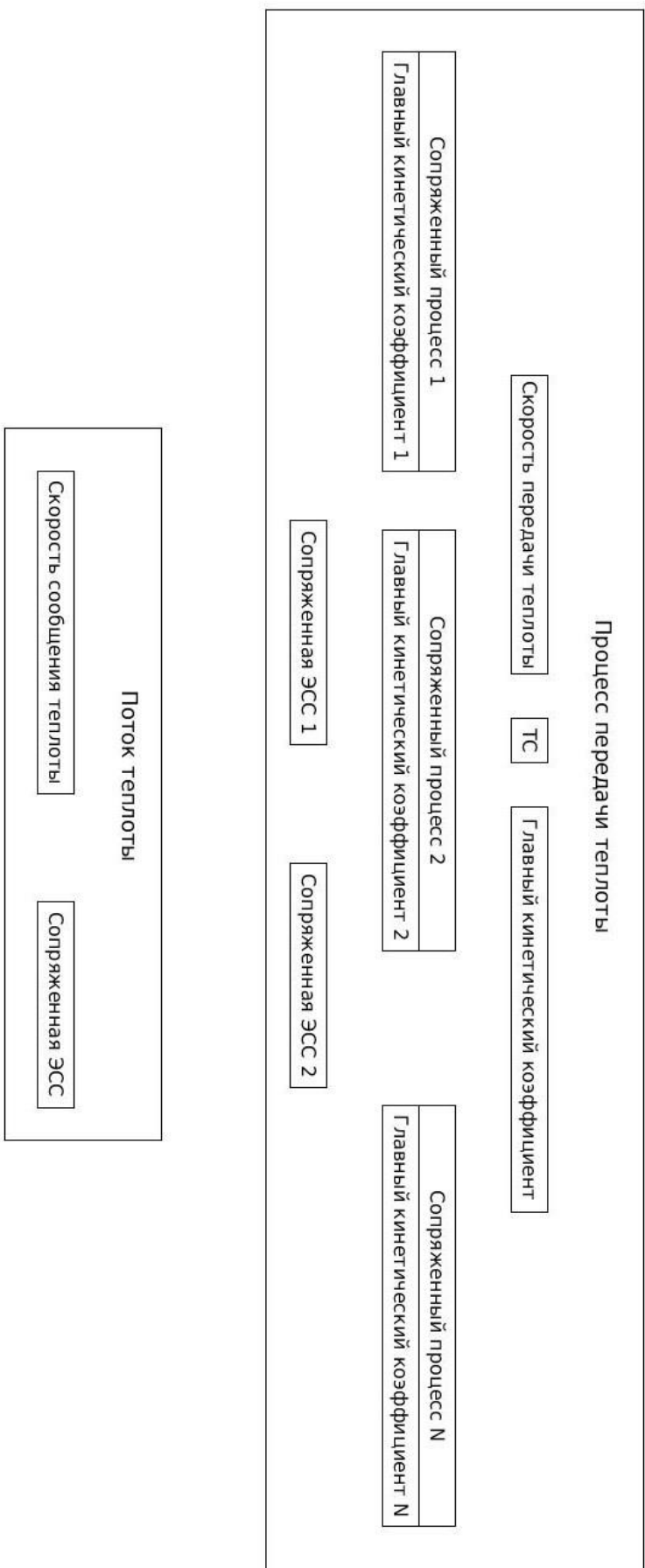
Для типа данных потоков (рисунок 4б) определен алгоритм расчета составляющей скорости изменения КС, а также составляющей скорости приращения теплоты, обусловленной этим потоком теплоты (формализм современной неравновесной термодинамики). Эти составляющие также соответственно суммируются со скоростями приращения КС и сообщения теплоты ЭСС. [21]

Структурные типы данных внешних потоков (кроме тепловых), входящие в структурный тип данных ФХС (рисунок 2), имеют массивы ссылок на сопряженные КС и ПВЗ, сопряженные этим КС, (рисунок 4б). Эти ссылки входят в структурный тип данных сопряженных КС (рисунок 4а). [21]

- температуры и скорости сообщения теплоты сопряженных ЭСС;
- ТС сопряженных процессов.







**Рисунок 5. Структурный тип данных процессов теплообмена и потоков теплоты**

Структурные типы данных потоков теплоты, входящие в структурный тип данных ФХС (рисунок 2), имеют ссылки на скорости сообщения теплоты сопряженных ЭСС и температуры этих ЭСС (рисунок 5). [21]

Для типов данных процессов теплообмена определены алгоритмы, которые рассчитывают ТС процессов теплообмена, скорости передачи теплоты, а также составляющие скорости передачи теплоты, вызванные этими процессами теплообмена (формализм современной неравновесной термодинамики). И также эти составляющие скорости сообщения суммируются (формализм современной неравновесной термодинамики). [21]

Структурные типы данных выходных параметров, ФС для СВП, функций для внешних потоков, входящие в структурный тип данных ФХС (рисунок 2), имеют константные ссылки на [21]:

- переменные аргументы (например, КС, в том числе и ВЭ ЭСС) этих функций;
- параметры системы.

Также в структурный тип данных функций состояния для СВП входит ссылка на величину (например, на ПВЗ, коэффициент КМ), рассчитываемую этой функцией; функций для внешних потоков – ссылки на внешние потоки. [21]

Для таких типов данных определены алгоритмы расчета по соответствующим функциям состояния [21].

Описанные выше ссылки на языках С и С++ (в частном случае) представляют собой указатели на соответствующие переменные [21].

### ***2.2.2. Алгоритмы для построения пользовательской структуры физико-химической системы***

Итак, для задания пользовательской ФХС необходимо [21]:

- 1) выделить память для массивов, входящих в структурный тип данных ФХС (алгоритм AllocSystem);
- 2) выделить память для каждой ЭСС, входящей в заданную пользователем ФХС (алгоритм AllocEnPow), и задать ссылки на сопряженные КС этой ЭСС (алгоритм SyntEnergyPower);
- 3) выделить память для процессов, кроме процессов теплообмена (алгоритм AllocProc), и задать связь со связанными КС (алгоритм SyntProcCoordSt), связанными ЭСС (алгоритм SyntProcEnPow), с сопряженными процессами (алгоритмы SyntProcCrProc, SyntProcCrHProc);
- 4) выделить память для процессов теплообмена и задать ссылки на связанные ЭСС (алгоритм AllocHProc) и память для процессов теплооб-

мена с окружающей средой (алгоритм AllocHProcOkr), задать ссылки на сопряженные процессы (алгоритмы SyntHProcCrProc, SyntHProcCrHProc);

- 5) выделить память для внешних потоков, кроме тепловых (алгоритм AllocStreams), и задать ссылки на связанные КС (алгоритм SyntStreamCoordSt);
- 6) задать ссылки на сопряженные ЭСС внешних потоков теплоты (алгоритм SyntHeatStream);
- 7) выделить память для измеряемых выходных параметров системы (алгоритм AllocMY) и задать ссылки на входные аргументы и параметры (алгоритмы SyntFuncArgMY и SyntFuncParMY);
- 8) выделить память для неизменяемых выходных параметров системы (алгоритм AllocY) и задать ссылки на входные аргументы и параметры (алгоритмы SyntFuncArgY и SyntFuncParY);
- 9) выделить память для ФС СВП (алгоритмы AllocPropT, AllocPropInterPot, AllocPropKinCf, AllocPropKinCfCr, AllocPropKinHCf, AllocPropKinHCfCr, AllocPropInPot, AllocPropBalProc, AllocPropBalStream, AllocPropBeta) и задать ссылки на аргументы и параметры этих ФС (алгоритмы SyntComFuncProp и SetArgFuncProp);
- 10) выделить память для динамических функций внешних потоков (алгоритмы AllocExActStream, AllocExActHStream) и задать ссылки на аргументы и параметры системы (алгоритмы SyntFuncExtAct и SetArgFuncExtAct).

Упомянутые алгоритмы в качестве входных значений принимают идентификаторы соответствующих типов данных, числа элементов массивов, а результатом их действия являются выделение памяти и установление описанных ссылок [21].

### ***2.2.3. Расчет заданной пользователем физико-химической системы***

Задав в соответствии с предыдущим пунктом пользовательскую ФХС, мы переходим к расчету ее текущих характеристик (ПВЗ, КМ, ТС, скоростей протекания ФХП, скоростей изменения КС, переменные значения коэффициентов баланса процессов, потоков и коэффициентов бета и т. д.) в соответствии с алгоритмом CountSystem. На вход этого алгоритма CountSystem подается ФХС с заданной в соответствии с предыдущим пунктом структурой, параметрами, ФС для СВП, динамическими функциями для потоков, условиями протекания ФХП и текущими значениями параметров состояния, а также константными значени-

ями коэффициентов баланса процессов и потоков и также константными значениями коэффициентов бета. Возвращает CountSystem в эту же систему с рассчитанными ПВЗ, КМ, ТС, матрицей баланса, коэффициентов бета, скоростями протекания ФХС, скоростями изменения КС и т. д. [21]

В алгоритме CountSystem выполняются пункты 3–5, 8, 10, 13, 14, 16–18 формализма современной неравновесной термодинамики, изложенного в 1.3.2. Простые подсистемы любой заданной ФХП в рассматриваемой реализации не учитываются, так как учет этих простых подсистем необходим для задания функций состояния КМ рассматриваемой ФХС. [21]

Описанные в приведенном алгоритме действия основываются на заданных ссылках в соответствии с изложенными в предыдущем пункте алгоритма-ми синтеза заданной пользователем ФХС. [21]

#### ***2.2.4. Альтернативные реализации формализма современной неравновесной термодинамики в виде графа***

В рассмотренной в настоящем параграфе графовой реализации формализма современной неравновесной термодинамики в типах данных ФХП и потоков даются ссылки на КС и ЭСС. По этим ссылкам и рассчитываются скорости изменения этих величин. Однако в альтернативной реализации формализма современной неравновесной термодинамики в виде графа вместо ссылок на КС и ЭСС в структурных типах данных ФХП и потоков даются ссылки на соответствующие экземпляры типов данных ФХП и потоков в структурных типах данных КС и ЭСС. И расчет и суммирование скоростей изменения КС и сообщения теплоты осуществляется в алгоритмах, определенных на типах данных КС и ЭСС.

Также в рассмотренной реализации формализма современной неравновесной термодинамики в виде графа ТС можно вынести в отдельный тип данных, а в структурный тип данных добавить ссылки на эти ТС.

### **§2.3. Блочные схемы физико-химических процессов**

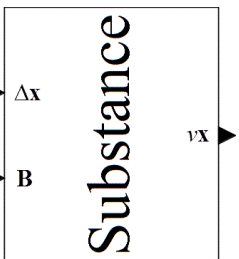
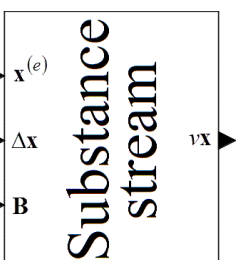
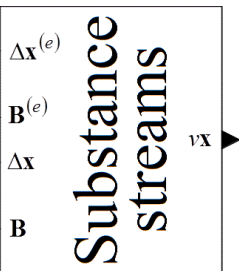
Частным случаем реализации описанного в 1.3.2 формализма современной неравновесной термодинамики в виде графа (описанной в предыдущем параграфе) является реализация этого формализма в виде блок-диаграммы (наподобие MatLab/Simulink [36], Scilab/Xcos [37], Scicos [38], Modelica [39], и т.д.). Использование такой реализации в научных исследованиях позволяет автоматизировать синтез системы уравнений ФХП, а также, как будет видно далее, использовать методы распараллеливания.

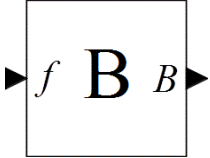
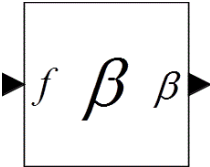
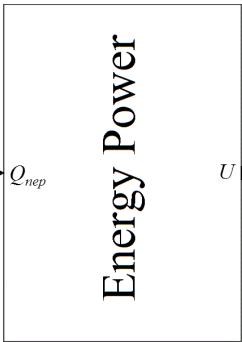
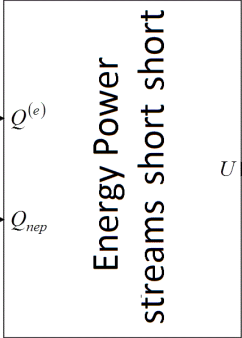
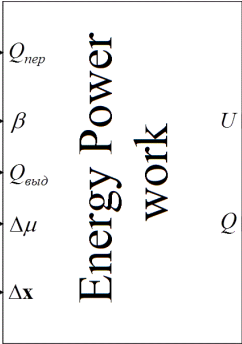
Настоящий параграф посвящен реализации формализма математического описания ФХП методами современной неравновесной термодинамики (приведенного в §1.3) в виде имитационных блок-схем.

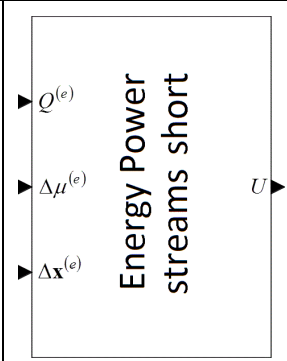
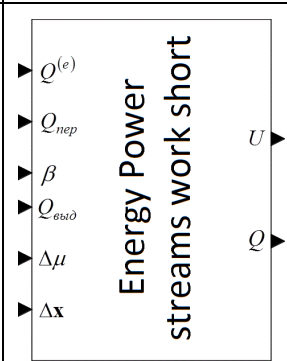
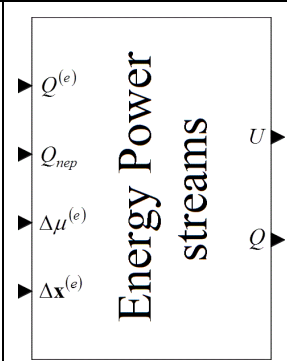
### 2.3.1. Блочно-имитационная реализация формализма современной неравновесной термодинамики

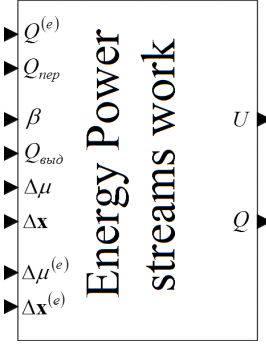
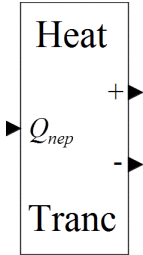
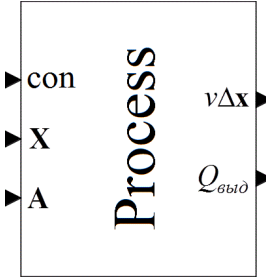
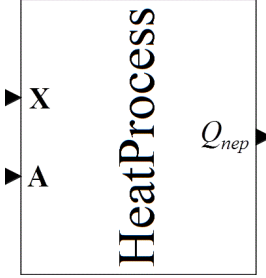
Как упоминалось выше, разрабатываемая система блоков должна реализовывать формализм математического описания ФХП, приведенный в §1.3. Описание этих блоков приведено в таблице 3.

**Таблица 3. Описание блоков, реализующих формализм потенциально-поточкового метода**

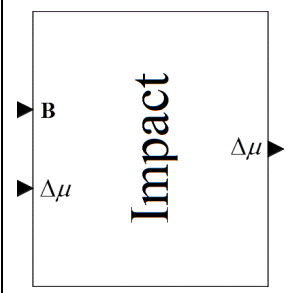
№№	Изображение блока	Название блока	Описание блока
а) Палитра координат состояния / Substances			
1		Блок КС (кроме ВЭ ЭСС) / Substance	Уравнение законов сохранения (кроме 1-го начала термодинамики) без учета внешних потоков: $\frac{dz_k}{dt} = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \alpha_{k,r} \frac{\delta \Delta z_r}{dt}$
2		Блок КС (кроме ВЭ ЭСС) / Substance_stream	Уравнение законов сохранения (кроме 1-го начала термодинамики) без учета внешних потоков: $\frac{dz_k}{dt} = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \alpha_{k,r} \frac{\delta \Delta z_r}{dt} + \frac{d^{(e)} z_k}{dt}$
3		Блок КС (кроме ВЭ ЭСС) / Substance_streams	Уравнение законов сохранения (кроме 1-го начала термодинамики) без учета внешних потоков: $\frac{dz_k}{dt} = \sum_{r=1}^{m_{\Delta z}} \alpha_{k,r} \frac{\delta \Delta z_r}{dt} + \sum_{q=1}^{m_{s,k}} \chi_{k,q} \frac{\delta^{(e)} \Delta z_q}{dt},$ где $\frac{\delta^{(e)} \Delta z_q}{dt}$ , $q = 1, m_{s,k}$ , $k = 1, m_z$ - мера внешнего потока; $\chi_{k,q}$ , $q = 1, m_{s,k}$ , $k = 1, m_z$ - коэффициенты баланса со стороны внешних потоков

			$\frac{\delta^{(e)}\Delta z_k}{dt}, q=1, m_{s,k}, k=1, m_z$
4		Блок коэффициента баланса / Balance	Вход блока равен выходу блока. Блок имеет смысл коэффициента баланса.
б) Палитра ЭСС / Energies			
5		Блок доли некомпенсированной теплоты / Beta	Вход блока равен выходу блока. Блок имеет смысл коэффициента некомпенсированной теплоты.
6		Блок ЭСС / Energy_power	Первое начало термодинамики (без учета внешних потоков, совершения работы и соответственно некомпенсированных теплот): $\frac{dU_i}{dt} = \sum_{j=1, j \neq i}^{m_U} \frac{\delta Q_{i,j}^{(nep)}}{dt}$
7		Блок ЭСС / Energy_power_streams_short_short	Первое начало термодинамики (без учета совершения работы и соответственно некомпенсированных теплот): $\frac{dU_i}{dt} = \frac{\delta Q_i^{(e)}}{dt} + \sum_{j=1, j \neq i}^{m_U} \frac{\delta Q_{i,j}^{(nep)}}{dt}$
8		Блок ЭСС / Energy_power_work	Первое начало термодинамики (без учета внешних потоков): $\frac{dU_i}{dt} = \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \beta_{i,k} \frac{\delta Q_k^{(нек)}}{dt} + \sum_{j=1, j \neq i}^{m_U} \frac{\delta Q_{i,j}^{(nep)}}{dt} - \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \Delta Z_{i,k} \frac{\delta \Delta z_k}{dt},$ $\Delta Z_{i,k} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \alpha_{j,k},$ где $m'_z$ - число КС, по которым со-

			вершает работу моделируемая блоком ЭСС
9		Блок ЭСС / Energy_power_streams_short	<p>Первое начало термодинамики (без учета внутренних ФХП в ФХС):</p> $\frac{dU_i}{dt} = \frac{\delta Q_i^{(e)}}{dt} - \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}^{(e)}} \Delta Z_{i,k}^{(e)} \frac{\delta^{(e)} \Delta z_k}{dt},$ $\Delta Z_{i,k}^{(e)} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \chi_{j,k},$ <p>где <math>m_{\Delta z}^{(e)}</math> - число внешних потоков КС, по которым совершает работу ЭСС, моделируемая блоком</p>
10		Блок ЭСС / Energy_power_streams_work_short	<p>Первое начало термодинамики (без учета внешних потоков КС):</p> $\frac{dU_i}{dt} = \frac{\delta Q_i^{(e)}}{dt} + \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \beta_{i,k} \frac{\delta Q_k^{(нек)}}{dt} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m_U} \frac{\delta Q_{i,j}^{(nep)}}{dt} - \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \Delta Z_{i,k} \frac{\delta \Delta z_k}{dt},$ $\Delta Z_{i,k} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \alpha_{j,k}$
11		Блок ЭСС / Energy_power_streams	<p>Первое начало термодинамики (без учета изменения КВ в результате протекания в ФХС внутренних ФХП):</p> $\frac{dU_i}{dt} = \frac{\delta Q_i^{(e)}}{dt} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m_U} \frac{\delta Q_{i,j}^{(nep)}}{dt} - \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}^{(e)}} \Delta Z_{i,k}^{(e)} \frac{\delta^{(e)} \Delta z_k}{dt},$ $\Delta Z_{i,k}^{(e)} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \chi_{j,k}$

12		Блок ЭСС / Energy_power_streams_work	<p>Первое начало термодинамики:</p> $\frac{dU_i}{dt} = \frac{\delta Q_i^{(e)}}{dt} + \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \beta_{i,k} \frac{\delta Q_k^{(nek)}}{dt} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m_U} \frac{\delta Q_{i,j}^{(nep)}}{dt} - \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \Delta Z_{i,k} \frac{\delta \Delta z_k}{dt} - \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}^{(e)}} \Delta Z_{i,k}^{(e)} \frac{\delta^{(e)} \Delta z_k}{dt},$ $\Delta Z_{i,k} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \alpha_{j,k},$ $\Delta Z_{i,k}^{(e)} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \chi_{j,k}$
13		Блок направления переноса теплоты / HeatTransfer	Выход «+» блока равен входу, а выход «-» блока равен входу, взятому с противоположным знаком
в) Палитра процессов / Process			
14		Блок ФХП (кроме процесса теплопереноса) / Process	<p>Кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики (для ФХП, кроме процессов теплопереноса):</p> $\frac{\delta \Delta z_r}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta A_{\Delta z r}^{Q i,j} (\Delta X_{Q i,j} + \Delta X_{Q i,j}^{(cn)}) + \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \Delta A_{\Delta z r}^{\Delta z k} (\Delta X_{\Delta z k} + \Delta X_{\Delta z k}^{(cn)})$
15		Блок процесса теплопереноса / HeatProcess	<p>Кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики (для процессов теплопереноса):</p> $\frac{\delta Q_{l,g}^{(nep)}}{dt} = \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta A_{Q l,g}^{Q i,j} (\Delta X_{Q i,j} + \Delta X_{Q i,j}^{(cn)}) + \sum_{k=1}^{m_{\Delta z}} \Delta A_{Q l,g}^{\Delta z k} (\Delta X_{\Delta z k} + \Delta X_{\Delta z k}^{(cn)})$



г) Палитра ТС / Affinities			
16		Блок ТС ФХП (кроме процесса теплопереноса) / Affinity	Второе начало термодинамики для ТС, движущих ФХП (кроме процессов теплопереноса): $\Delta X_{\Delta z k} = \left( \sum_{i=1}^{m_U} \beta_{i,k} \frac{T^*}{T_i} \right) \sum_{j=1}^{m_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \alpha_{j,k}$
17		Блок ТС процесса теплопереноса / HeatAffinity	Второе начало термодинамики для ТС, движущих процессы теплопереноса: $\Delta X_{Q_{i,j}} = \frac{T^*}{T_i} - \frac{T^*}{T_j}$
д) Палитра потенциалов взаимодействия / Impacts			
18		Блок температуры / Temperature	Вход блока равен выходу блока. Блок имеет смысл коэффициента температуры.
19		Блок ПВЗ (кроме температуры) / ElementalImpact	Вход блока равен выходу блока. Блок имеет смысл ПВЗ (кроме температуры).
20		Блок линейной комбинации ПВЗ / Impact	Уравнение для линейной комбинации ПВЗ (кроме температуры): $\Delta Z_{i,k} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \alpha_{j,k},$ $\Delta Z_{i,k}^{(e)} = \sum_{j=1}^{m'_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=m_U+1}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \chi_{j,k}$
е) Вспомогательные блоки			
21		Маршрутизация	Объединяет входы в один выход. Число входов задаваемо.

Описание входов и выходов блоков, приведенных в таблице 3, приведено в таблице 4.

**Таблица 4. Описание входов и выходов блоков, реализующих формализм современной неравновесной термодинамики. Номера блоков – те же, что и в таблице 3**

№№	Вход блока	Описание входа блока	Выход блока	Описание выхода блока
а) Палитра координат состояния / Substances				
1, 2, 3	$\Delta x$	На этот вход подается выход (выходы) $\nu \Delta x$ блока (блоков) № 14, обозначающих ФХП, сопряженные с КС, моделируемой этим блоком № 1, 2, 3. Если таких блоков № 14 несколько, то выходы $\nu \Delta x$ этих блоков № 14 подаются через блок № 21	$\nu x$	На этот выход поступает скорость изменения КС, моделируемой этим блоком № 1, 2, 3
	$B$	На этот вход подается выход (выходы) $B$ блока (блоков) № 4 коэффициентов баланса для соответствующих внутренних ФХП, сопряженных с КС, моделируемых этим блоком № 1, 2, 3. Если таких блоков № 4 несколько, то выходы $B$ этих блоков № 4 подаются на рассматриваемый вход через блок № 21		
2	$x^{(e)}$	На этот вход подается выход ФС для внешнего потока для КС, моделируемой этим блоком № 2.		
3	$B^{(e)}$	На этот вход подается выход (выходы) $B$ блока (блоков) № 4 коэффициентов баланса для соответствующих внешних потоков, сопряженных КС, моделируемых этим блоком № 3. Если таких блоков		

		№ 4 несколько, то выходы $B$ этих блоков № 4 подаются на рассматриваемый вход через блок № 21		
	$\Delta x^{(e)}$	На этот вход подается выход (выходы) ФС для внешних потоков, сопряженных КС, моделируемой этим блоком № 3. Если таких выходов несколько, то эти выходы подаются на рассматриваемый вход через блок № 21		
4	$f$	На этот вход подается выход ФС коэффициента баланса для соответствующих внутренних ФХП	$B$	На этот выход подается коэффициент баланса, рассчитанный подаваемой на вход $f$ этого блока ФС для этого коэффициента баланса. Этот выход подается на входы $B$ , $B^{(e)}$ блоков № 1 – 3, 16, 20
б) Палитра ЭСС / Energies				
5	$f$	На этот вход подается выход ФС доли некомпенсированной теплоты	$\beta$	На этот выход подается доля некомпенсированной теплоты, рассчитанная подаваемой на вход $f$ этого блока ФС для этой доли некомпенсированной теплоты. Этот выход подается на входы $\beta$ блоков № 8, 10, 12, 16
6 – 8, 10 – 12,	$Q_{пер}$	На этот вход подается выход (выходы) «+» или «-» блока (блоков) № 13 переноса теплоты между ЭСС соответственно на или с ЭСС, моде-	$U$	На этот выход поступает скорость изменения ВЭ ЭСС, моделируемой этим блоком № 6 – 12

		лируемой этим блоком № 6 – 8, 10 – 12. Если таких выходов несколько, то эти выходы подаются на рассматриваемый вход через блок № 21. Одновременно выходы «+» и «-» одного и того же блока № 13 на этот вход (через блок № 21) поступать не могут		
7, 9	$Q^{(e)}$	На этот вход подается выход ФС для внешнего потока теплоты ЭСС, моделируемой этим блоком № 7, 9 – 12.		
10 – 12				На этот выход поступает скорость поступления полной теплоты на ЭСС, моделируемой этим блоком № 9 – 12
8, 10, 12	$\beta$	На этот вход подается выход (выходы) $\beta$ блока (блоков) № 5 долей соответствующих некомпенсированных теплот, полученных ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12, образующейся в результате протекания соответствующих внутренних ФХП, сопряженными с этой ЭСС. Если таких блоков № 5 несколько, то выходы $\beta$ этих блоков № 5 подаются через блок № 21	$Q$	
	$Q_{\text{выд}}$	На этот вход подается выход (выходы) $Q_{\text{выд}}$ блока (блоков) № 14, обозначающих ФХП, сопряженные с ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12. Если таких блоков № 14 несколько, то выходы $Q_{\text{выд}}$ этих блоков № 14 подаются через блок № 21		

	$\Delta\mu$	На этот вход подается выход (выходы) $\Delta\mu$ блока (блоков) № 19, 20 ПВЗ и линейных комбинаций ПВЗ соответственно, сопряженные ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12, и соответствующим ФХП. Если таких блоков № 19, 20 несколько, то выходы $\Delta\mu$ этих блоков № 19, 20 подаются через блок № 21		
	$\Delta x$	На этот вход подается выход (выходы) $\nu\Delta x$ блока (блоков) № 14, обозначающих ФХП, сопряженные с ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12. Если таких блоков № 14 несколько, то выходы $\nu\Delta x$ этих блоков № 14 подаются через блок № 21		
9, 11, 12	$\Delta\mu^{(e)}$	На этот вход подается выход (выходы) $\Delta\mu$ блока (блоков) № 19, 20 ПВЗ и линейных комбинаций ПВЗ соответственно, сопряженные ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12, и соответствующим ФХП. Если таких блоков № 19, 20 несколько, то выходы $\Delta\mu$ этих блоков № 19, 20 подаются через блок № 21		
	$\Delta x^{(e)}$	На этот вход подается выход (выходы) ФС для внешних потоков, сопряженных КС, сопряженных ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12. Если таких ФС несколько, то выходы этих ФС подаются		

		через блок № 21		
13	$Q_{пер}$	На этот вход подается выход $Q_{пер}$ блока № 15, обозначающего процесс теплопереноса между ЭСС	-	На этот выход рассматриваемого блока № 13 подается количество перенесенной теплоты, взятой с противоположным знаком, т.е. унесенной с ЭСС. Этот выход подается на вход $Q_{пер}$ блоков № 6 – 8, 10 – 12, моделирующих ЭСС, с которых уносится теплота (моделируемая блоком №15)
			+	На этот выход рассматриваемого блока № 13 подается количество перенесенной теплоты, т.е. принесенной на ЭСС. Этот выход подается на вход $Q_{пер}$ блоков № 6 – 8, 10 – 12, моделирующих ЭСС, на которые приносится теплота (моделируемая блоком №15)
в) Палитра процессов / Process				
14	con	На этот вход подается выход con блока № 16, обозначающего ТС, сопряженную ФХП, моделируемом рассматриваемым блоком № 14.	$v\Delta x$	На этот выход поступает скорость протекания ФХП, моделируемого блоком № 14. Этот выход подается на вход $\Delta x$ блоков № 1 – 3, 8, 10, 12
	x	На этот вход подается выход (выходы) x блока (блоков) № 16, 17, обозначающего ТС, движущие ФХП. Если таких		

		блоков № 16, 17 несколько, то выходы <b>X</b> этих блоков № 16, 17 подаются через блок № 21	$Q_{\text{вых}}$	На этот выход поступает скорость образования некомпенсированной теплоты в результате протекания ФХП, моделируемого блоком № 14. Этот выход подается на вход $Q_{\text{вых}}$ блоков № 8, 10, 12
	<b>A</b>	На этот вход подается выход (выходы) ФС для коэффициентов КМ, характеризующих восприимчивости соответствующих ТС, движущих ФХП, моделируемый рассматриваемым блоком № 14. Если таких ФС несколько, то выходы этих ФС подаются через блок № 21		
15	<b>X</b>	На этот вход подается выход (выходы) <b>X</b> блока (блоков) № 16, 17, обозначающего ТС, движущие ФХП. Если таких блоков № 16, 17 несколько, то выходы <b>X</b> этих блоков № 16, 17 подаются через блок № 21	$Q_{\text{пер}}$	На этот выход поступает скорость переноса перенесенной между ЭСС теплоты, моделируемой рассматриваемым блоком № 15. Этот выход подается на вход $Q_{\text{пер}}$ блока № 13
	<b>A</b>	На этот вход подается выход (выходы) ФС для коэффициентов КМ, характеризующих восприимчивости соответствующих ТС, движущих ФХП, моделируемый рассматриваемым блоком № 14. Если таких ФС несколько, то выходы этих ФС подаются через блок № 21		
г) Палитра ТС / Affinities				
16	<b>T</b>	На этот вход подается выход (выходы) <b>T</b> блока (блоков) № 18 температуры ЭСС, сопряженной ФХП, которому в свою очередь сопряжена ТС,	<b>con</b>	Этот выход подается на вход <b>con</b> блока № 14.

		моделируемая блоком № 16. Если таких блоков № 18 несколько, то выходы $T$ этих блоков № 18 подаются через блок № 21		
	$\beta$	На этот вход подается выход (выходы) $\beta$ блока (блоков) № 5 доли некомпенсированной теплоты, полученной ЭСС, сопряженной ФХП, которому в свою очередь сопряжена ТС, моделируемая блоком № 16. Если таких блоков № 5 несколько, то выходы $\beta$ этих блоков № 5 подаются через блок № 21		
	<b>В</b>	На этот вход подается выход (выходы) $B$ блока (блоков) № 4 коэффициентов баланса, имеющих смысл коэффициентов разложения, с которыми входят соответствующие ПВЗ или линейные комбинации ПВЗ в ТС, моделируемой рассматриваемым блоком № 16. Если таких блоков № 4 несколько, то выходы $B$ этих блоков № 4 подаются через блок № 21	<b>Х</b>	На этот выход подается рассчитанная ТС, движущая ФХП (кроме процессов теплопереноса), моделируемая рассматриваемым блоком № 16. Этот выход подается на <b>Х</b> вход блоков № 14, 15.
	$\Delta\mu$	На этот вход подается выход (выходы) $\Delta\mu$ блока (блоков) № 19, 20 ПВЗ и линейных комбинаций ПВЗ соответственно, входящих в ТС, моделируемую этим блоком № 16. Если таких блоков № 16 несколько, то выходы $\Delta\mu$ этих блоков № 16 пода-		



		ются через блок № 21		
17	$T^+$	На этот вход подается температура ЭСС, на которую переносится перенесенная теплота в процессе теплопереноса, которому сопряжена ТС переноса теплоты, моделируемая рассматриваемым блоком № 17.	X	На этот выход подается рассчитанная ТС, движущая ФХП (кроме процессов теплопереноса), моделируемая рассматриваемым блоком № 17. Этот выход подается на X вход блоков № 14, 15.
	$T^-$	На этот вход подается температура ЭСС, с которой переносится перенесенная теплота в процессе теплопереноса, которому сопряжена ТС переноса теплоты, моделируемая рассматриваемым блоком № 17.		
д) Палитра потенциалов взаимодействия / Impacts				
18	$f$	На этот вход подается выход ФС температуры ЭСС	$T$	На этот выход подается температура ЭСС, рассчитанная подаваемой на вход $f$ этого блока ФС для этой температуры. Этот выход подается на вход $T$ блоков № 16 и входы $T^+$ и $T^-$ блоков № 17
19	$f$	На этот вход подается выход ФС ПВЗ	$\Delta\mu$	На этот выход подается ПВЗ, рассчитанный подаваемой на вход $f$ этого блока ФС для этого ПВЗ. Этот выход подается на вход $\Delta\mu$ блоков № 8, 10, 12, 16, 20 и на вход $\Delta\mu^{(e)}$ блоков № 9, 11, 12
20	<b>B</b>	На этот вход подается выход (выходы) $B$ блока (блоков)	$\Delta\mu$	На этот выход подается линейная комбинация

		№ 4 коэффициентов баланса, имеющих смысл коэффициентов разложения, с которыми входят соответствующие ПВЗ или линейные комбинации ПВЗ в линейную комбинацию ПВЗ, моделируемую рассматриваемым блоком № 20. Если таких блоков № 4 несколько, то выходы $B$ этих блоков № 4 подаются через блок № 21		ПВЗ, моделируемая рассматриваемым блоком № 20. Этот выход подается на вход $\Delta\mu$ блоков № 8, 10, 12, 16, 20 и на вход $\Delta\mu^{(e)}$ блоков № 9, 11, 12
	$\Delta\mu$	На этот вход подается выход (выходы) $\Delta\mu$ блока (блоков) № 19, 20 ПВЗ и линейных комбинаций ПВЗ соответственно, входящих в линейную комбинацию ПВЗ, моделируемую этим блоком № 20. Если таких блоков № 20 несколько, то выходы $\Delta\mu$ этих блоков № 20 подаются через блок № 21		

Приведенная таблица 4, описывающая входы и выходы блоков, реализующих формализм современной неравновесной термодинамики (описанный в 1.3.2), дает наряду с таблицей 3 представление, как синтезировать на основе этих блоков блок-имитационную схему ФХП в заданной ФХС. Ограничения на число выходов блоков, подаваемых на входы других блоков, приведены в таблице 5.

**Таблица 5. Ограничения на число подключаемых на вход блоков выходов других блоков (через блок № 21). Используемые номера блоков приведены в таблице 3**

№№ блоков	Входы блоков	Число выходов блоков, подаваемых на входы блоков (подаваемых в общем случае через блок № 21)
а) Палитра координат состояния / Substances		
1 – 3	$\Delta x, B$	Числа выходов со стороны других блоков, подаваем-

		мых на эти входы, должны быть равными
2	$\mathbf{x}^{(e)}$	1
3	$\Delta\mathbf{x}^{(e)}, \mathbf{B}^{(e)}$	Числа выходов со стороны других блоков, подаваемых на эти входы, должны быть равными
4	$f$	1
б) Палитра ЭСС / Energies		
5	$f$	1
7, 9 – 12	$Q^{(e)}$	1
8, 10, 12	$\beta, Q_{\text{выд}}, \Delta\mu, \Delta\mathbf{x}$	Числа выходов со стороны других блоков, подаваемых на эти входы, должны быть равными
9, 11, 12	$\Delta\mu^{(e)}, \Delta\mathbf{x}^{(e)}$	
13	$Q_{\text{пер}}$	1
в) Палитра процессов / Process		
14	<b>con</b>	1
14, 15	<b>X, A</b>	Числа выходов со стороны других блоков, подаваемых на эти входы, должны быть равными
г) Палитра ТС / Affinities		
16	$T, \beta$	Числа выходов со стороны других блоков, подаваемых на эти входы, должны быть равными
	<b>B, <math>\Delta\mu</math></b>	
17	$T^+, T^-$	1
д) Палитра потенциалов взаимодействия / Impacts		
18, 19	$f$	1
20	<b>B, <math>\Delta\mu</math></b>	Числа выходов со стороны других блоков, подаваемых на эти входы, должны быть равными

Приведенные таблицы 3 – 5 описывают компоненты (блоки) блочно-имитационных диаграмм ФХП, поясняют, как соединять эти блоки в эти блочно-имитационные диаграммы ФХП. Нетрудно обратить внимание, что среди приведенных в таблице 3 компонентов (блоков) блочно-имитационных диаграмм отсутствуют блоки коэффициентов КМ. Однако КМ определяется кинетическими свойствами ФХС [15], эти свойства являются характеристиками ФХП в рассматриваемой ФХС [15], т.е. блоков № 14, 15 (в таблице 3). Отсюда отпадает целесообразность введения блока коэффициента КМ.

Аналогичная ситуация касается и блоков внешних потоков, т.к. внешние потоки являются характеристиками (составляющими приращений) КС и ЭСС (приращений ВЭ ЭСС). Отсюда также отпадает необходимость введения блоков внешних потоков.

Рассмотрим более подробно использование блока маршрутизатора (блок № 21 в таблице 3). Основная задача этого блока (№ 21 в таблице 3) - комбинирование нескольких выходов блоков в один вход. Последовательность нумерации входов блока маршрутизатора осуществляется сверху вниз. Как видно из таблицы 4 на входы блоков КС и ЭСС подаются выходы блоков ФХП и выходы блоков коэффициентов баланса, сопряженных этим процессам. Аналогично на входы блоков ТС и линейной комбинации ПВЗ подаются выходы блоков ПВЗ, линейных комбинаций ПВЗ и выходы блоков коэффициентов баланса, сопряженных этим ПВЗ (или их линейным комбинациям). Аналогичное касается и внешних потоков КС. В таком случае номера входов блоков маршрутизаторов (блок № 21 в таблице 3), на которые подаются выходы блоков ФХП, ПВЗ, линейной комбинации ПВЗ, ФС для внешних потоков должны равняться соответствующим номерам входов блоков маршрутизаторов, на которые подаются выходы блоков коэффициентов баланса, сопряженных этим ФХП, ПВЗ, линейной комбинации ПВЗ, ФС для внешних потоков соответственно.

ФС для СВП, внешних потоков задаются с использованием блоков палитр блоков [36 – 39], не описанных в таблице 3. Это обуславливается индивидуальностью каждой ФС для конкретной СВП, внешнего потока.

Выходные характеристики системы также задаются с использованием палитр блоков, не описанных в таблице 3. Это также обуславливается индивидуальностью выходных характеристик системы и функций их задания.

Палитры блоков также содержат блоки, реализующие суперблоки [36 – 39]. Суперблоки позволяют реализовывать систему в виде совокупностей ее подсистем [36 – 39]. В частности совокупности ФХП в виде подсовокупностей этих процессов. Таким образом, использование блочных диаграмм имеет важное значение для анализа сложных ФХС [36 – 39].

Как видно из таблицы 3, в нее не включены блоки, реализующие описанную в §1.2 декомпозицию ФХС на простые подсистемы. Однако, как и показано в формализмах, приведенных в §1.3, эта декомпозиция нужна для того, чтобы получить ФР для КМ (как и выделение в КМ ее обратимой и необратимой составляющей). В имитационной блок-схеме ФХП в произвольной ФХС эти ФР для КМ представлены также в виде стандартных блоков.

Таблицы 3 – 5 дают исчерпывающие указания по построению блочно-имитационной диаграммы ФХП в произвольной рассматриваемой ФХС.

### ***2.3.2. Порядок построения блочно-имитационной диаграммы физико-химических процессов в произвольной системе***

Рассмотрим теперь порядок построения блочно-имитационной диаграммы на основе описанных в предыдущем пункте блоков.

Как и вытекает из формализмов, приведенных в §1.3, построение имитационной модели ФХП необходимо начинать с задания КС, ЭСС, затем сформировать список ФХП в ФХС и определить, с какими ПВЗ (и/или линейными комбинациями этих ПВЗ) связаны эти ТС. Отсюда, последовательность этапов построения блочно-имитационной диаграммы ФХП в ФХС имеет вид:

1. Создаем блоки всех КС и ЭСС в моделируемой ФХС.
2. Создаем блоки ФХП в моделируемой ФХС.
3. Создаем блоки коэффициентов баланса, сопряженных соответствующим ФХП в ФХС.
4. Создаем блоки теплопереносов.
5. Соединяем выходы блоков ФХП (кроме процессов теплопереносов) с соответствующими входами блоков КС и ЭСС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
6. Соединяем выходы блоков коэффициентов баланса, сопряженных ФХП, с соответствующими входами блоков КС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности с соответствующими ФХП.
7. Соединяем выходы блоков теплопереносов с соответствующими входами блоков ЭСС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
8. Соединяем выходы блоков процессов теплопереноса с соответствующими входами блоков теплопереносов.
9. Создаем блоки ТС, движущих ФХП в системе.
10. Создаем составные блоки ФС для коэффициентов КМ, характеризующих восприимчивости ФХП к соответствующим ТС.
11. Соединяем выходы блоков ТС с соответствующими входами ФХП, которые эти ТС движут (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
12. Соединяем выходы блоков ФС для коэффициентов КМ с соответствующими входами ФХП (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности с соответствующими ТС.
13. Создаем блоки температур ЭСС, блоки ПВЗ и линейных комбинаций ПВЗ в системе.

14. Создаем блоки коэффициентов баланса, сопряженных соответствующим ПВЗ (кроме температур) и линейным комбинациям ПВЗ.
15. Создаем блоки долей некомпенсированной теплоты.
16. Соединяем выходы блоков долей некомпенсированной теплоты и блоков температур с соответствующими входами блоков ТС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности долей некомпенсированной теплоты с соответствующими температурами ЭСС.
17. Соединяем выходы блоков ФХП (кроме процессов теплопереноса) с соответствующими входами блоков ЭСС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
18. Соединяем выходы блоков долей некомпенсированных теплот с соответствующими входами блоков ЭСС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности этих долей некомпенсированных теплот с соответствующими сопряженными ФХП (некомпенсированные теплоты, образующие в результате этих ФХП).
19. Соединяем выходы блоков ПВЗ (кроме температур) и линейных комбинаций ПВЗ с соответствующими входами блоков ЭСС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности этих ПВЗ (и их линейных комбинаций) с соответствующими сопряженными ФХП.
20. Соединяем выходы блоков ПВЗ (кроме температур) и линейных комбинаций ПВЗ с соответствующими входами блоков ТС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
21. Соединяем выходы блоков коэффициентов баланса с соответствующими входами блоков ТС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности этих коэффициентов баланса с соответствующими ПВЗ (кроме температур) или линейных комбинаций этих ПВЗ.
22. Соединяем выходы блоков ПВЗ (кроме температур) и линейных комбинаций ПВЗ с соответствующими входами блоков линейных комбинаций ПВЗ (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
23. Соединяем выходы блоков коэффициентов баланса с соответствующими входами блоков линейных комбинаций ПВЗ (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности этих коэффициентов баланса с соответствующими ПВЗ (кроме температур) или линейных комбинаций этих ПВЗ.

24. Формируем составные блоки ФС для ПВЗ, долей некомпенсированных теплот, коэффициентов баланса, функций для внешних потоков и подаем их выходы на соответствующие входы блоков ПВЗ, блоков долей некомпенсированных теплот, блоков коэффициентов баланса, блоков КС и ЭСС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
25. Создаем блоки интегрирования, подаем выходы блоков КС и выходы  $U$  блоков ЭСС на входы блоков интегрирования, задав в этих блоках интегрирования соответствующие начальные значения.
26. Формируем составные блоки ФС для выходных характеристик системы.
27. Подаем выходы блоков интегрирования на соответствующие входы составных блоков выходных характеристик системы и ФС для СВП (КМ, ПВЗ, долей некомпенсированных теплот, коэффициентов баланса, КС и ЭСС).

Построив имитационную блок-схему ФХП в ФХС в соответствие с только что приведенными пунктами, мы затем приступаем к решению поставленных задач.

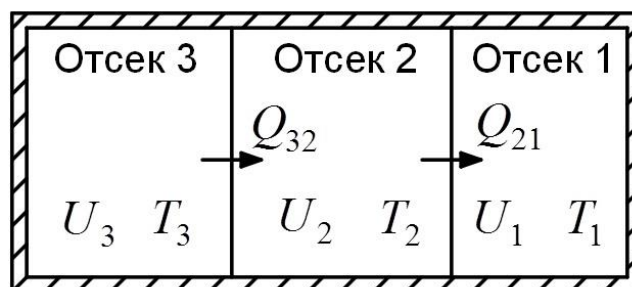
### ***2.3.3. Примеры построения имитационных блок-схем физико-химических процессов***

И в заключение настоящего параграфа рассмотрим примеры построения имитационных блок-схем ФХП различной природы. В настоящем пункте будут рассмотрены как примеры расчета характеристик ФХП в текущем состоянии ФХС, так и примеры расчета динамики этих ФХП.

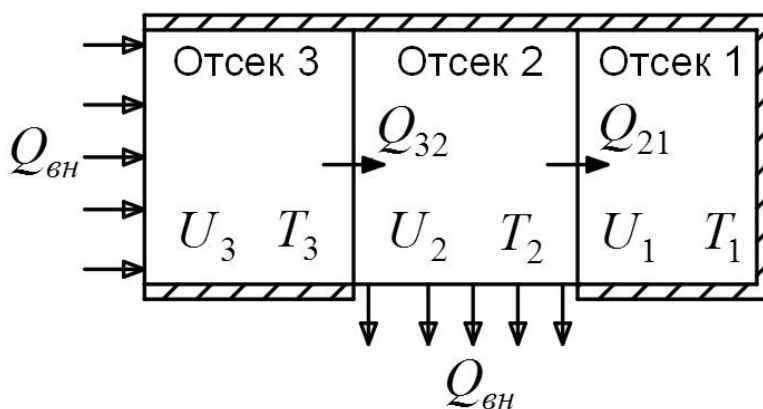
Все приведенные ниже расчеты выполняются относительно температуры  $T^*$ , равной 293.15 K (20°C).

#### **2.3.3.1. Теплообмен**

Рассмотрим процессы теплообмена как с присутствием внешних потоков (рисунок 6), так и с их отсутствием (рисунок 7).



**Рисунок 6. Теплообмен без внешних потоков между тремя отсеками**



**Рисунок 7. Теплообмен с внешним потоком теплоты между тремя отсеками**

Процесс теплообмена в рассматриваемой системе (рисунки 6, 7) осуществляется между тремя отсеками. Этот теплообмен – перекрестный.

Блок-имитационные схемы систем, показанных на рисунке 6 и 7, показаны на рисунках 8 и 9.

Рассмотрим систему уравнений, описывающую системы, показанные на рисунках 6 и 7. В соответствии с формализмом, изложенным в §1.3, для ТС имеем (второе начало термодинамики для ТС):

$$\Delta X_{32} = \frac{T^*}{T_2} - \frac{T^*}{T_3}, \quad \Delta X_{21} = \frac{T^*}{T_1} - \frac{T^*}{T_2}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta X_{32}$  и  $\Delta X_{21}$  - ТС переноса теплот  $Q_{32}$  и  $Q_{21}$  соответственно между отсеком 3 и 2 и отсеком 2 и 1. В соответствии с этим же формализмом имеем для скоростей переноса теплоты (кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики):

$$\frac{\delta Q_{32}}{dt} = A_{32} \Delta X_{32} + A_{32,21} \Delta X_{21}, \quad \frac{\delta Q_{21}}{dt} = A_{21,23} \Delta X_{32} + A_{21} \Delta X_{21}, \quad (2.2)$$

где  $A_{21}$ ,  $A_{21,23}$ ,  $A_{32,21}$ ,  $A_{32}$  - коэффициенты переноса теплоты (в системах, показанных на рисунках 6 и 7). И, наконец, в соответствии с формализмом, приведенным в §1.3, для скоростей изменения ВЭ отсеков (первое начало термодинамики) в соответствии с рисунком 7:

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_{21}}{dt}, \quad \frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_{32}}{dt} - \frac{\delta Q_{21}}{dt} - \frac{\delta Q_{вн}}{dt}, \quad \frac{dU_3}{dt} = \frac{\delta Q_{вн}}{dt} - \frac{\delta Q_{32}}{dt}. \quad (2.3)$$

Система, показанная на рисунке 6 – частный случай системы, показанной на рисунке 7 (отсутствие потоков теплоты). Отсюда уравнение (2.3) справедливо и для системы, показанной на рисунке 6, при условии  $\delta Q_{вн}/dt = 0$ .

Таким образом, система уравнений (2.1) – (2.3) справедлива для систем, показанных на рисунках 6 и 7. Расчет по этим уравнениям систем, показанных на рисунках 6 и 7, при входных данных, показанных на рисунках 8 и 9 соответственно, дает результаты расчета, показанные на рисунках 8 и 9 соответственно.



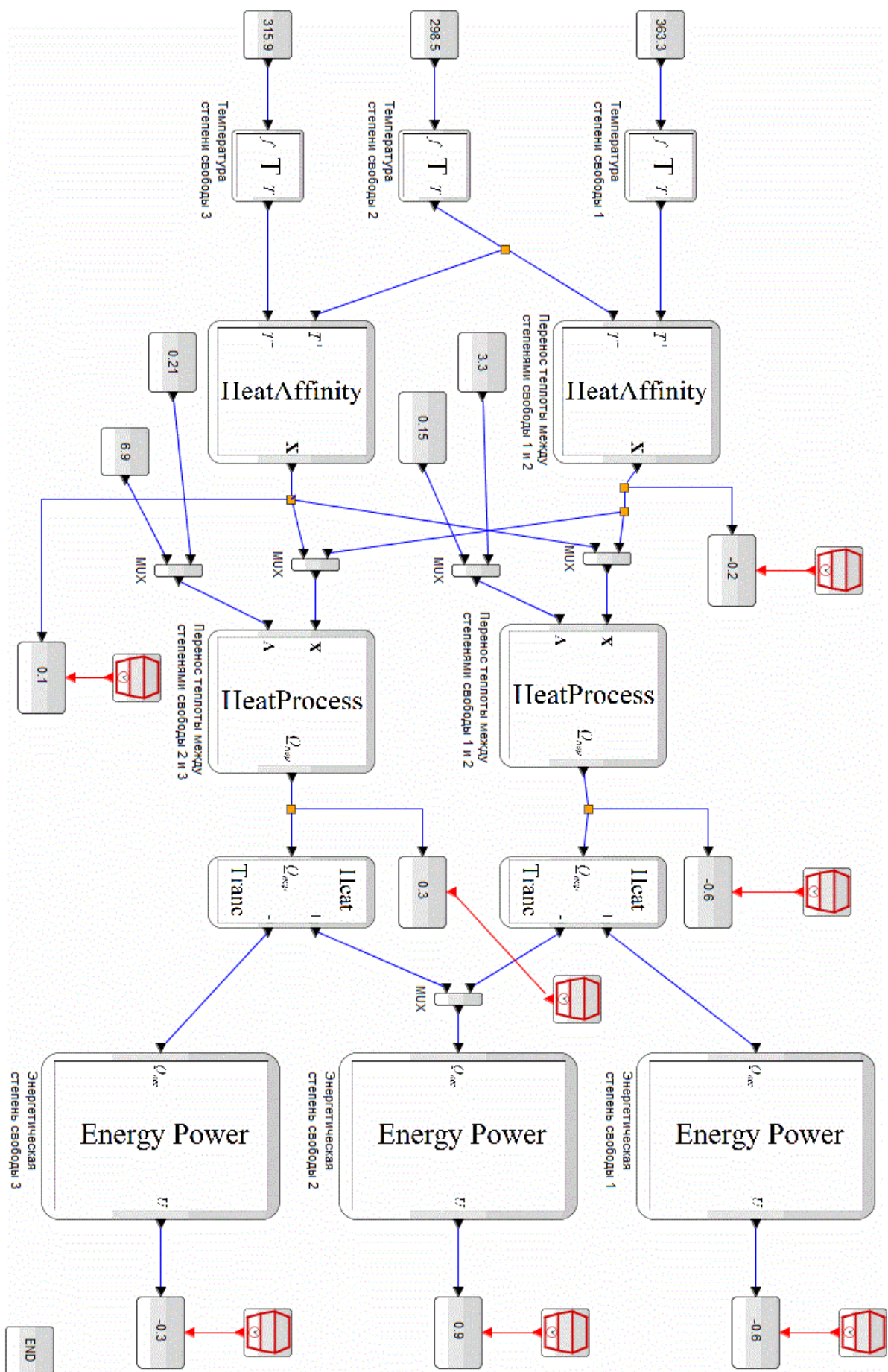


Рисунок 8. Имитационная блок-схема процессов теплопередачи без внешних потоков

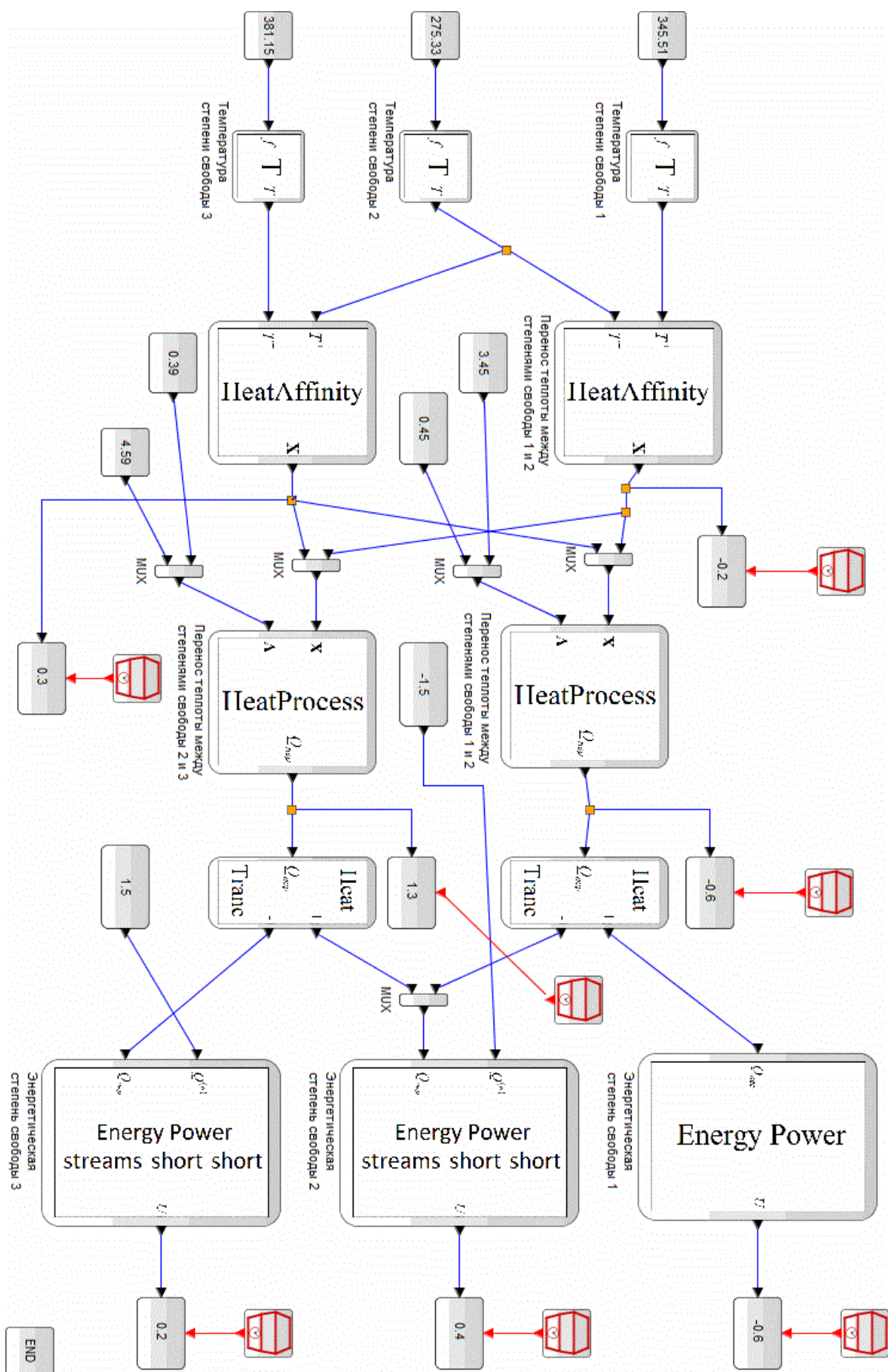
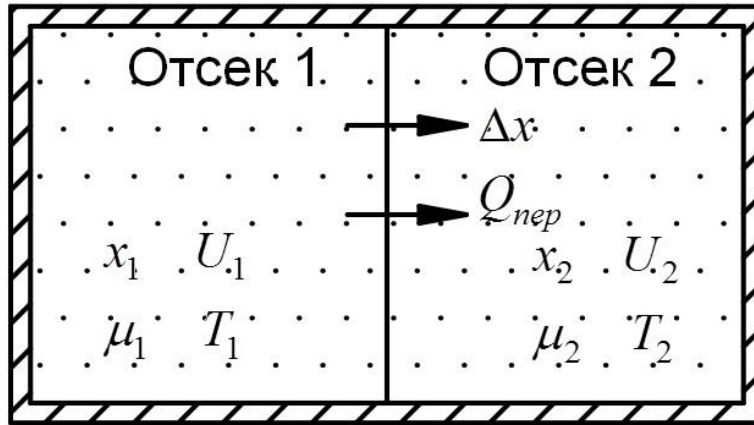


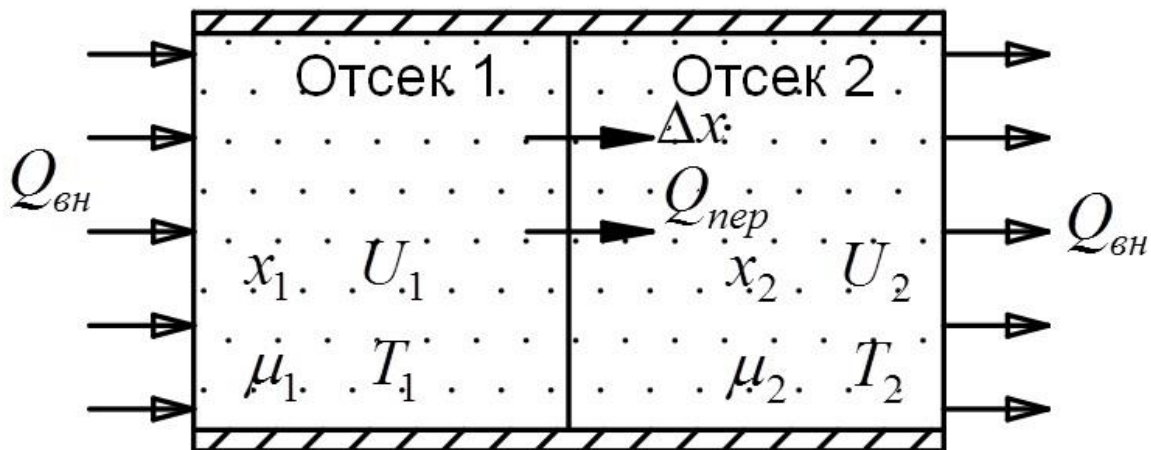
Рисунок 9. Имитационная блок-схема процессов теплопередачи с внешним потоком

### 2.3.3.2. Мембранная диффузия одного компонента

Рассмотрим теперь более сложный пример – мембранную диффузию одного компонента с одновременным теплообменом (температуры отсеков различны). Рассматриваемая система показана на рисунке 10 (изолированная система) и рисунке 11 (система с внешними потоками теплоты).



**Рисунок 10. Однокомпонентная мембранная диффузия в изолированной системе**



**Рисунок 11. Однокомпонентная мембранная диффузия с внешним подводом теплоты**

Имитационные блок-схемы показанных на рисунках 10 и 11 систем мембранной однокомпонентной диффузии показаны на рисунках 12 и 13 соответственно.

Рассмотрим теперь систему уравнений, описывающих системы, показанные на рисунках 10 и 11. В соответствии с формализмом, изложенном в §1.3, согласно второму началу термодинамики для термодинамических сил имеем для систем, показанных на рисунках 12 и 13:

$$\Delta X_{\Delta x} = \left( \beta_1 \frac{T^*}{T_1} + \beta_2 \frac{T^*}{T_2} \right) (\mu_1 - \mu_2), \quad \Delta X_Q = \frac{T^*}{T_2} - \frac{T^*}{T_1}, \quad (2.4)$$

где  $\Delta X_{\Delta x}$ ,  $\Delta X_Q$  - ТС, движущие процессы диффузии и теплообмена соответственно;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  - доли некомпенсированной теплоты  $Q_{нек}$ , обусловленной процессом диффузии, полученной отсеками 1 и 2 соответственно. В соответствие с этим же формализмом согласно кинетической теореме неравновесной термодинамики имеем для скоростей процессов диффузии и теплообмена:

$$\frac{\delta \Delta x}{dt} = A_{\Delta x, \Delta x} \Delta X_{\Delta x} + A_{\Delta x, Q} \Delta X_Q, \quad \frac{\delta Q_{неп}}{dt} = A_{Q, \Delta x} \Delta X_{\Delta x} + A_{Q, Q} \Delta X_Q, \quad (2.5)$$

где  $A_{\Delta x, \Delta x}$ ,  $A_{\Delta x, Q}$ ,  $A_{Q, \Delta x}$ ,  $A_{Q, Q}$  - коэффициенты КМ сопряженных ФХП диффузии и теплопереноса в ФХС, показанной на рисунках 10 и 11.

Как следует из формализма, приведенного в §1.3, скорость выделения некомпенсированной теплоты  $Q_{нек}$ , обусловленной ФХП диффузии:

$$\frac{\delta Q_{нек}}{dt} = (\mu_1 - \mu_2) \frac{\delta \Delta x}{dt}; \quad (2.6)$$

скорости получения количеств теплот  $Q_1$ ,  $Q_2$  отсеками 1 и 2 соответственно (рисунки 10 и 11):

$$\frac{\delta Q_1}{dt} = \beta_1 \frac{\delta Q_{нек}}{dt} - \frac{\delta Q_{неп}}{dt} + \frac{\delta Q_{вн}}{dt}, \quad \frac{\delta Q_2}{dt} = \beta_2 \frac{\delta Q_{нек}}{dt} + \frac{\delta Q_{неп}}{dt} - \frac{\delta Q_{вн}}{dt}, \quad (2.7)$$

где  $Q_{вн}$  - внешняя теплота (в системе, показанной на рисунке 11; в системе, показанной на рисунке 10  $Q_{вн}=0$ ). Также в соответствие с формализмом, изложенном в §1.3, скорости изменения чисел молей  $x_1$  и  $x_2$  компонентов в отсеках 1 и 2 соответственно (согласно законам сохранения) примут вид:

$$\frac{dx_1}{dt} = -\frac{\delta \Delta x}{dt}, \quad \frac{dx_2}{dt} = \frac{\delta \Delta x}{dt}; \quad (2.8)$$

скорости изменения ВЭ  $U_1$  и  $U_2$  отсеков 1 и 2 соответственно (согласно первому началу термодинамики) примут вид:

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_1}{dt} + \mu_1 \frac{dx_1}{dt}, \quad \frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_2}{dt} + \mu_2 \frac{dx_2}{dt}. \quad (2.9)$$

Полученные уравнения (2.4) – (2.9) определяют характеристики ФХП в системах, показанных на рисунках 10 и 11. Уравнения (2.4) – (2.6), (2.8), (2.9) одинаково справедливы для этих систем (показанных на рисунках 10 и 11); а уравнение (2.7) справедливо для системы, показанной на рисунке 11, и для системы, показанной на рисунке 10 при условии  $Q_{вн}=0$ .

Выполнив для систем, показанных на рисунках 10 и 11, по формулам (2.4) – (2.9) характеристики ФХП для входных данных, показанных на рисунках 12 и 13 соответственно, мы получим значения характеристик этих систем, показанные на рисунках 12 и 13 соответственно.



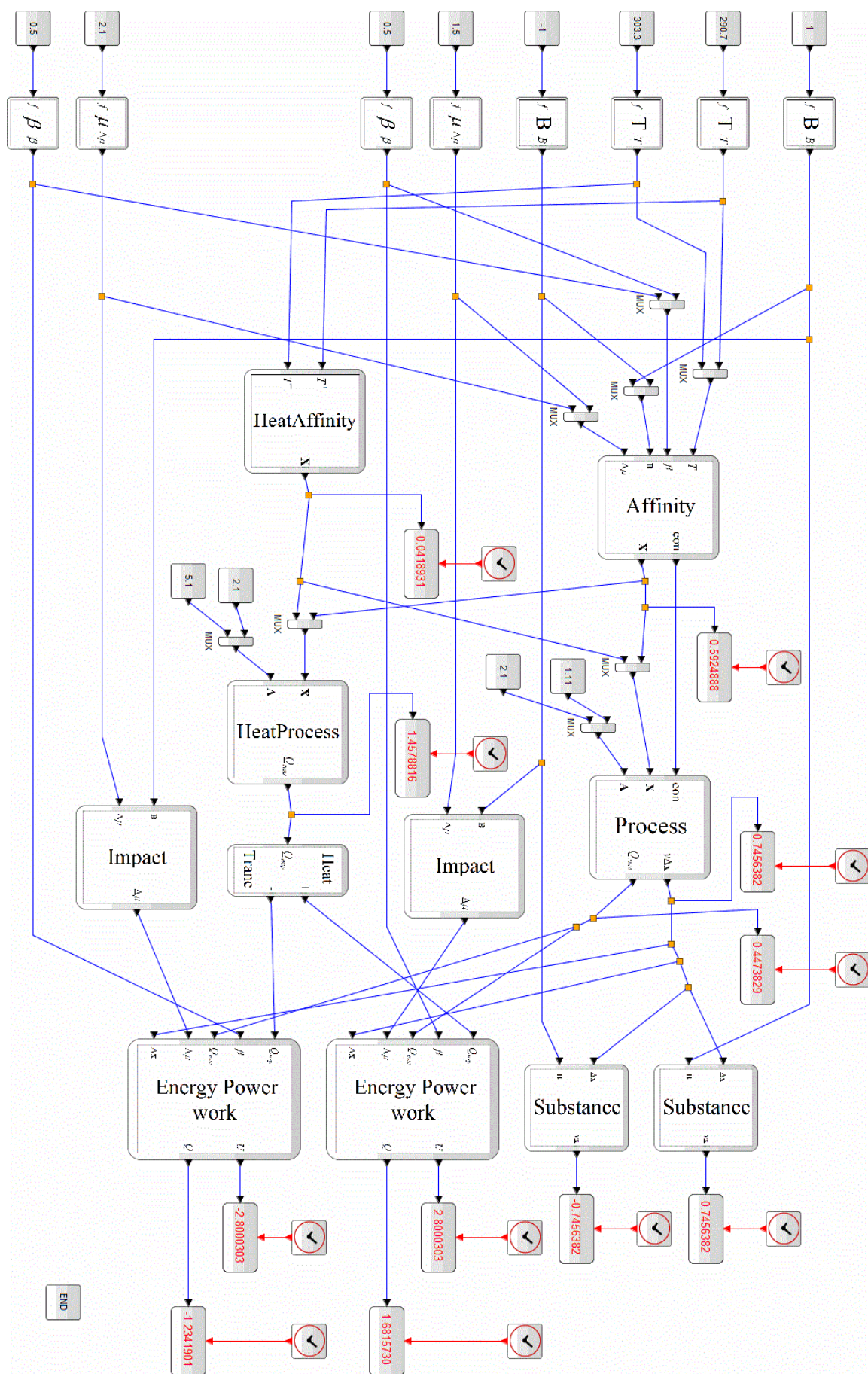


Рисунок 12. Имитационная блок-схема однокомпонентной мембранной диффузии без внешних потоков теплоты

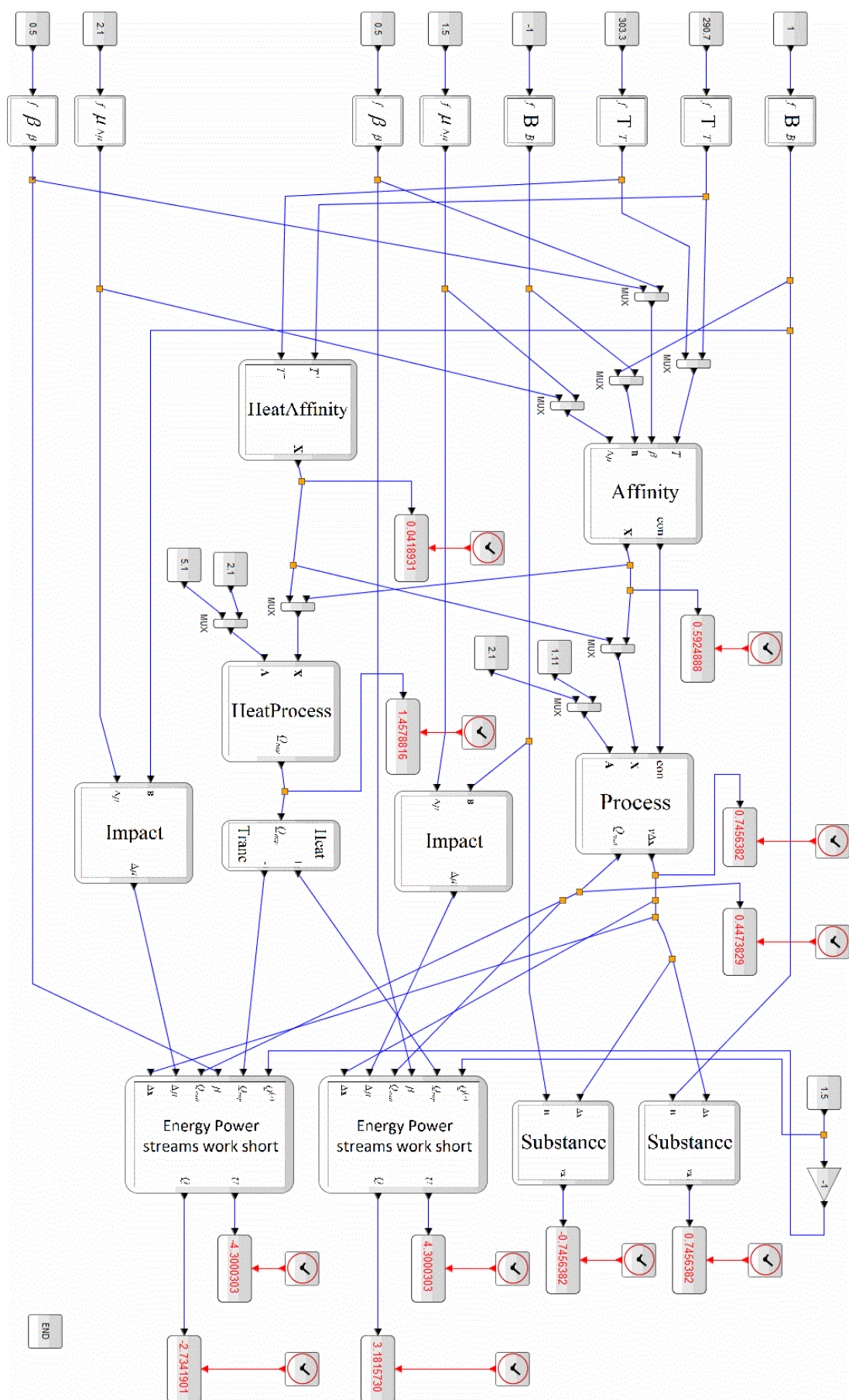
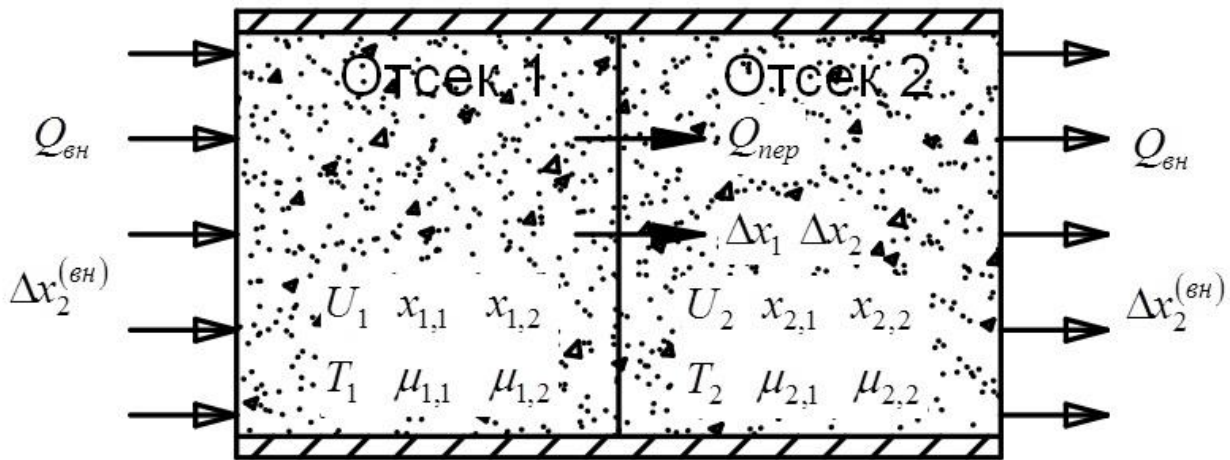


Рисунок 13. Имитационная блок-схема однокомпонентной мембранной диффузии с внешними тепловыми потоками



### 2.3.3.3. Мембранная диффузия двух компонентов

В настоящем подпункте мы рассмотрим более сложную систему мембранной диффузии – мембранную диффузию двух компонентов (рисунок 14).



**Рисунок 14. Мембранная двухкомпонентная диффузия**

В системе, показанной на рисунке 14, присутствуют внешние потоки теплоты и одного из диффундирующих веществ. Имитационная блок-схема рассматриваемой системы показана на рисунке 15.

Рассмотрим систему уравнений, описывающих систему, показанную на рисунке 14. В соответствии с формализмом, приведенным в §1.3, выражения для ТС процессов в системе, показанной на рисунке 14, примут вид (согласно второму началу термодинамики для ТС):

$$\Delta X_Q = \frac{T^*}{T_2} - \frac{T^*}{T_1}, \quad (2.10)$$

$$\Delta X_{\Delta x,1} = \left( \beta_{1,1} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{2,1} \frac{T^*}{T_2} \right) (\mu_{1,1} - \mu_{2,1}), \quad (2.11)$$

$$\Delta X_{\Delta x,2} = \left( \beta_{1,2} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{2,2} \frac{T^*}{T_2} \right) (\mu_{1,2} - \mu_{2,2}), \quad (2.12)$$

где  $\Delta X_Q$  - ТС, движущая перенос теплоты из отсека 1 в отсек 2;  $\Delta X_{\Delta x,1}$ ,  $\Delta X_{\Delta x,2}$  - ТС, движущие процессы диффузии компонентов 1 и 2 соответственно из отсека 1 в отсек 2;  $\beta_{1,1}$ ,  $\beta_{2,1}$  - доли некомпенсированной теплоты, обусловленной диффузией компонента 1 из отсека 1 в отсек 2, полученной отсеками 1 и 2 соответственно;  $\beta_{1,2}$ ,  $\beta_{2,2}$  - доли некомпенсированной теплоты, обусловленной диффузией компонента 2 из отсека 1 в отсек 2, полученной отсеками 1 и 2 соответственно. Также в соответствии с формализмом, изложенном в §1.3, в соответствии с кинетической теоремой современной неравновесной термодинамики имеем для скоростей ФХП в ФХС, показанной на рисунке 14:

$$\frac{\delta Q_{nep}}{dt} = A_{Q,\Delta x1} \Delta X_{\Delta x,1} + A_{Q,\Delta x2} \Delta X_{\Delta x,2} + A_{Q,Q} \Delta X_Q, \quad (2.13)$$

$$\frac{\delta \Delta x_1}{dt} = A_{\Delta x1,\Delta x1} \Delta X_{\Delta x,1} + A_{\Delta x1,\Delta x2} \Delta X_{\Delta x,2} + A_{\Delta x1,Q} \Delta X_Q, \quad (2.14)$$

$$\frac{\delta \Delta x_2}{dt} = A_{\Delta x2,\Delta x1} \Delta X_{\Delta x,1} + A_{\Delta x2,\Delta x2} \Delta X_{\Delta x,2} + A_{\Delta x2,Q} \Delta X_Q, \quad (2.15)$$

где  $A_{Q,\Delta x1}$ ,  $A_{Q,\Delta x2}$ ,  $A_{Q,Q}$ ,  $A_{\Delta x1,\Delta x1}$ ,  $A_{\Delta x1,\Delta x2}$ ,  $A_{\Delta x1,Q}$ ,  $A_{\Delta x2,\Delta x1}$ ,  $A_{\Delta x2,\Delta x2}$ ,  $A_{\Delta x2,Q}$  - коэффициенты КМ сопряженных ФХП диффузии компонентов 1 и 2, теплопереноса в ФХС, показанной на рисунке 14.

В соответствие с формализмом, приведенным в §1.3, некомпенсированные теплоты  $Q_{нек,1}$  и  $Q_{нек,2}$ , обусловленные ФХП диффузии компонентов 1 и 2 соответственно, примут вид:

$$\frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} = (\mu_{1,1} - \mu_{2,1}) \frac{\delta \Delta x_1}{dt}, \quad \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} = (\mu_{1,2} - \mu_{2,2}) \frac{\delta \Delta x_2}{dt}; \quad (2.16)$$

количества теплот  $Q_1$  и  $Q_2$ , полученные отсеками 1 и 2 соответственно (рисунок 14), примут вид:

$$\frac{\delta Q_1}{dt} = \beta_{1,1} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{1,2} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} - \frac{\delta Q_{nep}}{dt} + \frac{\delta Q_{вн}}{dt}, \quad (2.17)$$

$$\frac{\delta Q_2}{dt} = \beta_{2,1} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{2,2} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} + \frac{\delta Q_{nep}}{dt} - \frac{\delta Q_{вн}}{dt}. \quad (2.18)$$

Также в соответствие с формализмом, приведенным в §1.3, скорости изменения чисел молей  $x_{1,1}$ ,  $x_{1,2}$  и  $x_{2,1}$ ,  $x_{2,2}$  компонентов 1 и 2 соответственно в отсеках 1 и 2 соответственно (в соответствие с законами сохранения) примут вид:

$$\frac{dx_{1,1}}{dt} = -\frac{\delta \Delta x_1}{dt}, \quad \frac{dx_{2,1}}{dt} = \frac{\delta \Delta x_1}{dt}, \quad (2.19)$$

$$\frac{dx_{1,2}}{dt} = -\frac{\delta \Delta x_2}{dt} + \frac{\delta \Delta x_2^{(вн)}}{dt}, \quad \frac{dx_{2,2}}{dt} = \frac{\delta \Delta x_2}{dt} - \frac{\delta \Delta x_2^{(вн)}}{dt}; \quad (2.20)$$

скорости изменения внутренних энергий  $U_1$  и  $U_2$  отсеков 1 и 2 соответственно согласно формализму, изложенному в §1.3 (в силу первого начала термодинамики), примут вид:

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_1}{dt} + \mu_{1,1} \frac{dx_{1,1}}{dt} + \mu_{1,2} \frac{dx_{1,2}}{dt}, \quad \frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_2}{dt} + \mu_{2,1} \frac{dx_{2,1}}{dt} + \mu_{2,2} \frac{dx_{2,2}}{dt}. \quad (2.21)$$

Полученная система уравнений (2.10) – (2.21) описывает систему, показанную на рисунке 14. Выполнив в соответствие с этой системой расчеты характеристик ФХП в рассматриваемой ФХС (показанной на рисунке 14), используя входные данные, показанные на рисунке 15, мы получим значения этих характеристик, показанные на рисунке 15.



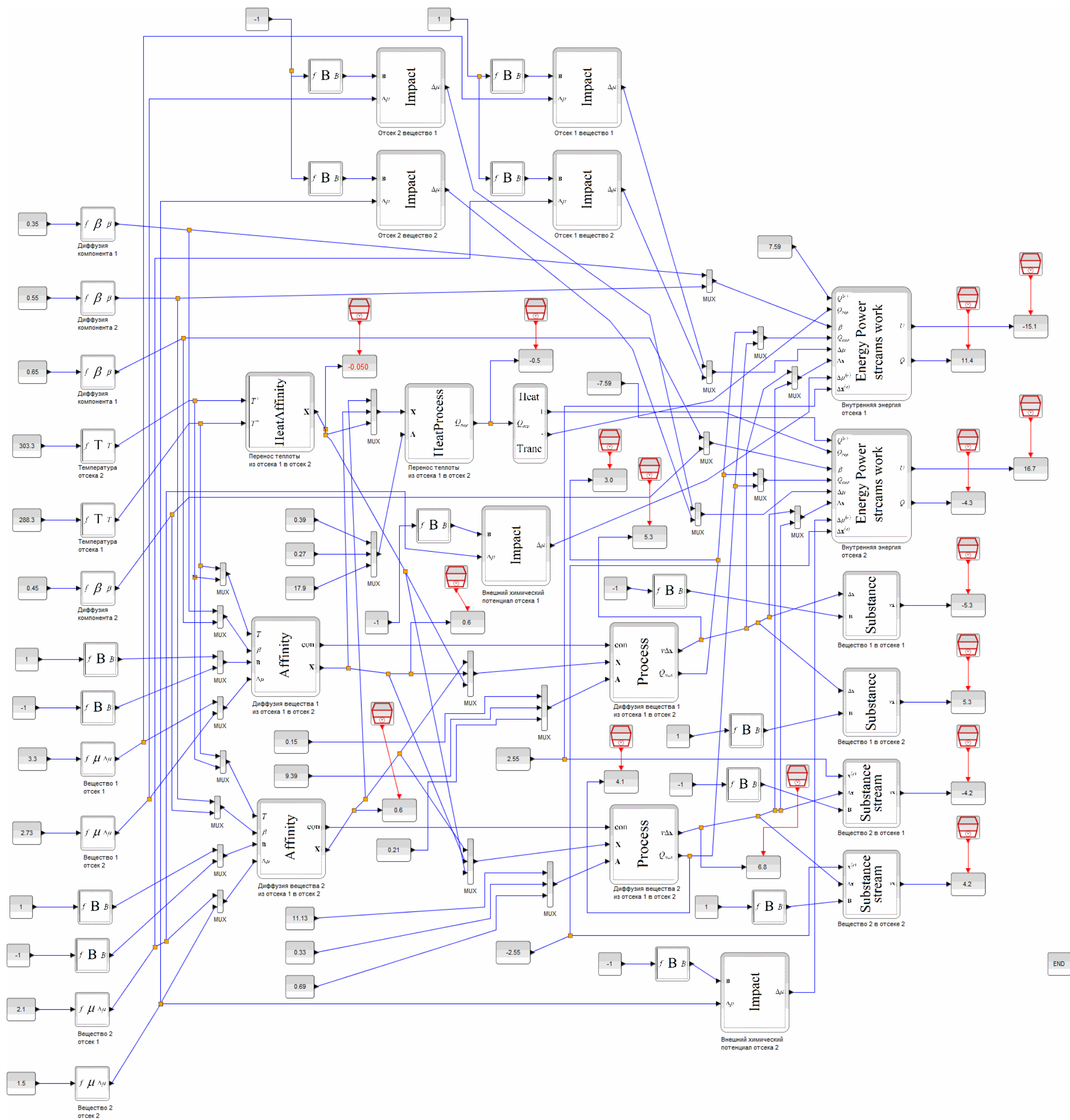
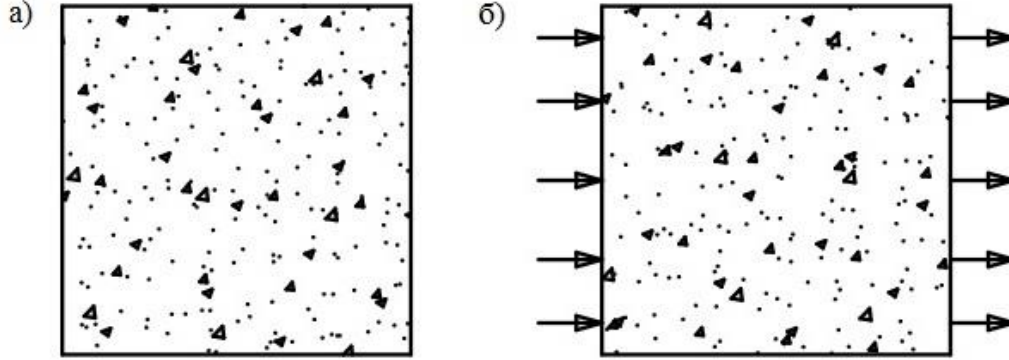


Рисунок 15. Имитационная блок-схема мембранной двухкомпонентной диффузии

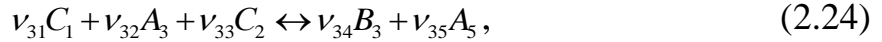
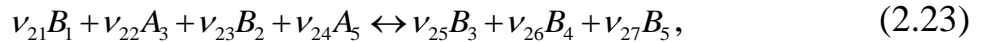
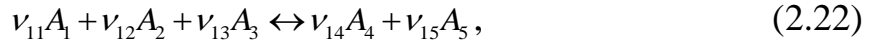
### 2.3.3.4. Однотемпературные химические системы

Итак, мы рассмотрели процессы диффузии, теплообмена, сопряженные эти процессы. Рассмотрим теперь процессы химических превращений в химически-реагируемой системе с идеальным перемешиванием (рисунок 16).



**Рисунок 16. Однотемпературные химические превращения. а) закрытая химическая система; б) открытая химическая система**

В химической системе, показанной на рисунке 16, протекают химические превращения:



где  $A, B, C$  с индексами – соответствующие реактивы;  $\nu$  с индексами – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

В ФХС, показанной на рисунке 16б, потоки реагентов  $A_1, A_5, B_3$  – потоки со стороны внешних химических превращений.

Блочно-имитационная диаграмма системы, показанной на рисунке 16, показана на рисунке 17 (закрытая химическая система) и на рисунке 18 (открытая химическая система). Реакции (2.22) и (2.23) сопряжены между собой.

Рассмотрим систему уравнений системы, показанной на рисунке 16. В соответствие с формализмом, приведенным в §1.3, определим ТС в системе (в соответствие со вторым началом термодинамики для ТС):

$$\Delta X_1 = \frac{T^*}{T} (\nu_{11}\mu_{A_1} + \nu_{12}\mu_{A_2} + \nu_{13}\mu_{A_3} - \nu_{14}\mu_{A_4} - \nu_{15}\mu_{A_5}), \quad (2.25)$$

$$\Delta X_2 = \frac{T^*}{T} (\nu_{21}\mu_{B_1} + \nu_{22}\mu_{A_3} + \nu_{23}\mu_{B_2} + \nu_{24}\mu_{A_5} - \nu_{25}\mu_{B_3} - \nu_{26}\mu_{B_4} - \nu_{27}\mu_{B_5}), \quad (2.26)$$

$$\Delta X_3 = \frac{T^*}{T} (\nu_{31}\mu_{C_1} + \nu_{32}\mu_{A_3} + \nu_{33}\mu_{C_2} - \nu_{34}\mu_{B_3} - \nu_{35}\mu_{A_5}), \quad (2.27)$$

где  $\Delta X_1, \Delta X_2, \Delta X_3$  – ТС (химические сродства) химических реакций (2.22) – (2.24) соответственно;  $\mu$  – химические потенциалы (частные случаи ПВЗ) соот-

ветствующих реактивов;  $T$  - температура химически-реагирующей смеси. Согласно тому же формализму определяем скорости химических реакций в рассматриваемой системе (кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики):

$$\frac{\delta \xi_1}{dt} = R_{11} \Delta X_1 + R_{12} \Delta X_2, \quad \frac{\delta \xi_2}{dt} = R_{21} \Delta X_1 + R_{22} \Delta X_2, \quad \frac{\delta \xi_3}{dt} = R_3 \Delta X_3, \quad (2.28)$$

где  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  - меры химических реакций (2.22) – (2.24) соответственно;  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$  - коэффициенты КМ (коэффициенты реагируемостей) химических реакций (2.22), (2.23) соответственно;  $R_3$  - коэффициент реагируемостей реакции (2.24).

В соответствие с формализмом, приведенным в §1.3, скорости выделения некомпенсированных теплот  $Q_{нек,1}$ ,  $Q_{нек,2}$ ,  $Q_{нек,3}$ , обусловленных химическими реакциями (2.22) – (2.24), определяются согласно:

$$\frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} = (v_{11}\mu_{A_1} + v_{12}\mu_{A_2} + v_{13}\mu_{A_3} - v_{14}\mu_{A_4} - v_{15}\mu_{A_5}) \frac{\delta \xi_1}{dt}, \quad (2.29)$$

$$\frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} = (v_{21}\mu_{B_1} + v_{22}\mu_{A_3} + v_{23}\mu_{B_2} + v_{24}\mu_{A_5} - v_{25}\mu_{B_3} - v_{26}\mu_{B_4} - v_{27}\mu_{B_5}) \frac{\delta \xi_2}{dt}, \quad (2.30)$$

$$\frac{\delta Q_{нек,3}}{dt} = (v_{31}\mu_{C_1} + v_{32}\mu_{A_3} + v_{33}\mu_{C_2} - v_{34}\mu_{B_3} - v_{35}\mu_{A_5}) \frac{\delta \xi_3}{dt}. \quad (2.31)$$

Также в соответствие с формализмом, приведенным в §1.3, имеем в соответствие со стехиометрическими уравнениями баланса и с учетом внешних потоков (в случае, показанном на рисунке 16б):

$$\frac{dx_{A_1}}{dt} = -v_{11} \frac{\delta \xi_1}{dt} + v_{1,A_1}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{1,A_1}^{(вз)}}{dt} + v_{2,A_1}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{2,A_1}^{(вз)}}{dt}, \quad \frac{dx_{A_2}}{dt} = -v_{12} \frac{\delta \xi_1}{dt}, \quad \frac{dx_{C_1}}{dt} = -v_{31} \frac{\delta \xi_3}{dt}, \quad (2.32)$$

$$\frac{dx_{A_3}}{dt} = -v_{13} \frac{\delta \xi_1}{dt} - v_{22} \frac{\delta \xi_2}{dt} - v_{32} \frac{\delta \xi_3}{dt}, \quad \frac{dx_{A_4}}{dt} = v_{14} \frac{\delta \xi_1}{dt}, \quad \frac{dx_{C_2}}{dt} = -v_{33} \frac{\delta \xi_3}{dt}, \quad (2.33)$$

$$\frac{dx_{A_5}}{dt} = v_{15} \frac{\delta \xi_1}{dt} - v_{24} \frac{\delta \xi_2}{dt} + v_{35} \frac{\delta \xi_3}{dt} - v_{1,A_5}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{1,A_5}^{(вз)}}{dt} - v_{2,A_5}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{2,A_5}^{(вз)}}{dt}, \quad (2.34)$$

$$\frac{dx_{B_1}}{dt} = -v_{21} \frac{\delta \xi_2}{dt}, \quad \frac{dx_{B_2}}{dt} = -v_{23} \frac{\delta \xi_2}{dt}, \quad \frac{dx_{B_3}}{dt} = v_{25} \frac{\delta \xi_2}{dt} + v_{34} \frac{\delta \xi_3}{dt} - v_{B_3}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{B_3}^{(вз)}}{dt}, \quad (2.35)$$

где  $v$  с верхним индексом «(вз)» и соответствующими нижними индексами – стехиометрические коэффициенты внешних реакций;  $\xi$  с верхним индексом «(вз)» и соответствующими нижними индексами – меры внешних химических реакций.

Уравнения (2.32) – (2.35) записаны для ФХС, показанной на рисунке 16б. Однако эта система справедлива также и для системы, показанной на рисунке 16а (при условии, что внешние потоки (скорости внешних химических превращений) равны нулю). Таким образом, система уравнений (2.25) – (2.35) описывает ФХП в ФХС, показанной на рисунке 16.

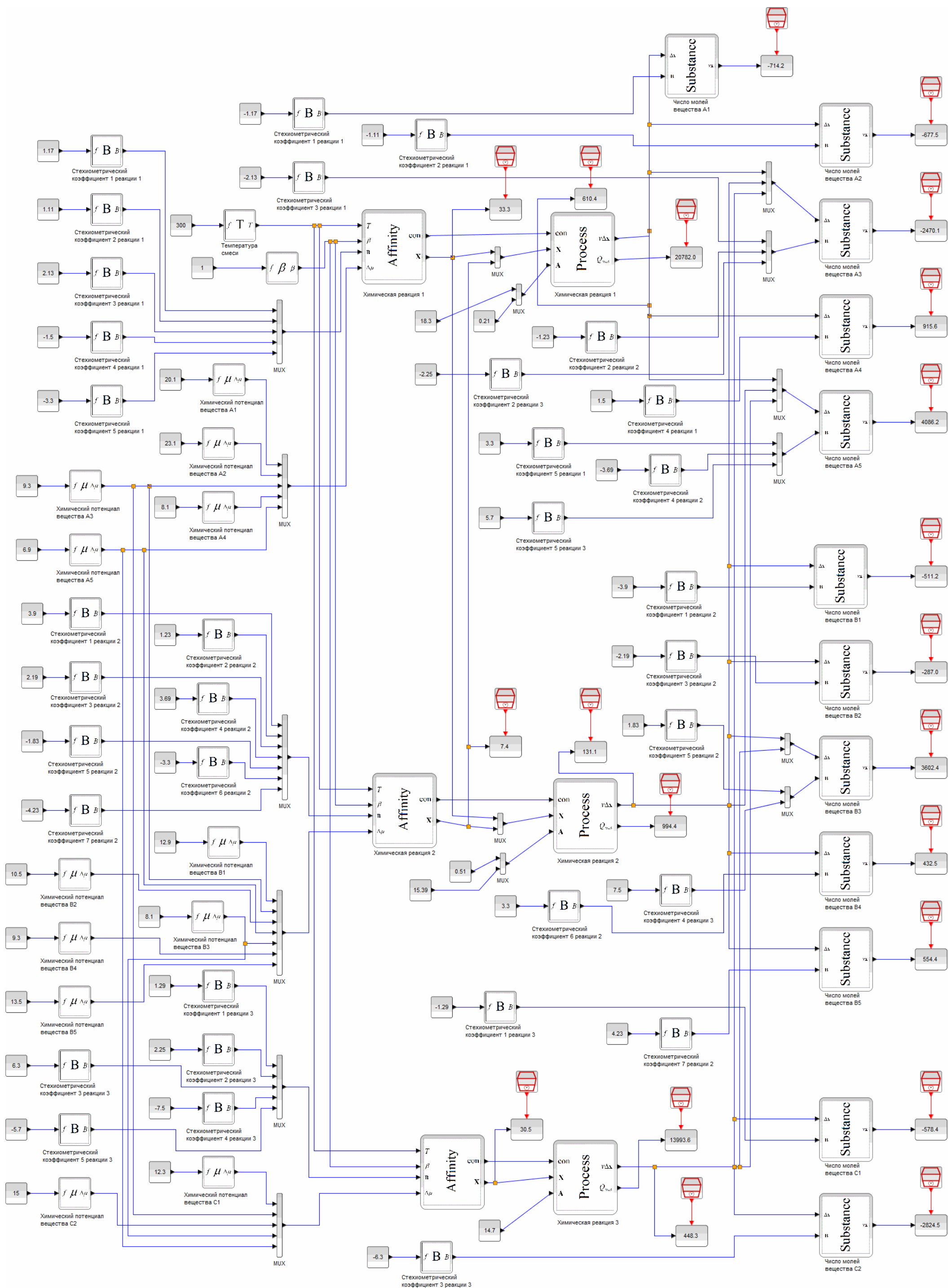


Рисунок 17. Имитационная блок-схема однотемпературной закрытой химической системы с идеальным перемешиванием

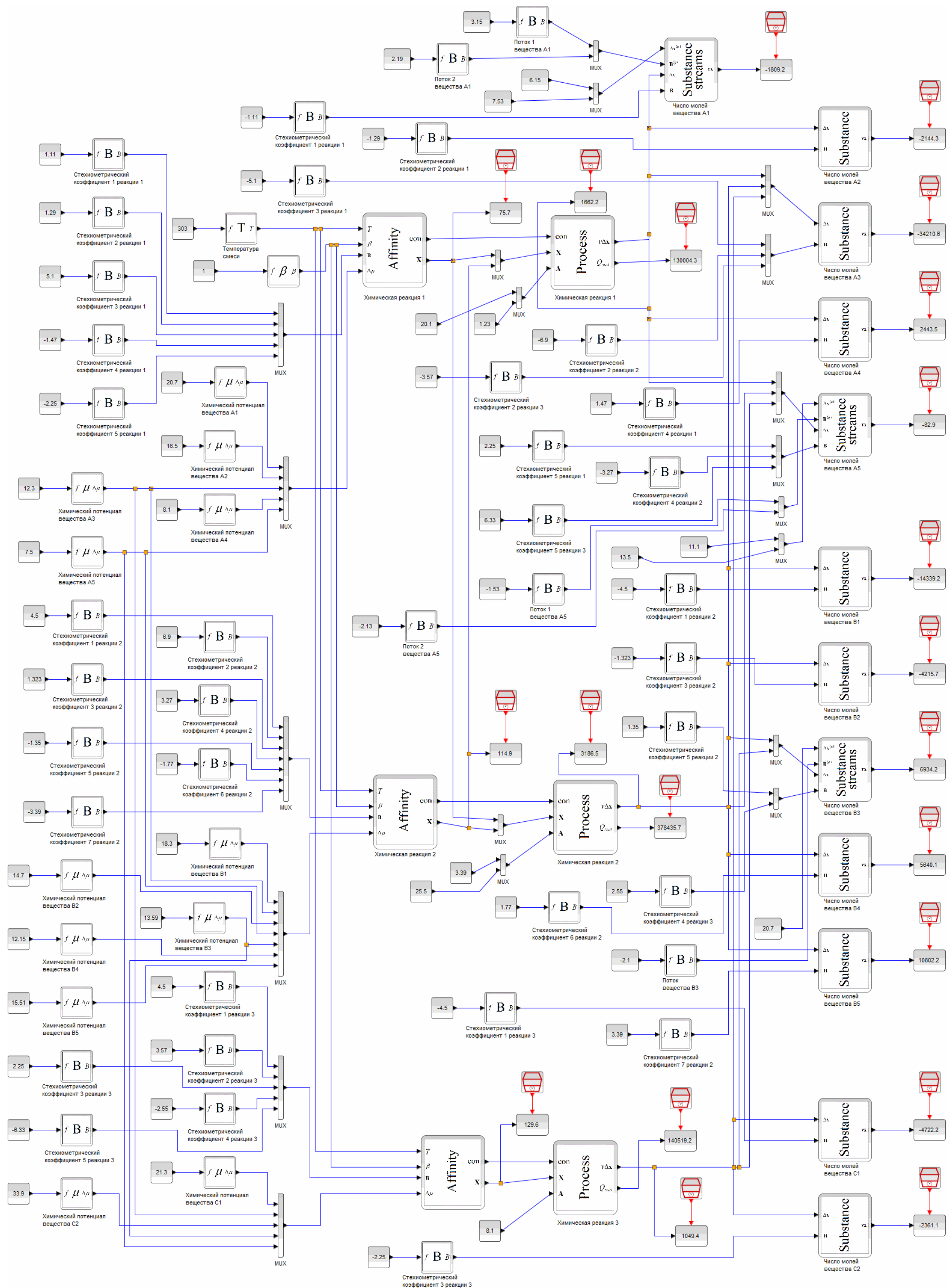


Рисунок 18. Имитационная блок-схема однотемпературной открытой химической системы с идеальным перемешиванием



Таким образом, выполнив расчеты характеристик ФХП в ФХС, показанных на рисунке 16, используя входные данные, приведенные на рисунках 17 и 18 соответственно, получим значения этих характеристик, совпадающих с соответствующими характеристиками, показанных на рисунке 17 и 18. Коэффициенты баланса берем для расчетов из рисунков 17 и 18 без учета знака.

В имитационных блок-схемах, показанных на рисунках 17 и 18, не показана ЭСС и ее теплообмен с внешним окружением. В системе, показанной на рисунке 16, подразумевается фиксированная температура.

### **2.3.3.5. Двухтемпературная химически-реагирующая система**

Рассмотрим теперь более сложный вариант химически-реагирующей системы, химические реагенты которой имеют разные температуры. Всего в системе – две температуры. Эти две температуры могут иметь, как разные фазы, так и одна фаза. Также рассматриваемая система (рисунки 19 (без внешних потоков) и 20 (с внешними потоками)) обменивается теплотой с окружающей средой. В рассматриваемых системах, показанных на рисунках 19 и 20, протекают химические реакции (2.22) – (2.24) (с теми же реагентами); помимо этих реакций существуют еще и процессы теплообмена. Реакции (2.22), (2.23) также сопряжены между собой.

В химических системах, показанных на рисунке 20, те же потоки реагентов, что и в системе, показанной на рисунке 16. Дополнительно еще имеют место и потоки теплоты (рисунок 20). Однако в отличие от системы, показанной на рисунке 16, каждый из этих реагентов, относятся к смесям, каждая из которых имеет свою температуру (см. таблицу 7).

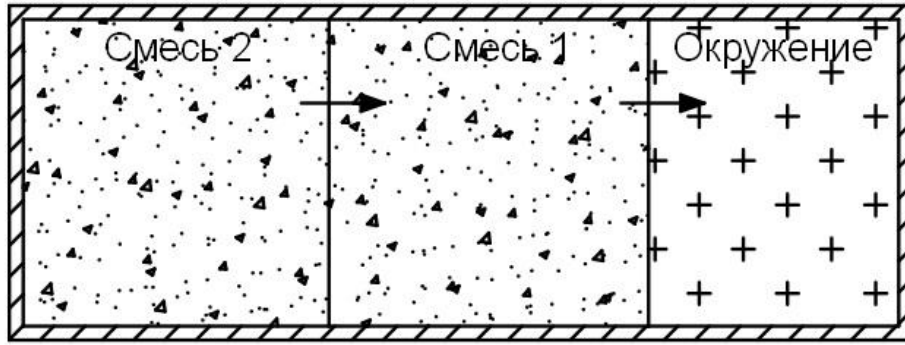
**Таблица 6. Распределение реагентов по смесям (с различными температурами)**

	Смесь 1 (с температурой $T_1$ )	Смесь 2 (с температурой $T_2$ )
Реакция 1	$A_1, A_2, A_3$	$A_4, A_5$
Реакция 2	$B_1, A_3, B_2, B_3$	$A_5, B_4, B_5$
Реакция 3	$C_1, A_3, B_3$	$C_2, A_5$

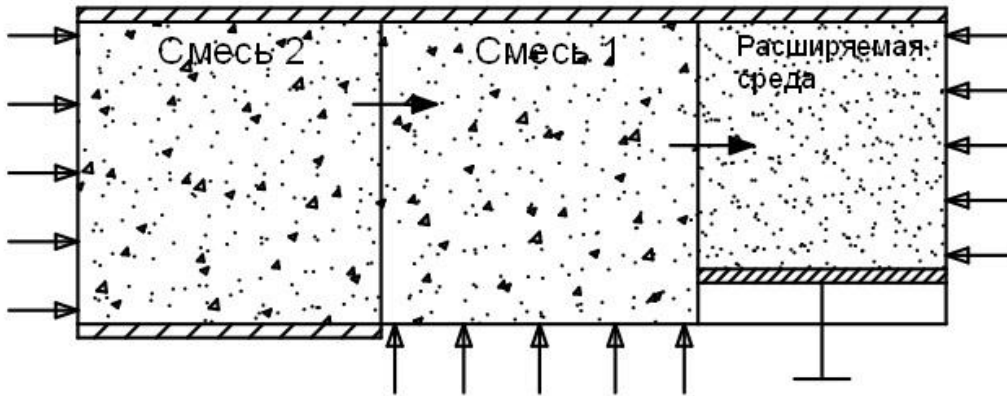
С внешним окружением обменивается только смесь 1 (с температурой  $T_1$ ); смесь 2 (с температурой  $T_2$ ) обменивается теплом со смесью 1.

В системах, показанных на рисунках 19 и 20, химические реакции с процессами теплообмена не сопряжены. Также процессы теплообмена друг с другом не сопряжены.

Имитационные блок-схемы систем, показанных на рисунках 19 и 20, приведены на рисунках 21 и 22 соответственно.



**Рисунок 19. Двухтемпературная химически реагирующая система с теплообменом. Стрелками показано направление теплообмена**



**Рисунок 20. Двухтемпературная химически реагирующая система с теплообменом и внешними потоками (в том числе и внешними потоками теплоты). Стрелками показано направление теплообмена**

Рассмотрим уравнения этих систем. В соответствии с формализмом, приведенным в §1.3, уравнения для ТС (согласно второму началу термодинамики для ТС) примут вид:

$$\Delta X_{\xi_1} = \left( \beta_{11} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{21} \frac{T^*}{T_2} \right) (v_{11}\mu_{A_1} + v_{12}\mu_{A_2} + v_{13}\mu_{A_3} - v_{14}\mu_{A_4} - v_{15}\mu_{A_5}), \quad (2.36)$$

$$\Delta X_{\xi_2} = \left( \beta_{12} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{22} \frac{T^*}{T_2} \right) (v_{21}\mu_{B_1} + v_{22}\mu_{A_3} + v_{23}\mu_{B_2} + v_{24}\mu_{A_5} - v_{25}\mu_{B_3} - v_{26}\mu_{B_4} - v_{27}\mu_{B_5}), \quad (2.37)$$

$$\Delta X_{\xi_3} = \left( \beta_{13} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{23} \frac{T^*}{T_2} \right) (v_{31}\mu_{C_1} + v_{32}\mu_{A_3} + v_{33}\mu_{C_2} - v_{34}\mu_{B_3} - v_{35}\mu_{A_5}), \quad (2.38)$$

$$\Delta X_{Q,21} = \frac{T^*}{T_1} - \frac{T^*}{T_2}, \quad \Delta X_{Q,1p.c} = \frac{T^*}{T_{p.c}} - \frac{T^*}{T_1}, \quad (2.39)$$

где  $\Delta X_{\xi_1}$ ,  $\Delta X_{\xi_2}$ ,  $\Delta X_{\xi_3}$  – ТС (химические сродства) химических реакций (2.22) – (2.24) соответственно;  $\Delta X_{Q,21}$ ,  $\Delta X_{Q,1p.c}$  – ТС процессов теплообмена между сме-

сями 2 и 1, смесями 1 и расширяемой системой (рисунок 20) или окружением (рисунок 19) соответственно;  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{21}$  - доли теплоты, полученные отсеками 1 и 2 соответственно, обусловленные химической реакцией (2.22);  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{22}$  - доли теплоты, полученные отсеками 1 и 2 соответственно, обусловленные химической реакцией (2.23);  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{23}$  - доли теплоты, полученные отсеками 1 и 2 соответственно, обусловленные химической реакцией (2.24);  $T_{p.c}$  - температура расширяемой системы (рисунок 20) или окружения (рисунок 19). Также в соответствие с формализмом, приведенном в §1.3, скорости протекания ФХП в рассматриваемой ФХС (рисунок 19 и 20) определяются согласно (кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики):

$$\frac{\delta \xi_1}{dt} = R_{11} \Delta X_{\xi 1} + R_{12} \Delta X_{\xi 2}, \quad \frac{\delta \xi_2}{dt} = R_{21} \Delta X_{\xi 1} + R_{22} \Delta X_{\xi 2}, \quad \frac{\delta \xi_3}{dt} = R_3 \Delta X_{\xi 3}, \quad (2.40)$$

$$\frac{\delta Q_{nep,21}}{dt} = K_{Q,21} \Delta X_{Q,21}, \quad \frac{\delta Q_{nep,1p.c}}{dt} = K_{Q,1p.c} \Delta X_{Q,1p.c}, \quad (2.41)$$

где  $Q_{nep,21}$ ,  $Q_{nep,1p.c}$  - перенесенные теплоты между смесями 2 и 1, смесью 1 и расширяемой системой (рисунок 20) или окружением (рисунок 19) соответственно;  $K_{Q,21}$ ,  $K_{Q,1p.c}$  - коэффициенты переноса теплот между смесями 2 и 1, смесью 1 и расширяемой системой (рисунок 20) или окружением (рисунок 19) соответственно.

Некомпенсированные теплоты  $Q_{нек,1}$ ,  $Q_{нек,2}$ ,  $Q_{нек,3}$ , обусловленных химическими реакциями (2.22) – (2.24), в системе, показанной на рисунках 26 и 27, определяются (в соответствие с формализмом, приведенным в §1.3) согласно (2.29) – (2.31). Теплоты  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_{p.c}$ , полученные смесями 1 и 2, а также расширяемой системой (рисунок 20) или окружением (рисунок 19) соответственно, определяются согласно:

$$\frac{\delta Q_1}{dt} = \beta_{11} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{12} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} + \beta_{13} \frac{\delta Q_{нек,3}}{dt} + \frac{\delta Q_{nep,21}}{dt} - \frac{\delta Q_{nep,1p.c}}{dt} + \frac{\delta Q_1^{(en)}}{dt}, \quad (2.42)$$

$$\frac{\delta Q_2}{dt} = \beta_{21} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{22} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} + \beta_{23} \frac{\delta Q_{нек,3}}{dt} - \frac{\delta Q_{nep,21}}{dt} + \frac{\delta Q_2^{(en)}}{dt}, \quad (2.43)$$

$$\frac{\delta Q_{p.c}}{dt} = \frac{\delta Q_{nep,1p.c}}{dt} + \frac{\delta Q_{p.c}^{(en)}}{dt}, \quad (2.44)$$

где  $Q_1^{(en)}$ ,  $Q_2^{(en)}$ ,  $Q_{p.c}^{(en)}$  - внешние потоки теплоты смесей 1 и 2, а также расширяемой системы (рисунок 20) или окружения (рисунок 19) соответственно. Уравнения (2.39) – (2.41) справедливы как для системы, показанной на рисунке 20, так и для системы, показанной на рисунке 19 (при условии равенства нулю внешних тепловых потоков).

Также в соответствие с формализмом, приведенным в §1.3, скорости приращения чисел молей веществ определяются (в соответствие со стехиометриче-



скими уравнениями баланса) согласно (2.32) – (2.35); скорости приращения ВЭ  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_{p.c}$  смесей 1 и 2, а также расширяемой системой (рисунок 20) или окружения (рисунок 19) соответственно определяются (согласно первому началу термодинамики) в силу (с учетом таблицы 7):

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_1}{dt} + \mu_{A_1} \frac{dx_{A_1}}{dt} + \mu_{A_2} \frac{dx_{A_2}}{dt} + \mu_{A_3} \frac{dx_{A_3}}{dt} + \mu_{B_1} \frac{dx_{B_1}}{dt} + \mu_{B_2} \frac{dx_{B_2}}{dt} + \mu_{B_3} \frac{dx_{B_3}}{dt} + \mu_{C_1} \frac{dx_{C_1}}{dt}, \quad (2.45)$$

$$\frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_2}{dt} + \mu_{A_4} \frac{dx_{A_4}}{dt} + \mu_{A_5} \frac{dx_{A_5}}{dt} + \mu_{B_4} \frac{dx_{B_4}}{dt} + \mu_{B_5} \frac{dx_{B_5}}{dt} + \mu_{C_4} \frac{dx_{C_4}}{dt}, \quad (2.46)$$

$$\frac{dU_{p.c}}{dt} = \frac{\delta Q_{p.c}}{dt} - p_{p.c} \frac{dV_{p.c}}{dt}, \quad (2.47)$$

где  $p_{p.c}$ ,  $V_{p.c}$  - давление и объем соответственно расширяемой системы (рисунок 20).

Полученная система уравнений (2.29) – (2.47) справедлива для ФХС, показанной на рисунке 20, также и для ФХС, показанной на рисунке 19 (при условии равенства нулю внешних потоков вещества и теплоты, а также постоянном объеме окружения).

Система, показанная на рисунке 19 и 20, является расширением системы, показанной на рисунке 16. Аналогично и система уравнений (2.29) – (2.47) является обобщением системы уравнений (2.25) – (2.35).

Выполнив расчет по уравнениям (2.29) – (2.47) характеристики ФХП в ФХС, показанных на рисунках 19 и 20, используя входные данные, показанные на имитационных блок-схемах (рисунки 21 и 22 соответственно), мы получим значения этих соответствующих характеристик, приведенные на рисунках 21 и 22 соответственно. Стехиометрические коэффициенты баланса химических реакций (2.22) – (1.1118) берем с рисунков 21 и 22 без учета знака этих коэффициентов баланса.

ФХС, показанная на рисунках 19 и 20 (и соответственно система уравнений (2.22) – (2.40)), может быть, как гомогенной, так и гетерогенной.

Показанные на рисунках 21 и 22 имитационные блок-схемы ФХС, показанных на рисунках 19 и 20, применимы как для моделирования случая температур разных фаз (соответственно гетерогенные химические реакции), так и двух температур в одной фазе (гомогенные химические реакции). Для того, чтобы в последнем случае учесть взаимодействие между подфазам с разными температурами, необходимо ввести соответствующие ПВЗ (или линейную комбинацию соответствующих ПВЗ) и подключить ее к блокам соответствующих ТС (химических средств).

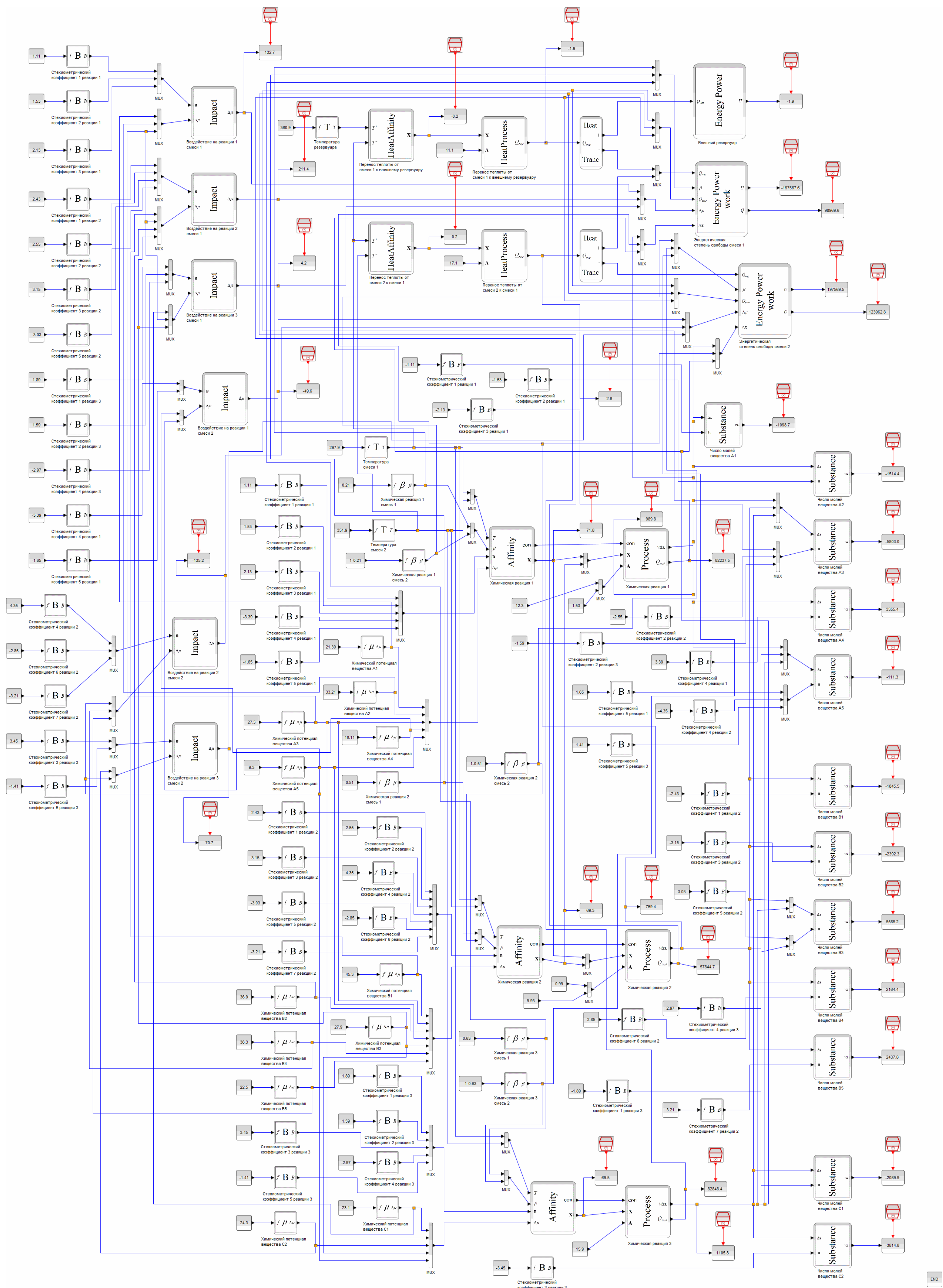


Рисунок 21. Имитационная блок-схема двухтемпературной химической системы. Внешние потоки отсутствуют

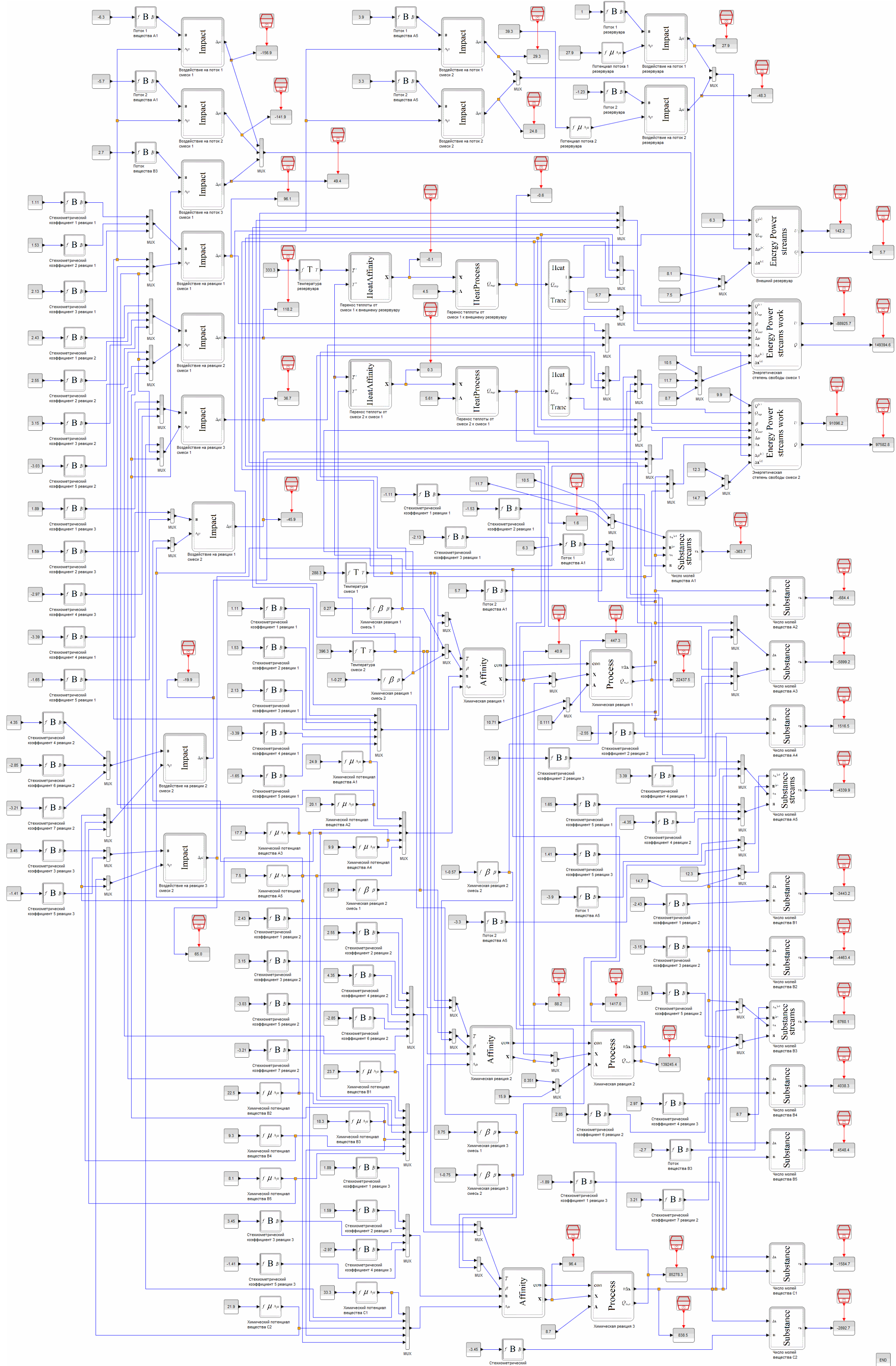


Рисунок 22. Имитационная блок-схема двухтемпературной химической системы. Внешние потоки присутствуют

## **§2.4. Матричная реализация формализма современной неравновесной термодинамики**

Как видно из формализма современной неравновесной термодинамики, изложенном в 1.3.2, этот формализм можно переписать в матричном виде, а ФС для СВП и внешних потоков можно рассчитать параллельно. Это дает возможности для векторизации (горизонтально масштабируемого распараллеливания) расчетов в соответствии с формализмом современной неравновесной термодинамики (изложенном в 1.3.2). Для записи в матричном виде этого формализма помимо матричных операций (сложения, вычитания, умножения матриц, умножение и деления матрицы на число) используются операции поэлементного умножения (обозначается  $\cdot^*$ ) и деления матриц (обозначается  $\cdot/$ ). Эти матричные операции реализованы, например, в MatLab [36], Scilab [37].

### ***2.4.1. Описание матричной реализации формализма современной неравновесной термодинамики***

Матричная реализация формализма современной неравновесной термодинамики представляет собой замену в структурном типе данных ФХС (рисунок 2) массива КС на массивы значений величин, входящих в структурный тип данных КС (рисунок 3), а также массив структурных типов данных ЭСС (рисунок 3) заменяется на матрицу ПВЗ, массив сообщенных теплот ЭСС, массив скоростей изменения внутренних энергий ЭСС. Аналогично в структурном типе данных ФХС (рисунок 2) массивы структурных типов данных ФХП и потоков (рисунок 4 и 5) заменяются на соответствующие массивы ТС, скоростей протекания ФХП, а также на КМ рассматриваемой ФХС, массив скоростей выделения некомпенсированных теплот, на матрицу долей выделения некомпенсированных теплот, массивы внешних потоков, матрицы баланса ФХП и внешних потоков.

Затем на этом описанном видоизмененном структурном типе данных ФХС запускается алгоритм, реализующий формализм современной неравновесной термодинамики, изложенный в 1.3.2, а также переписанный в матричном виде. В соответствии с этим алгоритмом осуществляется расчет характеристик ФХС (ПВЗ, КМ, ТС, скоростей протекания ФХП, долей некомпенсированных теплот, скоростей подвода теплот ЭСС, скоростей изменения КС (в том числе и ВЭ)), а также выходные характеристики системы.

Также в описанную матричную реализацию формализма современной неравновесной термодинамики входят алгоритмы, выделяющие память под описанные массивы и матрицы. Описанные матрицы (КМ, матрицы баланса ФХП и внешних потоков, матрицы ПВЗ, некомпенсированных внешних теп-

лот), входящие в описанный выше видоизмененный структурный тип данных ФХС, являются разреженными. Это позволяет одновременно рационально использовать ресурсы ЭВМ и возможности векторизации.

Для синтеза описанного выше видоизмененного структурного типа данных ФХС используется алгоритм, также входящих в матричную реализацию формализма современной неравновесной термодинамики, описанного в 1.3.2, преобразующий заданную пользователем структуру ФХС в этот структурный тип данных.

#### ***2.4.2. Входные и выходные данные матричной реализации формализма современной неравновесной термодинамики***

Входными данными матричной реализации формализма современной неравновесной термодинамики являются:

- структура заданной ФХС (какими КС она описывается, какие ФХС в ней протекают, какие потоки в нее поступают);
- ФС для СВП, внешних потоков и ее выходных характеристик.

Структура заданной ФХС может быть представлена, например, в виде:

- описанной в §2.3 блочной диаграммы, реализующей формализм современной неравновесной термодинамики;
- диаграммы, аналогичной рисунку 1 (показывающей, какие в ней фазы, какие подфазы, какие гомогенные, гетерогенные и межфазные ФХП в ней протекают).

Выходными данными матричной реализации формализма современной неравновесной термодинамики являются рассчитанные характеристики заданной ФХС (ПВЗ, КМ, ТС, скорости протекания ФХП, доли некомпенсированных теплот, скорости подвода теплот ЭСС, скорости изменения КС (в том числе и ВЭ)).

### **2.5. Подведение итогов и заключение**

Итак, в настоящем разделе мы рассмотрели различные подходы программной реализации формализма современной неравновесной термодинамики. Рассмотрим достоинства и недостатки каждого из этих подходов.

Программная реализация формализма современной неравновесной термодинамики (описанного в 1.3.2) в виде графа избавляет от необходимости преобразования пользовательской структуры ФХС, если она изначально задана в виде КС, ФХП и внешних потоков, определяющих эти КС, а также упрощает (по сравнению с матричной реализацией) преобразование этой структуры. Также в случае этой реализации на многопроцессорной ЭВМ, каждый процессор которой реализует экземпляры каждого структурного типа данных сущностей



современной неравновесной термодинамики, становится возможной распараллеливание расчета на каждом процессоре. Однако при такой реализации формализма на векторном процессоре такое распараллеливание становится затруднительным.

Главным преимуществом матричной реализации формализма современной неравновесной термодинамики, описанного в 1.3.2, является векторизация. Такая реализация выигрывает на векторных процессорах, а также платформах, реализующих векторизацию. Однако матричная реализация требует преобразования заданной пользователем структуры ФХС.

В работах [15, 41, 42] было показано, что рассматриваемый формализм современной неравновесной термодинамики является расширением химической кинетики и прочих математических моделей ФХП. Поэтому рассматриваемая программная библиотека является развитием таких существующих библиотек математического моделирования химических превращений, как, например, KINET [43]. Программа KINET позволяет решать прямые и обратные задачи химической кинетики; в основу математического ядра этой программы положен формализм химической кинетики [43] – частный случай рассматриваемого потенциально-потокowego формализма.

Также рассматриваемая программная реализация ППМ, вбирающая в себя различные частные модели ФХП [15], является расширением соответствующих реализаций математических моделей в технике и технологии [44 – 48]. Эта реализация представляет собой единый подход к компьютерной симуляции и компьютерному анализу ФХП, что существенно упрощает компьютерную реализацию задачи моделирования и анализа этих процессов.

## РАЗДЕЛ 3. ПАКЕТ SIMULATIONNONEQPROCSS 0.1.0

В настоящем разделе рассматриваются возможности пакета SimulationNonEqProcSS 0.1.0, а также установка этого пакета. Пакет SimulationNonEqProcSS 0.1.0 был написан на базе Scilab 6.0.1, поэтому возможности этого пакета определяются возможностями Scilab 6.0.1, а также дополнительными возможностями, внесенными разработчиками и авторами этого пакета SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (в частности, возможностью моделирования ФХП методами современной неравновесной термодинамики).

### §3.1. Обзор возможностей пакета SimulationNonEqProcSS 0.1.0

Пакет SimulationNonEqProcSS 0.1.0 предназначен для симуляции физических и физико-химических систем, в которых протекают процессы различной физической и химической природы, и представляет собой блочный симулятор.

#### ***3.1.1. Возможности моделирования в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 комплексных физических и физико-химических систем***

Для моделирования физических и физико-химических систем необходимо решение систем дифференциальных уравнений; для этого в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 предусмотрена соответствующая палитра блоков (непрерывное время), в которую входят блоки дифференцирования, интегрирования.

##### **3.1.1.1. Возможности моделирования физико-химических процессов**

Для моделирования ФХП в пользовательской ФХС пользователем составляется блочная схема ФХП в этой системе, имитация которой затем выполняется SimulationNonEqProcSS 0.1.0. Для создания блочной диаграммы ФХП в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 имеется совокупность палитр блоков, содержащих описанные в §2.3 блоки, реализующие описанный в 1.3.2 формализм современной неравновесной термодинамики. В эти палитры блоков Non-equilibrium process входят следующие палитры (блоки этих палитр описаны в таблице 3):

- палитра блоков координат состояния;
- палитра блоков ЭСС;
- палитра блоков ФХП;
- палитра блоков ТС;
- палитра ПВЗ.

Для задания ФС (ФР) СВП, а также функций для ВХС пользовательской ФС или ФХС в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 используются математические блоки палитры математических блоков. Эти математические блоки включают в себя задаваемые пользователем параметры (каждый математический блок имеет «свои» задаваемые параметры). Также для заданий ФС для СВП, ВВ предусмотрены пользовательские программируемые блоки (на С, Fortran, Scilab 6.0.1 [37]), а также интерполяционные блоки.

Блоки, реализующие формализм современной неравновесной термодинамики, а также математические блоки, блоки дифференцирования, интегрирования, соединенные между собой, показывают, какие ФХП определяют какие КС, какие ТС движут какие ФХП, какие ПВЗ определяют какие ФС и работу каких ЭСС, а также какие КС, скорости протекания ФХП, ТС определяют какие СВП (представляемые в виде ФС с использованием математических блоков). На основании этой связи SimulationNonEqProcSS 0.1.0 строит соответствующую систему динамических уравнений, численное решение которой далее выполняется в SimulationNonEqProcSS 0.1.0.

### **3.1.1.2. Возможности моделирования электрических цепей**

Для моделирования электрических цепей SimulationNonEqProcSS 0.1.0 содержит палитру электрических блоков, в которую входят, в том числе и управляемые электрические компоненты (управляемое сопротивление, управляемая ЭДС, и.т.д.), а также датчики тока, напряжения, потенциала. Для моделирования зависимости управляемых сопротивлений, ЭДС, других величин также используются математические блоки, программируемые блоки, интерполяционные блоки, на которых и строятся эта зависимости. На основании этих блоков рисуется схема электрической цепи, которая затем переводится SimulationNonEqProcSS 0.1.0 в систему динамических уравнений, численное решение которой далее выполняется в SimulationNonEqProcSS 0.1.0.

В общем случае электрические цепи содержат компоненты, характеризующиеся протеканием в них ФХП (например, ЛИА, ТЭ). В таком случае мы имеем дело с комплексной системой.

Для описания электрических цепей, содержащих такие компоненты, мы помимо блок-схемы такой цепи строим описанные блок-схемы ФХП в таких компонентах. Комбинируя построенную блок-схему этих электрических цепей с блок-схемами ФХП в рассматриваемых компонентах, мы получим блок-схему этой комплексной системы. На основании этой блок-схемы SimulationNonEqProcSS 0.1.0 синтезирует систему уравнений динамики этой комплексной системы, затем в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 выполняется численное решение уравнений этой системы.



### **3.1.1.3. Возможности задания параметров**

Для моделирования комплексных ФС и ФХС необходимо знать параметры (или диапазоны их возможных значений), входящие в ФС (ФР) для СВП в этих системах. С этой целью можно воспользоваться блоками, задающими константные значения (палитра блоков воздействий). Однако, если одно и то же константное значение входит в несколько ФС для разных СВП, то константными блоками пользоваться неудобно. С этой целью имеется возможность задания имен этих переменных и их соответствующих значений в контексте моделируемой блок-схемы. Для такого задания используется оператор присваивания языка Scilab 6.0.1 [37].

Более того, если необходимо одни такие параметры вычислить через другие, то в контексте имеется возможность также написать на языке Scilab 6.0.1 [37] соответствующий код.

Использование контекстного задания описанных параметров позволяет упростить диаграмму.

### **3.1.1.4. Возможности вывода результатов моделирования**

Для визуализации результатов моделирования динамики комплексной системы (в виде графиков, в виде числовых значений величин) имеется соответствующая палитра регистрационных блоков. Она содержит компоненты, визуализирующие временную зависимость в виде графиков, в виде числовых значений (индикаторный компонент), зависимость одной величины от другой в виде кривых зависимостей.

### **3.1.1.5. Возможности задания внешних воздействий**

Для задания внешних воздействий имеется палитра блоков внешних воздействий (в которую также входят блоки, задающие постоянные внешние воздействия, которые также можно использовать для вышеописанного задания постоянных коэффициентов (параметров)). Помимо постоянных внешних воздействий имеется возможность задания синусоиды, линейно возрастающего воздействия, ступенчатого воздействия, прямоугольные импульсы.

Внешние воздействия также могут быть заданы в виде табличной зависимости задаваемой величины от времени (имеется соответствующий блок палитры табличных блоков). Данные в этот блок могут быть как считаны из текстового файла, так и введены графически.

## **3.1.2. Возможности моделирования дискретных систем**

Помимо анализа непрерывных систем SimulationNonEqProcSS 0.1.0 позволяет выполнять численный анализ и моделирование дискретных систем. Для

этого в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 предусмотрена соответствующая палитра блоков, которая наряду с математической палитрой блоков позволяет задавать блок-схемы дискретных систем. Эти блок-схемы дискретных систем также SimulationNonEqProcSS 0.1.0 преобразовывает в систему уравнений этих систем. Затем SimulationNonEqProcSS 0.1.0 выполняет численное решение этой системы.

Более того, дискретные блоки также в общем случае могут работать наравне с непрерывными блоками. Также к блок-схемы дискретных систем могут содержать описанные блоки визуализации.

### ***3.1.3. Возможности моделирования систем управления и диагностики***

Для синтеза системы управления предусмотрены соответствующие блоки, входящие в блок-схемы систем автоматического управления [37]. Эти блоки входят, как в палитру непрерывного времени, так и в палитру дискретного времени. С помощью этих блоков строятся соответствующие алгоритмы систем (схемы управляемых систем строятся с помощью описанных ранее блоков). Затем, путем моделирования построенных схем осуществляется настройка алгоритмов управления и диагностики.

### ***3.1.4. Прочие возможности моделирования SimulationNonEqProcSS 0.1.0***

SimulationNonEqProcSS 0.1.0 содержит блоки, моделирующие звук. Это целесообразно использовать, например, моделируя звук, издаваемый динамиком, а также звук, преобразовываемый в электрические сигналы микрофоном. Также имеются блоки, позволяющие сохранять результаты моделирования в переменную или в файл, который затем можно использовать.

### ***3.1.5. Возможности использования подсхем***

В SimulationNonEqProcSS 0.1.0 имеется возможность задания пользовательских функций (с использованием языков программирования C/Fortran/Scilab 6.0.1). А также имеется возможность использования подсхем, как отдельных блоков. Эти подсхемы открываются в отдельном окне.

### ***3.1.6. Вспомогательные возможности SimulationNonEqProcSS 0.1.0***

Как уже отмечалось в 3.1.1, имеется возможность задания значений коэффициентов, входящих в модели пользовательских систем, в контексте. Эти коэффициенты могут быть получены из табличных данных. В контексте же эти

данные, как и отмечалось в 3.1.1, необходимо переписать через оператор присваивания. SimulationNonEqProcSS 0.1.0 дает возможность автоматизации перевода табличной записи этих данных в запись этих данных через оператор присваивания. Имеется возможность обрабатывать несколько таких табличных файлов. Полученная запись данных через оператор присваивания сохраняется в текстовом файле.

Также возникает необходимость сохранения полученных динамик в виде табличных файлов. SimulationNonEqProcSS 0.1.0 также дает возможность сохранения динамик, записанных в переменные, в виде табличных файлов, причем имеется также возможность задать заголовки этих таблиц, а также имена файлов этих таблиц. Также имеется возможность обрабатывать несколько таких переменных динамик в несколько соответствующих табличных файлов.

Аналогично электрическим блокам и блокам, реализующим современную неравновесную термодинамику, в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 имеется палитра термогидравлических блоков.

## **§3.2. Установка пакета SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

SimulationNonEqProcSS 0.1.0 распространяется в виде дистрибутива для операционных систем Windows x64 и для Windows x32. Дистрибутив SimulationNonEqProcSS 0.1.0 для Windows x64 не установится на Windows x32, в то время как дистрибутив SimulationNonEqProcSS 0.1.0 для Windows x32 может быть установлен и на Windows x64.

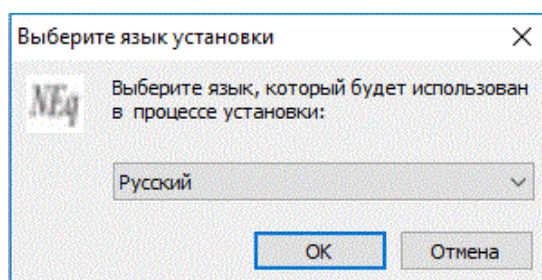
Для того, чтобы моделировать в SimulationNonEqProcSS 0.1.0 электрические и термогидравлические схемы, необходим специальный компилятор GCC, поставляемый с SimulationNonEqProcSS 0.1.0. Этот компилятор GCC также поставляется для Windows x64 и для Windows x32.

### **3.2.1. Основная установка SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

Для основной установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0 на Windows x64 используется дистрибутив SetupSimulationNonEqProcSS\_x64, а на Windows x32 – соответственно дистрибутив SetupSimulationNonEqProcSS. Клик по одному из этих двух дистрибутивов автоматически запускает процесс установки. Установка SimulationNonEqProcSS 0.1.0 на Windows x64 аналогична установке на Windows x32, поэтому далее будет рассмотрена установка SimulationNonEqProcSS\_x64 0.1.0 на Windows x64.

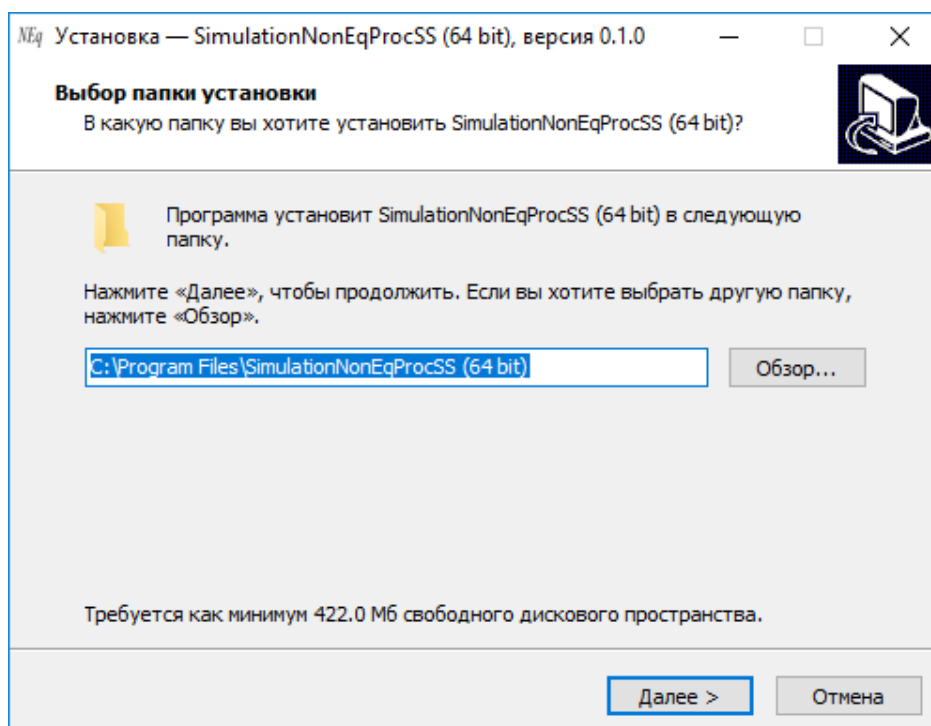
Процесс установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (после запуска соответствующего дистрибутива SetupSimulationNonEqProcSS\_x64 для Windows x64 или соответствующего дистрибутива SetupSimulationNonEqProcSS для Windows x32) начинается с окна выбора языка установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0

(рисунок 23). В этом окне выбора языка установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0 можно выбрать язык установки Русский или English. Нажатие кнопки ОК продолжает установку SimulationNonEqProcSS 0.1.0, а кнопки Отмена прерывает установку.



**Рисунок 23. Окно выбора языка установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

Выбрав язык установки, мы переходим к окну выбора папки установки (рисунок 24). В нем мы выбираем папку, в которую установится SimulationNonEqProcSS 0.1.0. Нажатие на кнопку Далее продолжает установку SimulationNonEqProcSS 0.1.0, а на кнопку Отмена – прерывает установку.

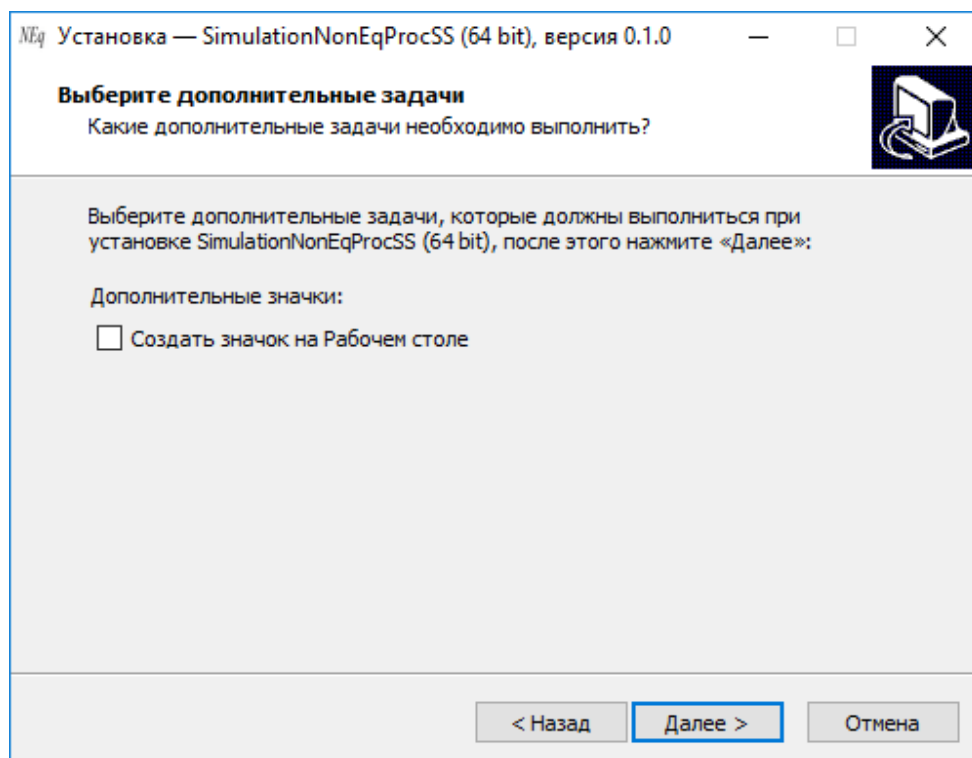


**Рисунок 24. Окно выбора папки установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

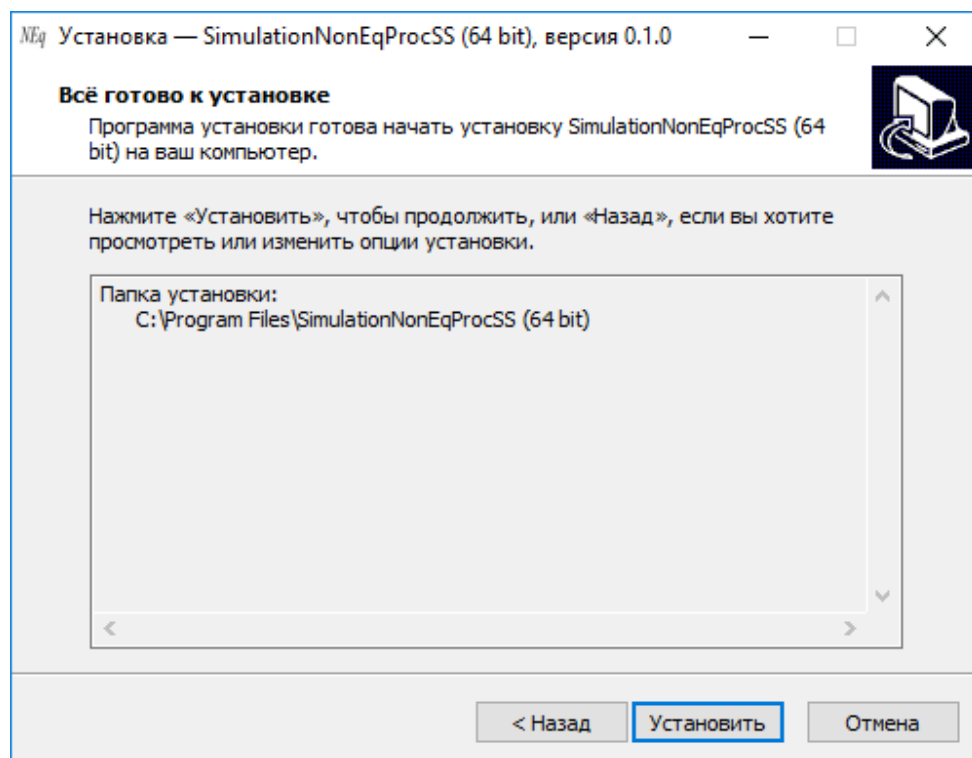
После выбора папки установки мы переходим к окну создания значка на рабочем столе (рисунок 25). Нажатие на кнопку Назад возвращает к окну выбора папки установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (рисунок 24), нажатие на кнопку Далее продолжает установку SimulationNonEqProcSS 0.1.0, а нажатие на кнопку Отмена – прерывает установку SimulationNonEqProcSS 0.1.0.

Задав создание значка на рабочем столе (или задав не задание значка на рабочем столе), мы переходим к окну, на котором отображаются опции уста-

новки SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (рисунок 26). В этом окне отображаются выбранные в предыдущих окнах (рисунки 24, 25) опции установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0.



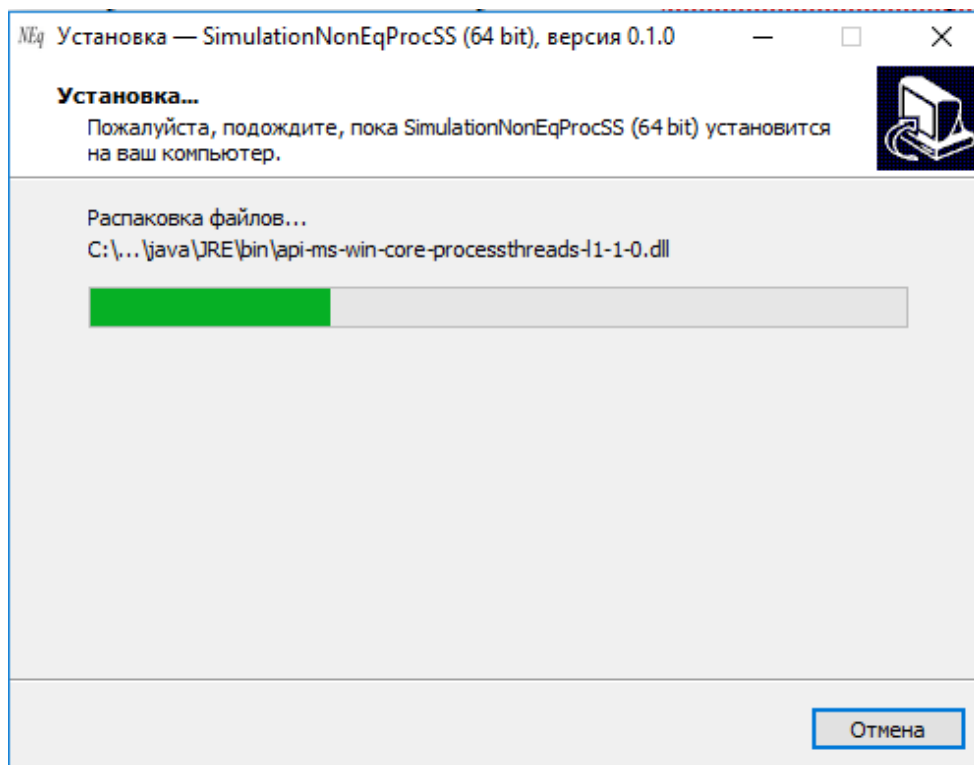
**Рисунок 25. Окно создания значка на рабочем столе**



**Рисунок 26. Окно опций установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

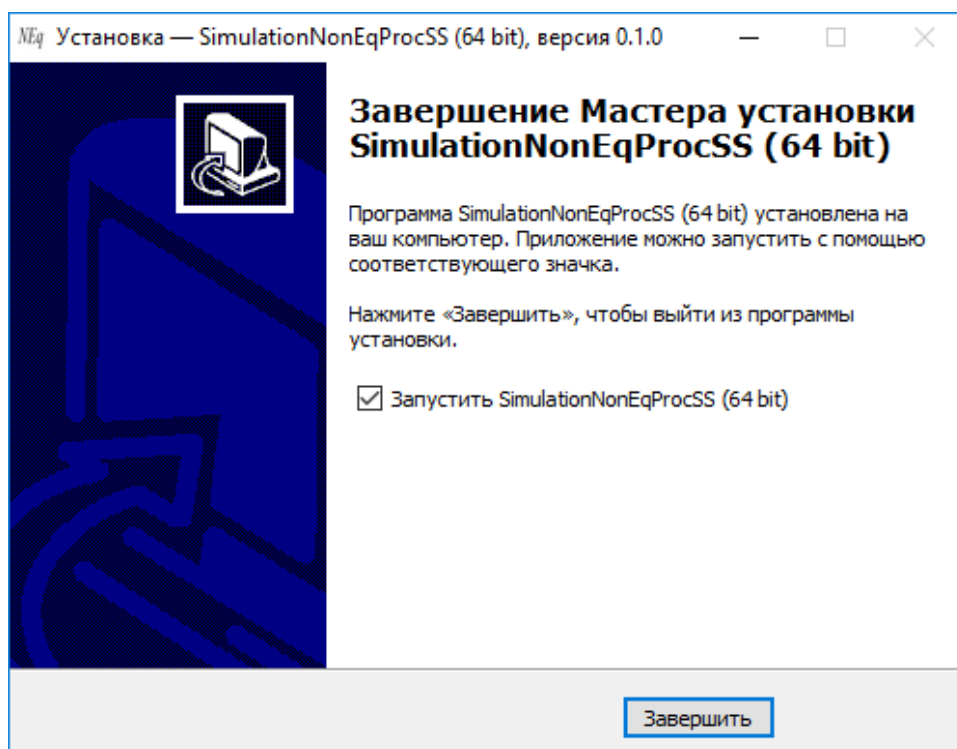
Нажатие на кнопку Назад возвращает к окну выбора создания или не создания значка на рабочем столе, нажатие на кнопку Установить запускает сам

процесс установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0, прогресс которой отображается в окне установки (рисунок 39), а нажатие на кнопку Отмена прерывает процесс установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0.



**Рисунок 27. Окно состояния установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

После завершения установки появляется окно завершения установки (рисунок 28).



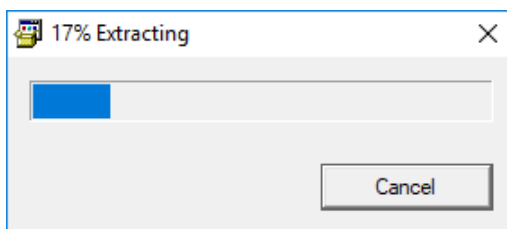
**Рисунок 28. Окно завершения установки SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

Как и видно из рисунка 28, после завершения установки предлагается запустить SimulationNonEqProcSS 0.1.0. Нажатие на кнопку Завершить завершает установку и запускает SimulationNonEqProcSS 0.1.0 в зависимости от поставленной соответствующей галочки.

### **3.2.2. Установка компилятора GCC**

Установка компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 осуществляется путем запуска дистрибутива gcc-6.2.0-64.exe (в случае установки 64-битной версии SimulationNonEqProcSS 0.1.0) или gcc-6.2.0-32.exe (в случае установки 32-битной версии SimulationNonEqProcSS 0.1.0). Как и в случае SimulationNonEqProcSS 0.1.0 установка 32-битной версии GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 осуществляется аналогично 64-битной версии GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0. Поэтому далее установки GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 будет рассмотрена на примере 64-битной версии GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0.

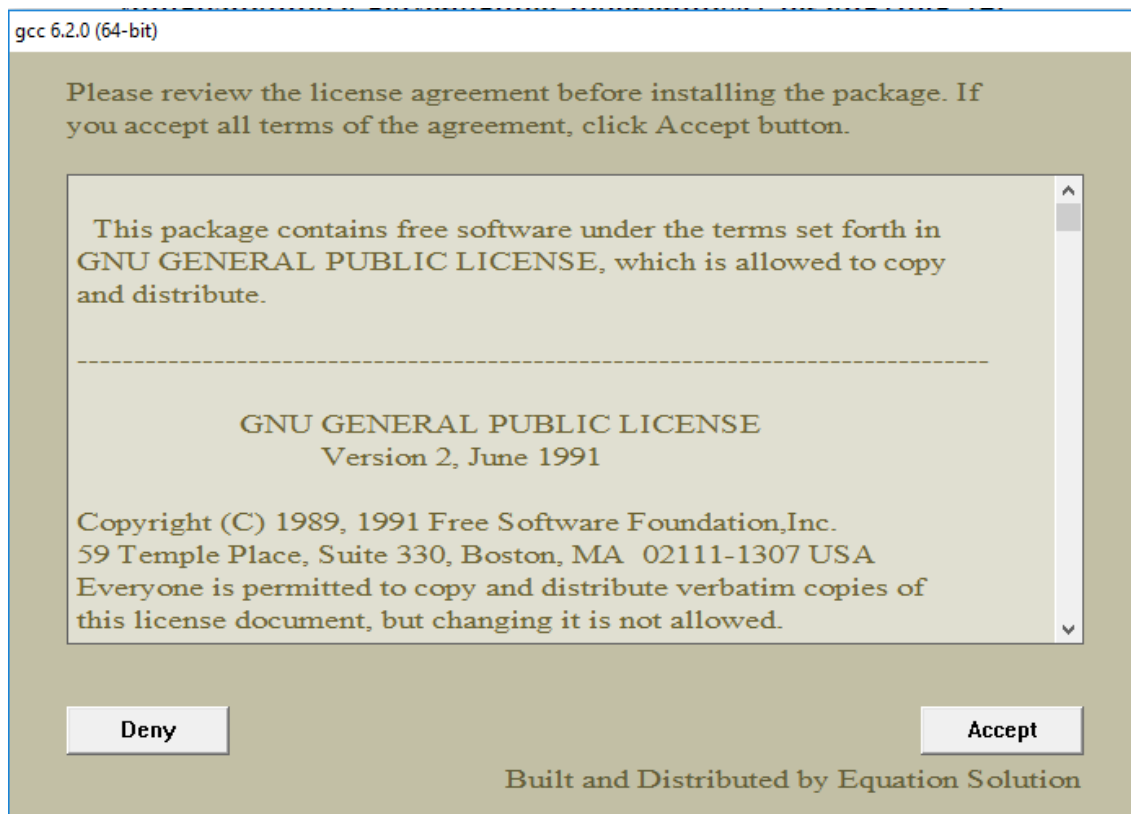
После запуска процесса установки появляется окно прогресса распаковки GCC, показанное на рисунке 29. После распаковки GCC мы переходим к окну лицензионного соглашения, показанному на рисунке 30. Для дальнейшей установки компилятора GCC необходимо принять это лицензионное соглашение (кнопка Assept), для отказа от установки (из-за несогласия с этим лицензионным соглашением) – кнопку Deny.



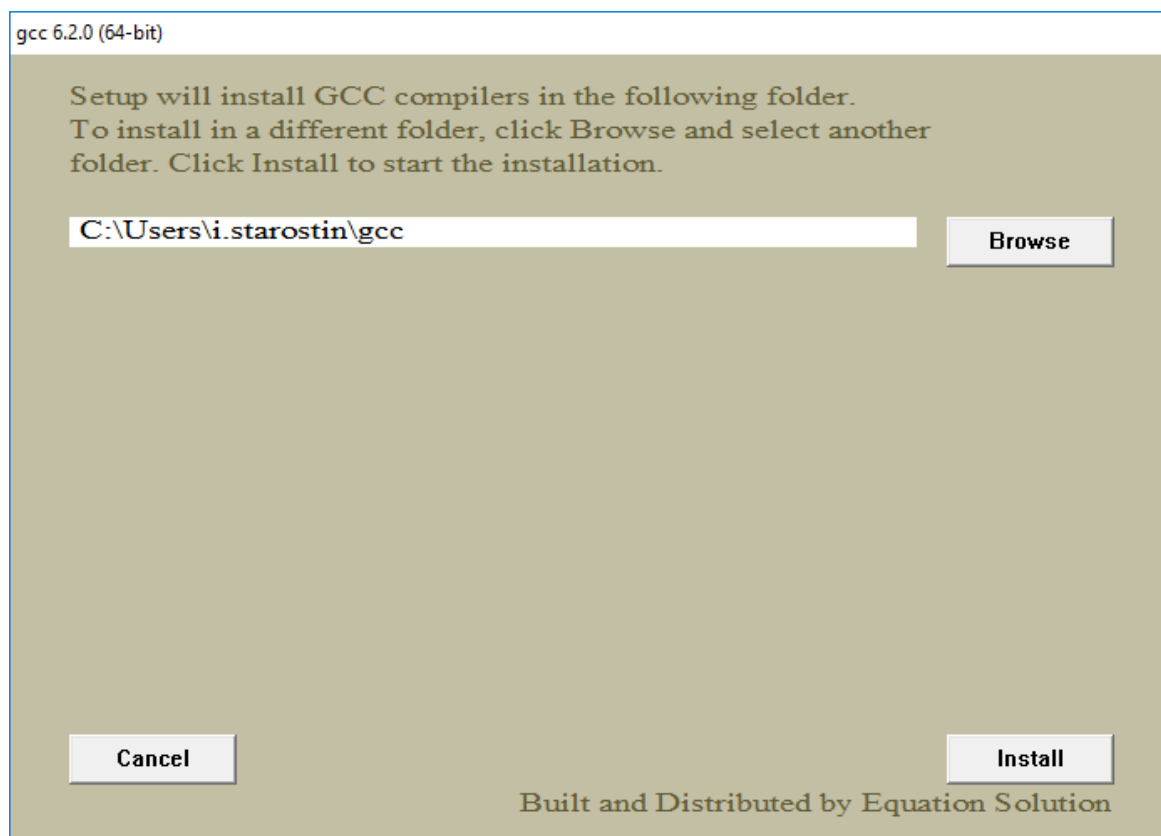
**Рисунок 29. Окно распаковки GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

Приняв лицензионное соглашение, мы переходим к окну выбора папки установки компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (рисунок 31). Нажатие на кнопку Cancel приводит к выходу из программы установки, а нажатие на кнопку Install – к запуску самой установки компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0. Запуск самой установки компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 вызывает окно процесса установки компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (рисунок 32), на котором отображается прогресс установки этого компилятора.

После завершения установки компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 появляется окно завершения установки этого компилятора (рисунок 33). Для завершения установки необходимо нажать кнопку Finish.



**Рисунок 30. Окно лицензионного соглашения GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

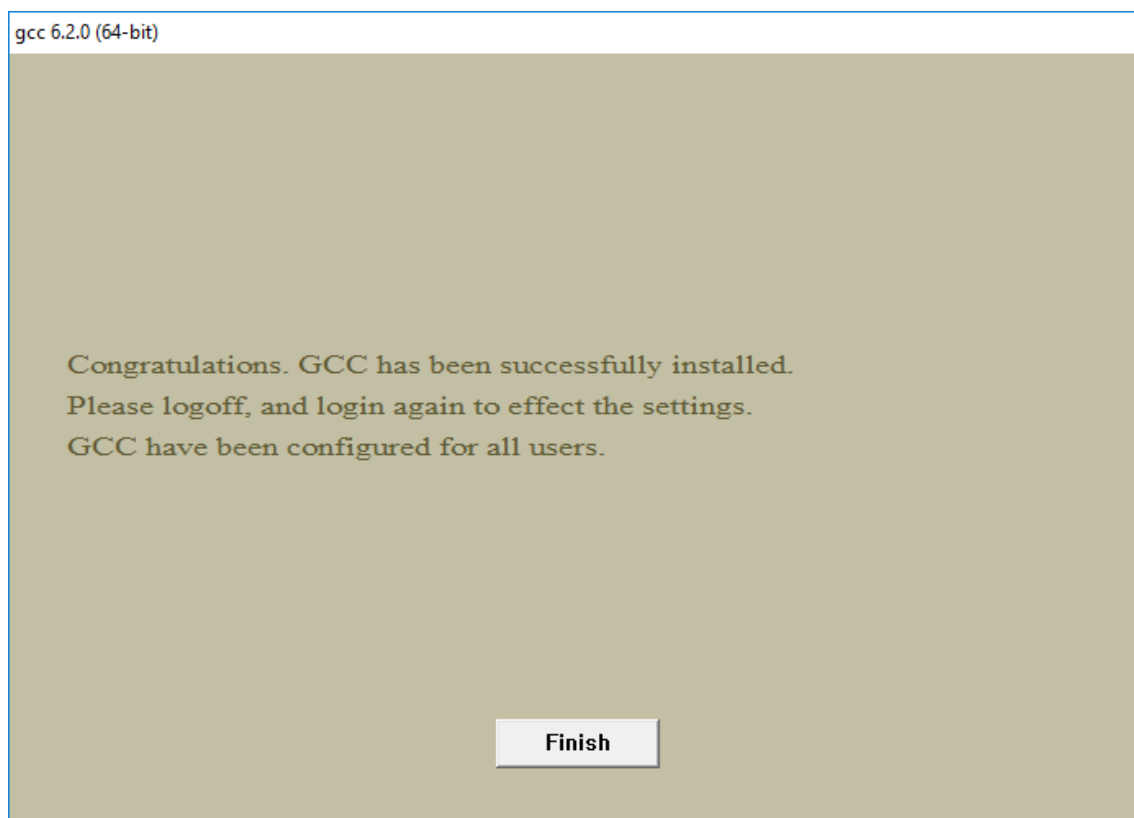


**Рисунок 31. Окно выбора папки установки GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0**





**Рисунок 32. Окно процесса установки GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0**



**Рисунок 33. Окно завершения установки GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

По завершении установки компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 открывается папка, в которой этот компилятор находится.

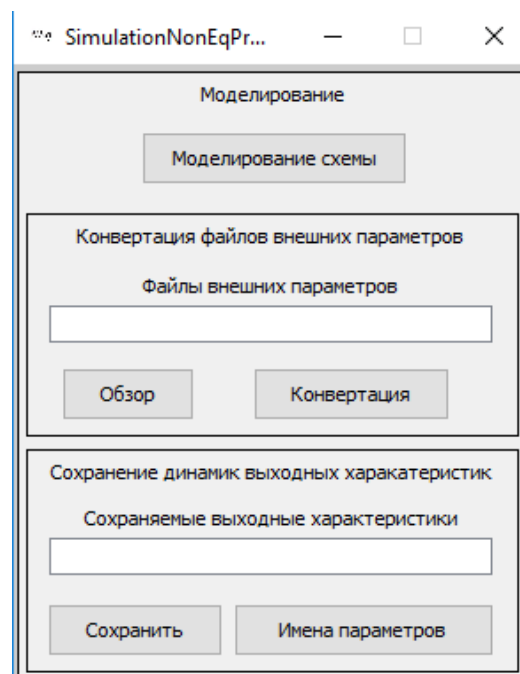
Если после установки компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 этот компилятор не взаимодействует с SimulationNonEqProcSS 0.1.0, то необходимо перезагрузить компьютер. В Windows 10 как правило достаточно перезапустить SimulationNonEqProcSS 0.1.0, если описанная установка компилятора GCC для SimulationNonEqProcSS 0.1.0 осуществлялась параллельно с работой SimulationNonEqProcSS 0.1.0.

### **§3.3. Пользовательский интерфейс SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

Пользовательский интерфейс SimulationNonEqProcSS 0.1.0 представляет собой палитру блоков, а также дает возможность сохранить динамику в табличный формат и преобразовать табличные форматы значений коэффициентов, входящих в пользовательскую модель, к контекстному виду (к записи значений этих коэффициентов через оператор присваивания).

#### ***3.3.1. Интерфейс главного окна SimulationNonEqProcSS 0.1.0***

При запуске SimulationNonEqProcSS 0.1.0 появляется главное окно, показанное на рисунке 34.



**Рисунок 34. Главное окно SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

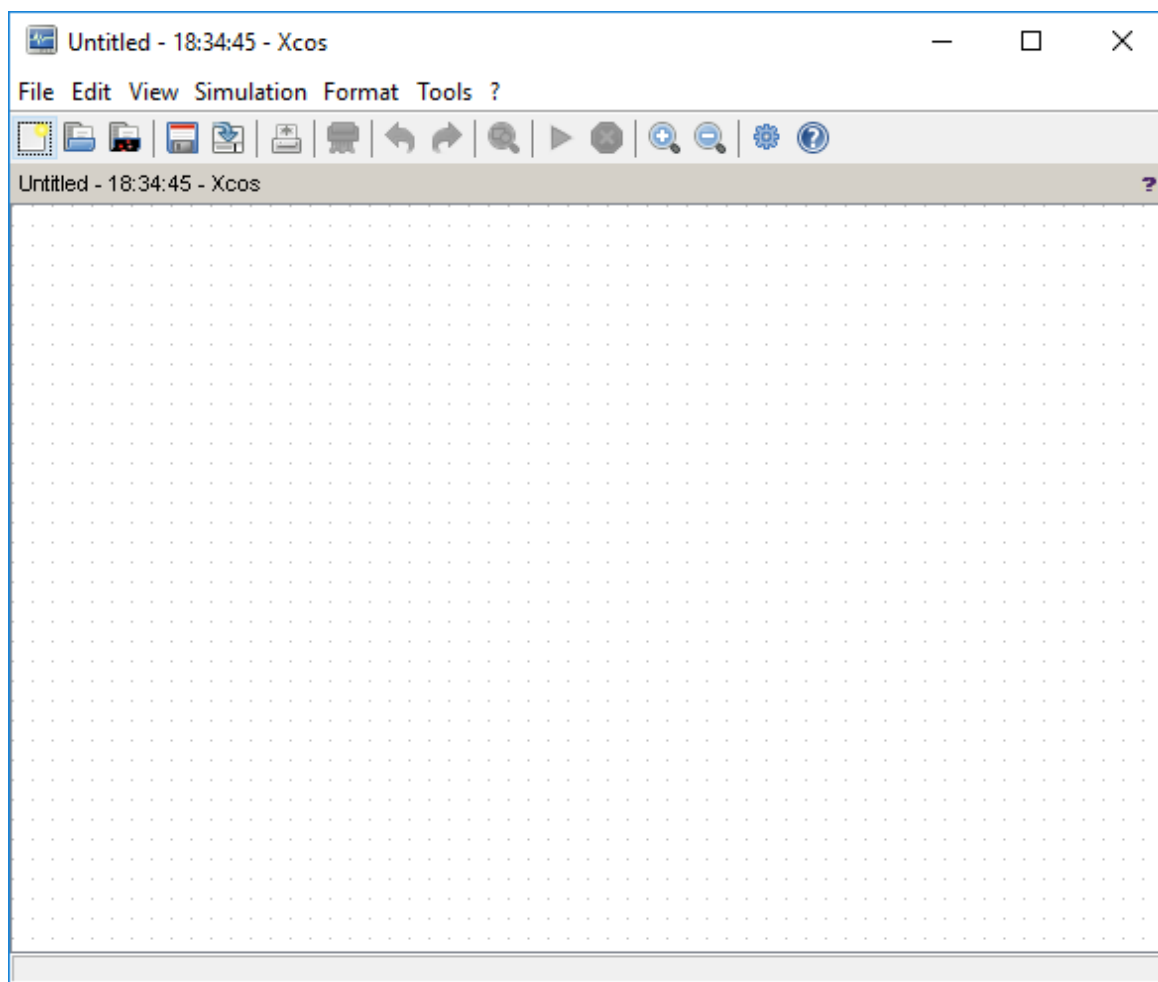
Из этого главного окна запускается моделирование (кнопка Моделирование схемы). В главном окне SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (рисунок 34) имеется интерфейс преобразования табличного файла коэффициентов, входящих в

пользовательскую модель, в форму записи через оператор присваивания (блок Конвертация файлов внешних параметров), а также интерфейс сохранения динамик в табличном виде (блок Сохранение динамик выходных характеристик).

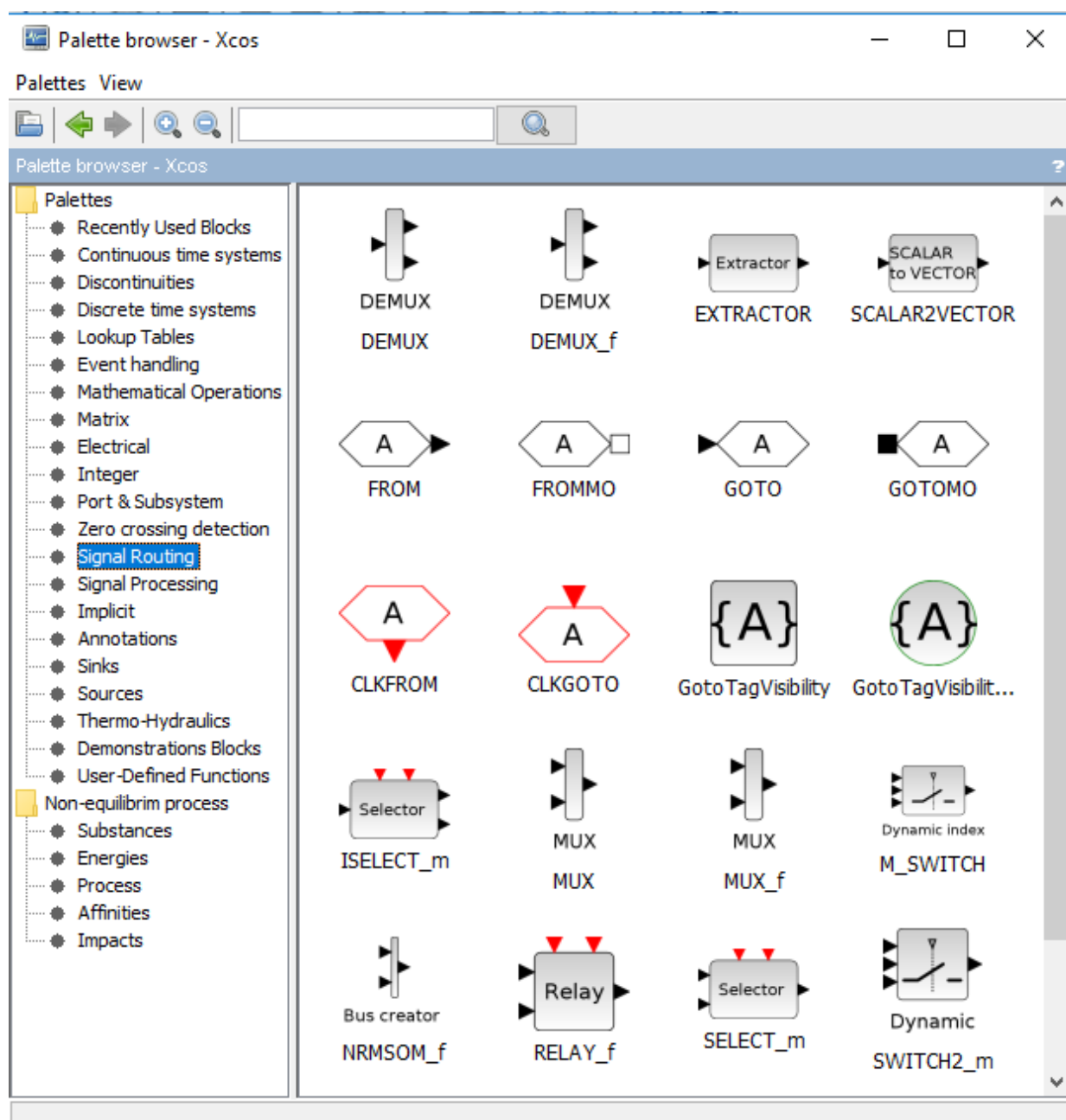
Рассмотрим более подробно каждый из элементов главного окна SimulationNonEqProcSS 0.1.0.

### ***3.3.2. Запуск среды блочного моделирования пользовательской системы***


После нажатия на кнопку Моделирование схемы в главном окне SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (рисунок 34) запускается среда блочного моделирования (рисунок 35) и в большинстве случаев палитры блоков (рисунок 36). Если же палитры блоков, показанные на рисунке 36, не запускаются, то необходимо в главном меню среды блочного моделирования (рисунок 35) перейти View->Palette Browser, и запустятся палитры блоков (рисунок 36). Как и видно из рисунка 36, в палитры блоков входят также палитры, реализующие приведенный в 1.3.2 формализм современной неравновесной термодинамики, приведенные в 2.3.1 в таблице 3.



**Рисунок 35. Среда блочного моделирования пользовательской системы SimulationNonEqProcSS 0.1.0**



**Рисунок 36. Палитра блоков SimulationNonEqProcSS 0.1.0**

Блочные диаграммы пользовательской системы строятся в среде блочно-го моделирования (рисунок 35) путем перетаскивания мышью нужных блоков с палитры блоков (показанной на рисунке 36) и соединения входов блоков с соответствующими выходами. Когда блок-схема пользовательской системы будет описанным образом построена, запускается моделирование (кнопка  в окне среды блочного моделирования) и в процессе моделирования в интерактивном режиме отображаются результаты моделирования (если имеются соответствующие блоки).

Более подробно о построении блочных имитационных диаграмм пользовательских систем, задании параметров блоков и моделирования, контекста среды моделирования, видов блоков речь пойдет в следующем параграфе.

### 3.3.3. Конвертация табличного файла значений коэффициентов

Для конвертации табличного файла коэффициентов необходимо в текстовом окне Файлы внешних параметров перечислить через точку с запятой полные имена файлов внешних параметров, а затем нажать кнопку Конвертация. Запустится процесс конвертации этих файлов и последующего сохранения этих файлов. Также имеется возможность выбора конвертируемых файлов путем нажатия на кнопку Обзор блока Конвертация файлов внешних параметров главного окна SimulationNonEqProcSS 0.1.0 (рисунок 34).

Помимо полного имени конвертируемого табличного файла в текстовом окне Файлы внешних параметров для каждого табличного файла сразу после полного имени этого файла через символ | указывается ориентация таблицы: горизонтальная (символ H) или вертикальная (символ V). Эта ориентация может и не указываться, в таком случае по умолчанию предполагается, что ориентация таблицы вертикальная.

При нажатии кнопки Обзор появляется окно выбора табличного конвертируемого файла (рисунок 37). В этом окне выбираем конвертируемый табличный файл и нажимаем Open. После выбора имени конвертируемого табличного файла появляется окно запроса ориентации табличных данных (горизонтальная или вертикальная) (рисунок 38). Кнопка Да – параметры в столбец, кнопка Нет – параметры в строку.

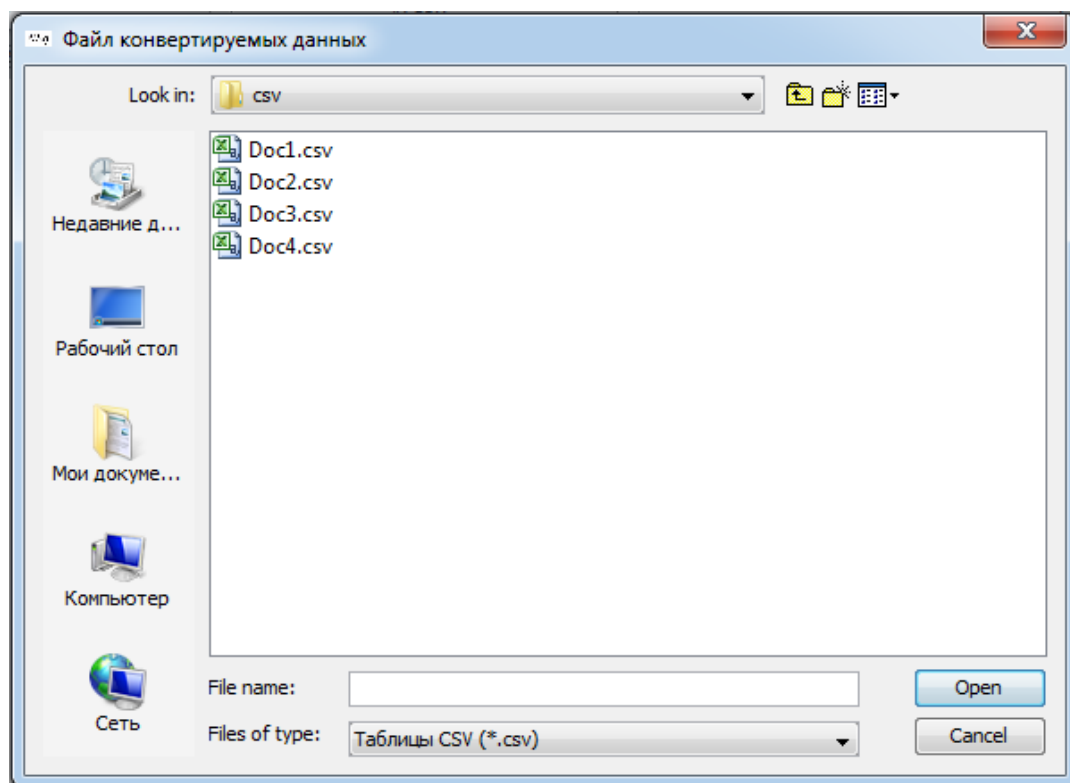
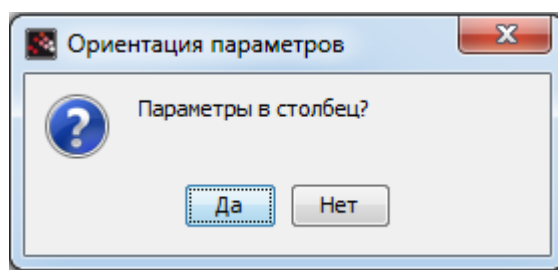


Рисунок 37. Окно выбора файла конвертируемых данных

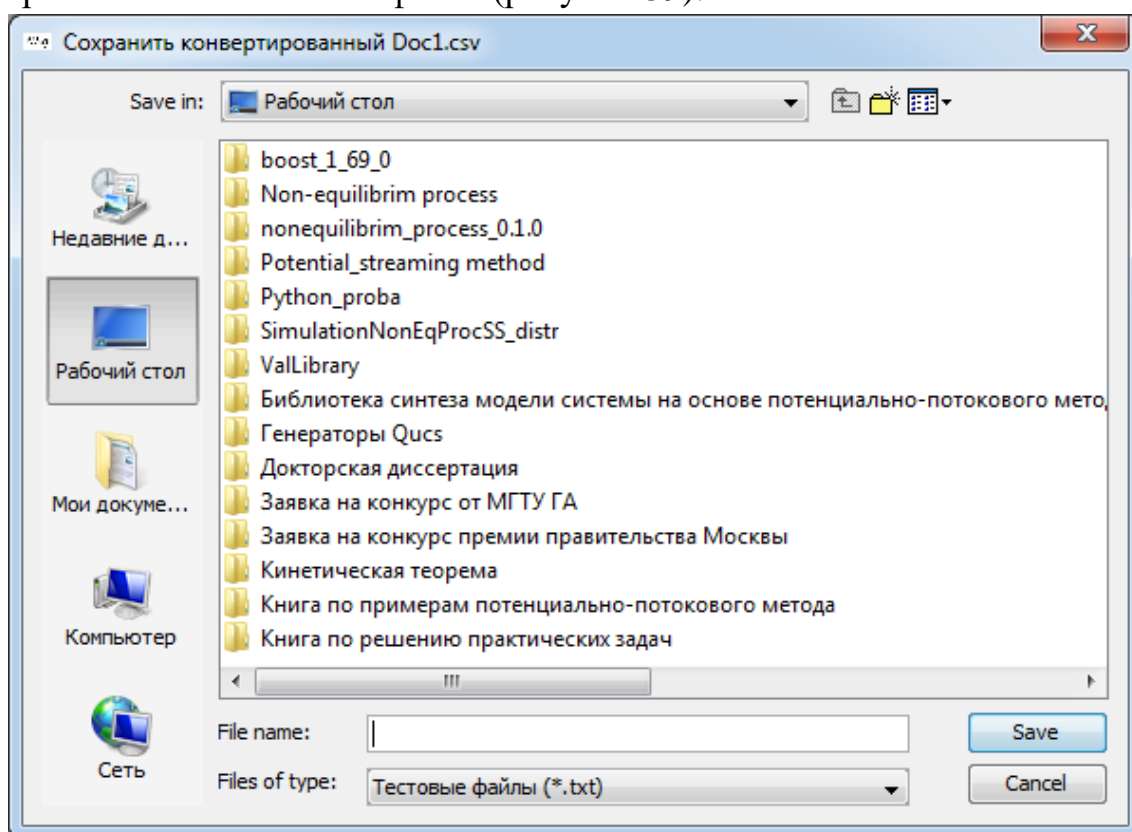
После пользовательского ответа полное имя конвертируемого табличного файла внесется в текстовое окно Файлы внешних параметров (рисунок 34). Если же в окне выбора табличного конвертируемого файла (рисунок 37) нажать Cancel, то это окно закроется, и в текстовое окно Файлы внешних параметров (рисунок 34) не внесется ничего.



**Рисунок 38. Окно пользовательского запроса ориентации параметров**

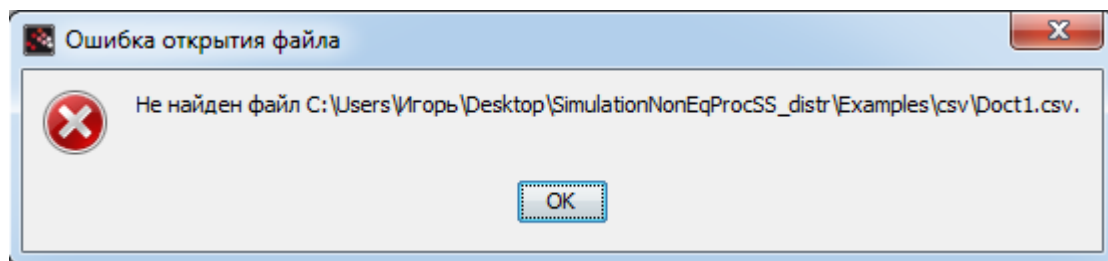
С каждым вышеописанным нажатием кнопки Обзор и с проведением вышеописанных действий в текстовое окно Файлы внешних параметров (рисунок 34) через точку с запятой вносится новое имя файла с атрибутом горизонтальной или вертикальной ориентации таблицы.

Затем выполняется конвертация табличных файлов, нажав на кнопку Конвертация (рисунок 34). После нажатия на эту кнопку для каждого конвертируемого табличного файла появится окно сохранения соответствующего сконвертированного табличного файла (рисунок 39).



**Рисунок 39. Окно сохранения сконвертированного табличного файла**

При нажатии на кнопку Save (рисунок 39) выполняется сохранение соответствующего сконвертированного табличного файла, а при нажатии на кнопку Cancel отменяется конвертация соответствующего файла. Если же в текстовое окно Файлы внешних параметров (рисунок 34) внесено имя несуществующего табличного файла, то появляется сообщение (рисунок 40), и конвертируются следующие файлы.



**Рисунок 40. Сообщения ошибки конвертации не существующего конвертируемого файла**

Таким образом, конвертация табличных файлов значений коэффициентов пользовательской модели осуществляется автоматически в потоковом режиме.

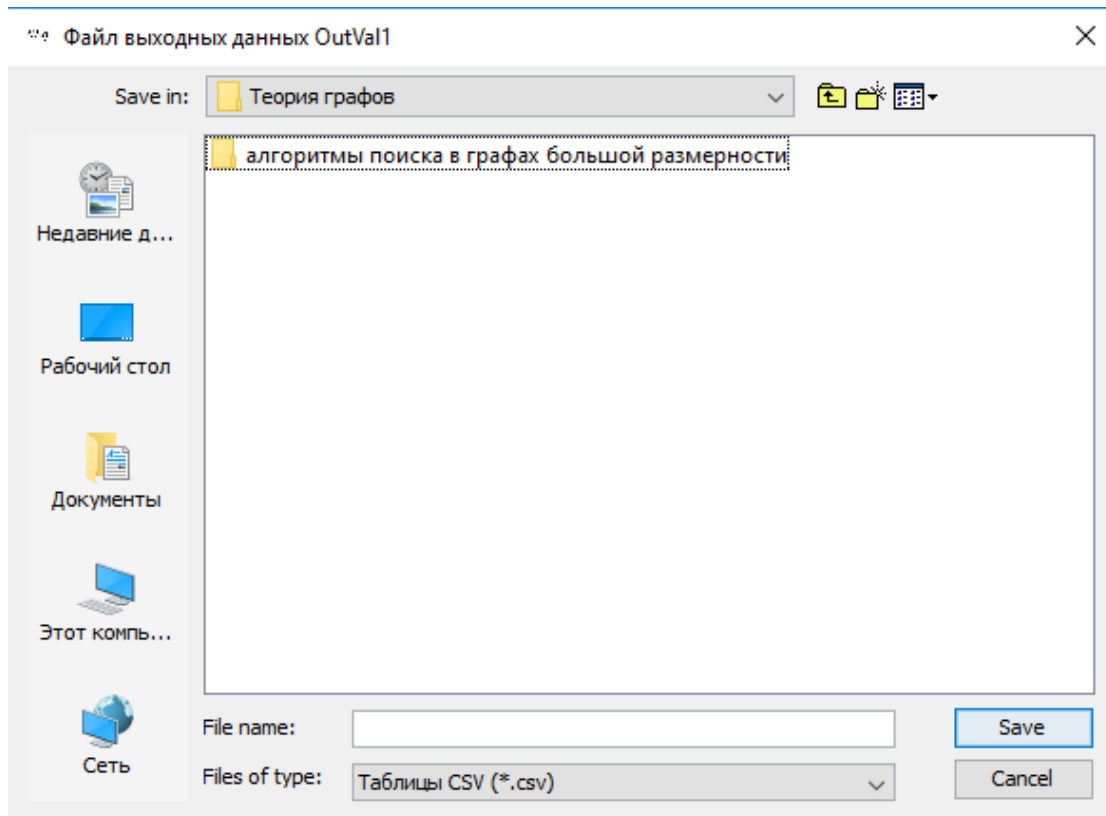
### ***3.3.4. Сохранение динамик характеристик системы***

Сохранение динамик выходных характеристик моделируемой пользовательской системы осуществляется путем записи имен переменных, в которые сохраняются выходные динамики пользовательской системы (имена этих переменных записаны в соответствующие блоки сохранения моделируемых динамик в переменные блок-схемы пользовательской системы), в текстовое окно Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34). В это окно может быть записано, как имя одной переменной, в которую мы сохраняем выходные динамики, так и имена нескольких таких переменных. Затем нажатие на кнопку Сохранить (рисунок 34) запускает процесс сохранения динамики (для всех записанных переменных в окно Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34)). Отметим, что для сохранения выходных динамик переменные, записанные в текстовое окно Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34), должны быть в памяти, т.е. должно быть уже выполнено моделирование блок-схемы пользовательской системы.

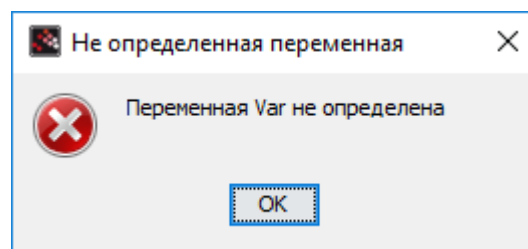
Переменные сохраняемых динамик могут быть записаны в текстовое окно Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34) через пробел, через запятую.

После запуска процесса сохранения выходных динамик появляется окно сохранения выходной динамики в табличный файл (рисунок 41). Нажатие на кнопку Save сохраняет эту динамику и переходит к сохранению следующей динамики, а нажатие на кнопку Cancel – отменяет сохранение текущей динамики

и переходит к сохранению следующей динамики, указанной в текстовом окне Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34). Если же в текстовом окне Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34) записана переменная, которая не сохранена в память, то появляется сообщение об ошибке (рисунок 42). После нажатия на кнопку ОК этого сообщения переходит к сохранению следующей переменной динамики, записанной в текстовое окно Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34).



**Рисунок 41. Окно сохранения выходной динамики в табличный файл**



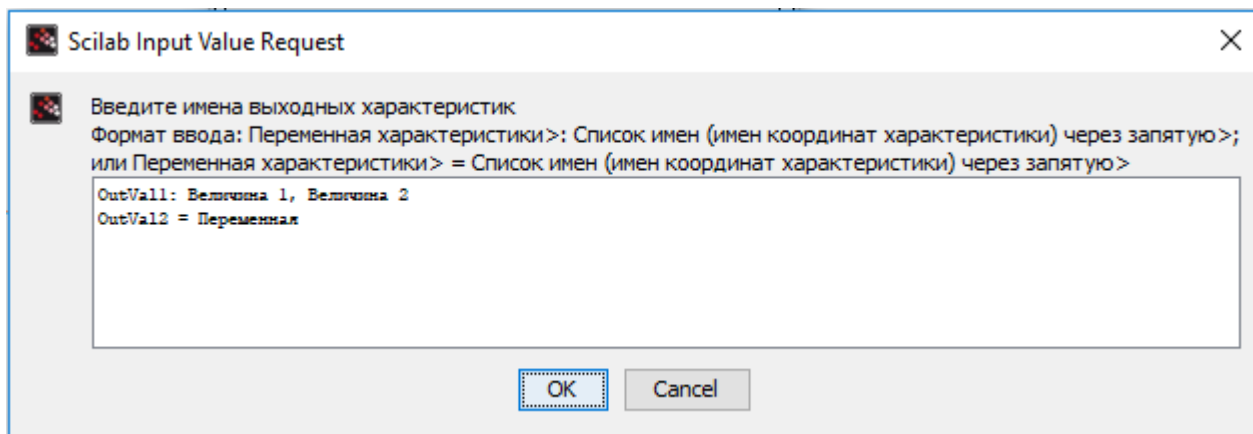
**Рисунок 42. Окно ошибки сохранения не определенной выходной динамики в табличный файл**

Сохраняемые переменные выходных динамик (записанные в соответствующие блоки), представляют собой матричные (табличные) данные. Первый столбец матрицы (таблицы) этих данных – время, а второй и последующие столбцы – значения соответствующих выходных динамических переменных в соответствующие моменты времени. Именно эта матрица и сохраняется в таблицу, дополненную заголовком, которая и сохраняется в табличный файл. Этот



заголовок может быть задан пользователем путем нажатия на кнопку Имена параметров (рисунок 34). В противном случае заголовок сохраняемой в табличный файл этой таблицы генерируется автоматически.

При нажатии на кнопку Имена параметров (рисунок 34) появляется окно ввода имен динамик соответствующих переменных сохраняемых динамик (рисунок 43), записанных в текстовое окно Сохраняемые выходные характеристики (рисунок 34). Эти имена динамик и сохраняются в заголовок описанной таблицы, сохраняемой в табличный файл динамик.



**Рисунок 43. Окно ошибки сохранения не определенной выходной динамики в табличный файл**

Ввод имен сохраняемых динамик осуществляется в соответствие с синтаксисом:

<Переменная сохраняемой динамики>: <Имя первой динамики>,..., <Имя n-ой динамики>

<Переменная сохраняемой динамики> = <Имя первой динамики>,..., <Имя n-ой динамики>

В общем случае число имен динамик, введенных в окно, показанное на рисунке 43, может не совпадать с числом динамик, находящихся в переменной сохраняемых динамик. В таком случае, если число имен динамик, записанных в окно, показанное на рисунке 43, меньше числа динамик, находящихся в переменной сохраняемых динамик, то недостающие имена динамик в табличном файле генерируются автоматически, а в противном случае лишние имена сохраняемых динамик игнорируются.

Если некоторые переменные динамик не записаны в окно, показанное на рисунке 43, то заголовки этих динамик также генерируются автоматически.

### **§3.4. Моделирование функциональной схемы пользовательской системы**

Функциональная схема пользовательской системы строится в среде блочного моделирования пользовательской системы (рисунки 35) с использованием

палитры блоков (рисунки 36) и путем соединения входов блоков с выходами других блоков. Затем выполняется моделирование этой функциональной схемы пользовательской системы с визуализацией полученных динамик, сохранением этих динамик.

Палитры блоков (за исключением палитры блоков, моделирующих ФХП и реализующих формализм современной неравновесной термодинамики) подробно описаны в руководстве Scilab/Xcos [49 – 51], поэтому далее они приводиться не будут. Палитры блоков, реализующих подробно описанный в 1.3.2 формализм современной неравновесной термодинамики, описаны в 2.3.1. Виды входов и выходов блоков также описаны в [49 – 51], поэтому далее они также приводиться не будут.

Выше отмечалось про пользовательские программируемые блоки, в которых можно писать пользовательские функции на C/Fortran/Scilab. Эти функции также описаны в [49 – 51], поэтому далее они приводиться не будут.

Также доступны суперблоки, которые позволяют декомпоновывать рассматриваемую ФХС на ее подсистемы [49 – 51].

Таким образом, SimulationNonEqProcSS 0.1.0 является виртуальной лабораторией для разработки ФС и ФХС.

### **§3.5. Подведение итогов и заключение**

Итак, мы в настоящем разделе рассмотрели информационную систему SimulationNonEqProcSS 0.1.0, представляющую собой виртуальную лабораторию исследования особенностей динамики ФХП различной физической и химической природы. Система SimulationNonEqProcSS 0.1.0 включает в себя графический интерфейс пользователя, позволяющий задать структурную схему пользовательской ФХС и ее дальнейшее моделирование. Т.к. помимо блоков, реализующих формализм современной неравновесной термодинамики, система SimulationNonEqProcSS 0.1.0 поддерживает еще и блоки, моделирующие электрические цепи, гидравлику, системы автоматического управления, звук, то это дает ей возможность моделировать сложные гибридные системы.

Платформа Scilab 6.0.1, положенная в основу SimulationNonEqProcSS 0.1.0, представляет собой матричную платформу, поддерживающую векторизацию [49 – 51]. Таким образом, имитационная блок-диаграмма ФХП в заданной ФХС, сводится к матричным вычислениям аналогично описанному в 2.4.1 соответственно с применением векторизации. Аналогичное касается и других блоков.

Т.к. система SimulationNonEqProcSS 0.1.0 поддерживает математические блоки, это дает ей возможность задавать произвольные ФС для внешних потоков, СВП. Поддержка этой системой блоков автоматического управления наря-

ду с математическими блоками дает возможность синтезировать системы автоматического управления, системы технической диагностики путем синтеза блок-схемы этих систем и их дальнейшей оптимизации (этих блок-схем). Наличие блоков для работы со звуком позволяет моделировать звуковые эффекты.

Поддержка блоков, реализующих табличное задание сигнала, табличных функций дает возможность использовать табличные данные, в том числе и экспериментальные данные. Это позволяет в системе SimulationNonEqProcSS 0.1.0 определять коэффициенты ФР из экспериментальных данных. Затем, сохранив эти значения в файл (соответствующие блоки), можно эти значения использовать для дальнейшего моделирования ФХП с целью синтеза систем автоматического управления, диагностики, исследования прочих практических параметров, оптимизации этих параметров.

Однако автоматическую оптимизацию параметров, автоматизацию построения ФС (для СВП, внешних потоков, выходных характеристик системы) система SimulationNonEqProcSS 0.1.0 не поддерживает. Пребывать различные структуры, настраивать параметры в системе SimulationNonEqProcSS 0.1.0 необходимо вручную.

Также система SimulationNonEqProcSS 0.1.0 не поддерживает работу с экспериментальными установками. Экспериментальные данные необходимо вводить вручную.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии рассматриваются вопросы программной реализации формализма современной неравновесной термодинамики. Были предложены следующие подходы программной реализации формализма современной неравновесной термодинамики:

- реализация формализма современной неравновесной термодинамики в виде графа;
- частный случай реализации в виде графа – блочная реализация формализма современной неравновесной термодинамики (в виде имитационных блоков);
- матричная реализация формализма современной неравновесной термодинамики.

Каждая из этих реализаций имеет свои преимущества в зависимости от платформы, на которой выполняется эта реализация.

Матричная реализация формализма современной неравновесной термодинамики хороша для платформ, поддерживающих векторизацию. В таком случае мы получим максимально распараллеливаемую горизонтально масштабируемую реализацию формализма. Разработанная авторами система имитационного моделирования ФХП SimulationNonEqProcSS 0.1.0 принимает на вход структуру пользовательской системы в виде имитационной диаграммы, преобразует ее в матрицу и с использованием векторизации выполняет все требуемые вычисления.

Однако если рассматриваемый формализм современной неравновесной термодинамики реализуется на многопроцессорной платформе, то в таком случае хорошо подходит графовая реализация. Каждый процессор реализует свою сущность современной неравновесной термодинамики. В результате параллельной работы таких процессоров существенно ускоряется время расчета динамики ФХП.

Описанная в разделе 2 программная реализация формализма современной неравновесной термодинамики – методическая основа библиотеки, подключаемой к математическим пакетам, системам анализа данных. На базе этой основы авторами была разработана на базе языка Scilab 6 библиотека, реализующая этот формализм. Подключив эту библиотеку к Scilab 6.0.1, авторы разработали систему имитационного моделирования ФХП SimulationNonEqProcSS 0.1.0, дающую пользовательский графический интерфейс моделирования ФХП путем синтеза имитации блок-схем этих процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н.** Математические модели механики и электродинамики сплошной среды. – М.: Издательство МГТУ им. Баумана, 2008. – 512 с.
2. **Крутов В.И., Исаев С.И., Кожинов И.А.** Техническая термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. – 384 с.
3. **Исаев С.И., Кожинов И.А., Кофанов В.И.** и др. Теория тепломасообмена. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1997. – 683 с.
4. **Жоу Д., Касас-Бескес Х., Лебон Дж.** Расширенная необратимая термодинамика. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
5. **Эткин В.А.** Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). – СПб: Наука, 2008. – 409 с.
6. **Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика: теория равновесных систем. Термодинамика. Т.1. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 240 с.
7. **Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика: теория неравновесных систем. Т.3. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 448 с.
8. **Полак Л.С.** Неравновесная химическая кинетика и ее применение. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
9. **Гроот С.Р.** Термодинамика необратимых процессов. – М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1956. – 281 с.
10. **Плесков Ю.В.** Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. – М.: Химия, 1990. – 176 с.
11. **Айзенщиц Р.** Статистическая теория необратимых процессов. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1963. – 127 с.
12. **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1. Равновесная механика. – М.: Мир, 1978. – 405 с.
13. **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.2. Неравновесная механика. – М.: Мир, 1978. – 399 с.
14. **Сивухин Д.В.** Курс общей физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Физматлит, 2005. – 544 с.
15. **Starostin I.E., Bykov V.I.** Kinetic theorem of modern non-equilibrium thermodynamic. – Raleigh (North Carolina, USA): Open Science Publishing, 2017. – 228 p.
16. **Пригожин И., Дефей Р.** Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. – 512 с.

17. **Агеев Е.П.** Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. – М.: Едиториал УРСС, 2001. – 136 с.
18. **Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н.** Химия. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2017. – 777 с.
19. **Eykhoff, P.** Systems identification: parametrs and state estimation. – Eindhoven, Netherlands: University of technology, 1975. – 680 p.
20. **Тимашев С.Ф.** Физико-химия мембранных процессов. – М.: Химия. 1988. – 240 с.
21. **Старостин И.Е., Быков В.И.** К проблеме программной реализации потенциально-потокowego метода описания физико-химических процессов // Компьютерные исследования и моделирование, Т. 10, № 6, 2018. – С. 817 – 832.
22. **Кнунянц И.Л.** Химическая энциклопедия. Т.4. – М.: Сов. энцикл., 1995. – 639 с.
23. **Хрусталеv Д.А.** Аккумуляторы. – М.: Изумруд, 2003. – 224 с.
24. **Пригожин И., Кондепуди Д.** Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
25. **Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др.** Основы биохимии. Т.1. – М.: Мир, 1981. – 539 с.
26. **Зигель Р., Хауэлл Дж.** Теплообмен излучением. – М.: Мир, 1975. – 934 с.
27. **Ролов Б.Н., Юркевич В.Э.** Физика размытых фазовых переходов. – Ростов на Дону: Изд-во Ростовского университета, 1983. – 320 с.
28. **Жаботинский А.М.** Концентрационные автоколебания. – М.: Наука, 1974. – 179 с.
29. **Багоцкий В.С.** Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
30. **Бахарева И.Ф.** Нелинейная неравновесная термодинамика. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1976. – 141 с.
31. **Ковеня В.М., Чирков Д.В.** Метод конечных разностей и конечных объемов для решения задач математической физики [Текст]: учебное пособие. – Новосибирск: НГУ, 2013. – 87 с.
32. **Дзядык В.К.** Введение в теорию равномерного приближения функции полиномами. – М.: Наука, 1977. – 512 с.
33. **Ильин В.А., Садовничий В.А., Сендов Бл. Х.** Математический анализ. Продолжение курса. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 358 с.
34. **Старостин И.Е.** Задание функций состояния для величин, входящих в формализм потенциально-потокowego метода описания динамики физико-химических процессов // Труды международной научно-практической конференции «Инновации на основе информационных и

коммуникационных технологий ИНФО-2019» (г. Сочи, 2019). – 2019. – С. 117 – 122.

35. **Буркатовская Ю.Б.** Теория графов. Ч. 1. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2014. – 200 с.
36. <https://matlab.ru/products/Simulink> (дата обращения 25.07.2019)
37. <https://www.scilab.org/software/xcos> (дата обращения 25.07.2019)
38. <http://www.scicos.org> (дата обращения 25.07.2019)
39. <https://modelica.org> (дата обращения 25.07.2019)
40. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Векторизация\\_\(параллельные\\_вычисления\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Векторизация_(параллельные_вычисления)) (дата обращения 23.07.2019 )
41. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Квазиградиентные модели динамики закрытых химических систем // Химическая физика. – 2012. – Т. 31, № 1. – С. 38 – 42.
42. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Описание динамики закрытых химических систем квазиградиентными моделями // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 744 – 750.
43. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/KINET2012/> (дата обращения 25.07.2019)
44. **Емельянов А.А., Шильникова О.В.** Имитационное моделирование управляемых процессов химической кинетики // Прикладная информатика. – 2014. – № 5 (53). – С. 98 – 107.
45. **Coker A.K.** Modeling of Chemical kinetics and reactor design. – Houston (Texas, US): Gulf Publishing Company, Book Division, 2001. – 1096 p.
46. **Dobre T. G., Marcano J. G. S.** Chemical Engineering: Modeling. Simulation and Similitude. – Weinheim (Baden-Wurttemberg, Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – 570 p.
47. **Kirkegaard P., Bjergbakke B., Olsen J. V.** CHEMSIMUL: A chemical kinetics software package. — Roskilde (Zealand, Denmark): National Laboratory for Sustainable Energy. Technical University of Denmark, 2008. – 80 p.
48. **Regan M. T., Najm H. M., Pebay P. P., Knio O. M., Ghamen R. G.** Quantifying uncertainty in chemical system modeling // International journal of Chemical Kinetics. – 2005. – Vol. 30, No. 6. – P. 268 – 332.
49. **Чингаева А.Н.** Визуальное моделирование в Scilab: Xcos. – Самара: ФГОБУ ВПО ПГУТИ, кафедра ТОРС, 2012. – 24 с.
50. **Андриевский А.Б., Андриевский Б.Р., Капитонов А.А., Фрадков А.Л.** Решение инженерных задач в среде Scilab. Учебное пособие. – СПб.: НИУ ИТМО, 2013 – 97 с.
51. [https://help.scilab.org/doc/6.0.0/en\\_US/section\\_9202932e4417ea3e4c85f7d45e089b65.html](https://help.scilab.org/doc/6.0.0/en_US/section_9202932e4417ea3e4c85f7d45e089b65.html) (дата обращения 25.07.2019)