

*И. Е. Старостин, В. И. Быков*  
**Кинетическая теорема современной  
неравновесной термодинамики**

*I. E. Starostin, V. I. Bykov*  
**Kinetic theorem of modern  
non-equilibrium thermodynamics**

**Open Science Publishing  
Raleigh, North Carolina, USA  
2017**

**Рецензенты:**

Кривнов Валерий Яковлевич, д.ф.-м.н., заведующий отделом  
ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН

Ломакин Сергей Модестович, к.х.н., заведующий лабораторией  
химической стойкости полимеров ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН

**Reviewers:**

*Krивnov Valery Yakovlevich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
Head of the Department of IBCP named after N.M. Emanuel RAS*

*Lomakin Sergey Modestovich, Ph.D., Head of the Laboratory of Chemical  
Resistance of Polymers IBCP named after N.M. Emanuel RAS*

**S 81 Starostin I. E., Bykov V. I.**

**Kinetic theorem of modern non-equilibrium thermodynamics.**

**Raleigh, North Carolina, USA: Open Science Publishing, 2017.  
229 p.**

**ISBN 978-0-244-36699-5**

(RUS)

В монографии приведено обобщение результатов экспериментальных исследований общих особенностей динамики реальных физических и химических процессов и приводится единая математическая форма записи динамики этих процессов. Согласно современной неравновесной термодинамике протекание неравновесных процессов обуславливается термодинамическими силами – необходимым и достаточным условием протекания неравновесных процессов. Помимо термодинамических сил эту динамику определяют кинетические свойства системы независимо от последних. Поэтому, в настоящей работе вводится кинетическая матрица неравновесных систем, определяемая кинетическими свойствами системы, позволяющая связать термодинамические силы со скоростями. На основе этой матрицы строится потенциально-потокный метод описания неравновесных систем. Показывается связь этого метода с другими методами современной неравновесной термодинамики.

The monograph summarizes the results of experimental studies of general features of the dynamics of real physical and chemical processes and provides a unified mathematical form of recording the dynamics of these processes. According to modern non-equilibrium thermodynamics, the flow of non-equilibrium processes is conditioned by thermodynamic forces - a necessary and sufficient condition for the flow of non-equilibrium processes. In addition to thermodynamic forces, this dynamics is determined by the kinetic properties of the system, regardless of the latter. Therefore, in this paper we introduce a kinetic matrix of non-equilibrium systems, determined by the kinetic properties of the system, which makes it possible to relate thermodynamic forces to velocities. On the basis of this matrix, a potential-flux method for describing non-equilibrium systems is constructed. The connection of this method with other methods of modern non-equilibrium thermodynamics is shown.

**ISBN 978-0-244-36699-5**

© I. E. Starostin, V. I. Bykov, 2017

© Open Science Publishing, 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ФОРМАЛИЗМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ .....</b>	<b>10</b>
1.1. Особенности описания систем, обладающих эффектом памяти.....	10
1.2. Особые случаи неклассических систем .....	12
1.3. Параметры, функции и координаты состояния неравновесной системы. Формы обмена энергией .....	13
1.3.1. Параметры и функции состояния системы.....	13
1.3.2. Формы обмена энергией .....	14
1.3.3. Координаты состояния .....	15
1.3.4. Координаты процессов .....	18
1.4. Аксиоматика современной неравновесной термодинамики.....	20
1.4.1. Нулевое начало термодинамики .....	21
1.4.2. Первое начало термодинамики и законы сохранения. Потенциалы взаимодействия.....	21
1.4.2.1. Законы сохранения для замкнутой системы.....	22
1.4.2.2. Законы сохранения для незамкнутой системы.....	22
1.4.2.3. Потенциалы взаимодействия и уравнения первого начала термодинамики.....	24
1.4.2.4. Уравнения для скоростей независимых приращений.....	25
1.4.3. Второе начало термодинамики .....	26
1.4.3.1. Свободная энергия .....	26
1.4.3.2. Термодинамические силы .....	28
1.4.4. Третье начало термодинамики.....	30
1.4.5. Среднестатистический характер нулевого и второго начал термодинамики .....	31
1.4.6. Общие особенности протекания неравновесных процессов под действием термодинамических сил. Кинетические свойства неравновесных систем.....	31
1.4.6.1. Общие особенности протекания неравновесных процессов под действием термодинамических сил .....	32
1.4.6.2. Кинетические свойства неравновесных систем .....	36
1.4.6.3. Матрица восприимчивостей (кинетическая матрица).....	38

1.4.6.4. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики .....	49
1.5. Потенциально-потокосый метод моделирования неравновесных процессов.....	50
1.5.1. Декомпозиция системы .....	50
1.5.1.1. Законы сохранения и уравнения баланса всей системы и ее простых подсистем	51
1.5.1.2. Термодинамические силы в простых подсистемах .....	53
1.5.1.3. Матрицы восприимчивостей и потенциально-потокосые уравнения в простых подсистемах .....	53
1.5.2. Построение матриц восприимчивостей простых подсистем .....	54
1.5.3. Единицы измерения матрицы восприимчивостей .....	69
1.5.4. Учет случайных факторов .....	74
1.5.5. Формализм анализа и математического моделирования неравновесных процессов на основе потенциально-потокосого метода с учетом стохастики .....	79
<b>РАЗДЕЛ 2. СВЯЗЬ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОСОВОГО МЕТОДА С СУЩЕСТВУЮЩИМИ ТЕОРИЯМИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ.....</b>	<b>87</b>
2.1. Место потенциально-потокосого формализма в современной неравновесной термодинамике .....	87
2.1.1. Место современной неравновесной термодинамики в рациональной термодинамике .....	87
2.1.2. Тожественность потенциально-потокосого формализма GENERIC-подходу.....	91
2.1.3. Потенциально-потокосый формализм и онзагеровская теория. Расширения онзагеровской теории .....	96
2.2. Потенциально-потокосый метод и химическая кинетика.....	98
2.2.1. Связь матриц восприимчивостей потенциально-потокосых уравнений с химической кинетикой .....	99
2.2.1.1. Простые подсистемы с сопряженными химическими реакциями .....	100
2.2.1.2. Простые подсистемы, в которых неизвестны протекающие в них реакции .....	110
2.2.1.3. Кинетические матрицы и кинетические характеристики химических превращений.....	111
2.2.2. Место квазиградиентных моделей среди современных моделей химической динамики .....	112
2.3. Потенциально-потокосый метод и другие модели неравновесных процессов.....	113
2.3.1. Потенциально-потокосый метод и математические модели электрохимии .....	114
2.3.2. Потенциально-потокосый метод и математические модели химии с релаксацией, электрохимии с релаксацией.....	121

2.3.3. Потенциально-потокосый метод и математические модели переноса теплоты, диффузии и термодиффузии .....	122
2.3.4. Потенциально-потокосый метод и математические модели фазовых переходов .....	123
2.3.5. Потенциально-потокосый метод и математические модели процессов теплообмена излучением .....	123
2.4. Потенциально-потокосый метод и методы исследования релаксации замкнутой системы к равновесию .....	124
2.4.1. Анализ возможных путей эволюции системы .....	124
2.4.2. Сведение анализа динамики неравновесных систем к анализу термодинамического равновесия .....	126
2.4.2.1. Связь сил сопротивления со скоростями протекания неравновесных процессов в замкнутой системе через кинетическую матрицу .....	127
2.4.2.2. Метод виртуальных перемещений в неравновесной термодинамике .....	128
2.4.2.3. Метод наименьшего принуждения в неравновесной термодинамике .....	128
2.4.3. Анализ частичных равновесий .....	129
2.5. Подведение итогов и заключение .....	131
<b>РАЗДЕЛ 3. ФОРМАЛИЗМ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВОГО МЕТОДА .....</b>	<b>132</b>
3.1. Потенциально-потокосый метод и современная неравновесная термодинамика ..	132
3.1.1. Виды координат состояния и координат процессов неравновесной системы .....	133
3.1.2. Нелинейная температура, нелинейная энтропия .....	134
3.1.3. Законы сохранения .....	138
3.1.4. Потенциалы взаимодействия. Основное уравнение рациональной термодинамики .....	141
3.1.5. Первое и второе начала термодинамики .....	143
3.1.6. Понятия некомпенсированной теплоты и перенесенных теплот .....	146
3.1.7. Замена координат состояния и уравнения баланса .....	148
3.1.8. Инергия (свободная энергия) .....	150
3.1.9. Термодинамические силы .....	152
3.1.10. Третье начало термодинамики .....	155
3.1.11. Кинетическая матрица. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики .....	156
3.1.12. Декомпозиция неравновесной системы .....	160
3.1.13. Связь величин системы с величинами ее простых подсистем .....	161

3.1.14. Учет случайных факторов .....	163
3.2. Аксиоматика и формализм современной неравновесной термодинамики .....	166
3.2.1. Аксиоматика современной термодинамики .....	166
3.2.1.1. Нулевое начало термодинамики .....	167
3.2.1.2. Первое начало термодинамики и законы сохранения .....	169
3.2.1.3. Второе начало термодинамики .....	172
3.2.1.4. Третье начало термодинамики .....	179
3.2.1.5. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики .....	180
3.2.1.6. Среднестатистический характер нулевого и второго начал термодинамики ...	185
3.2.2. Формализм описания неравновесных процессов потенциально-потоквым методом с использованием величин современной неравновесной термодинамики .....	187
3.2.3. Формализм определения кинетической матрицы с использованием величин современной неравновесной термодинамики .....	191
3.3. Уравнения состояния неравновесных систем .....	193
3.3.1. Кинетические уравнения состояния неравновесных систем .....	194
3.3.2. Особенности экспериментальных исследований свойств веществ и процессов .	197
3.3.3. Представление свойств веществ и процессов .....	198
3.4. Физические ограничения формализма современной неравновесной термодинамики на основе потенциально-потоквого метода .....	201
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>207</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>211</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для исследования неравновесных процессов существует два подхода: микроскопический и макроскопический [1 – 15]. Микроскопический подход описания неравновесных процессов основан на неравновесной статистической механике и кинетической теории [8 – 12]. Эти теории основываются на уравнениях движения частиц, как, например, уравнение Больцмана [8 – 12]. Различные неравновесные процессы, как теплопроводность, электропроводность, термоэлектричество и пр., исследованы таким путем [9, 10]. Со многих точек зрения статистическая или кинетическая теории в принципе являются наиболее удобными для физика. Они дают полное представление механизма явлений и обеспечивают возможность количественного определения коэффициентов, входящих в уравнения, описывающие эти процессы (например, уравнение диффузии, теплопроводности) [9, 10]. Однако они базируются на известных моделях молекул и применяются для определенных классов необратимых процессов [8 – 12]. Поэтому эти теории, несмотря на то, что дают глубокое физическое описание явлений, не нашли широкого применения для моделирования неравновесных процессов в технических, технологических системах, в природе, в живых организмах [1, 4 – 6, 9 – 12].

Альтернативой микроскопического подхода описания неравновесных процессов является макроскопический подход [1, 3 – 7, 13 – 15], основанный на современной термодинамике. Предметом современной термодинамики является изучение тех наиболее общих свойств макроскопических тел, которые не зависят от конкретного микрофизического строения этих тел и которые проявляются в процессах обмена энергией между этими телами [3 – 7, 13 – 15]. Любые явления в природе и технике сопровождаются обменом энергией, поэтому современная термодинамика, разрабатывая общие методы изучения энергетических явлений, имеет всеобщее методологическое значение и ее методы используются в самых различных

областях знания [1, 3 – 7, 13 – 15].

Современная термодинамика подразделяется на равновесную (классическая термодинамика) и неравновесную [3 – 7, 13 – 15]. Классическая (равновесная) термодинамика изучает равновесные состояния и равновесные (квазистатические) переходы из одного равновесного состояния в другое [5, 7, 14]. Равновесным (квазистатическим) процессом называется процесс, состоящий из последовательности во времени состояний термодинамического равновесия [5, 7, 14]. Неравновесный же процесс представляет собой последовательность состояний рассматриваемой системы, не являющихся равновесными; равновесный процесс является частным случаем бесконечно медленного неравновесного процесса, при котором изменение параметров системы соизмеримо со временем релаксации системы [5, 7, 9, 14]. Таким образом, неравновесные процессы являются общим случаем физико-химических процессов. Именно поэтому в настоящей работе речь идет о неравновесных процессах в технике, технологии, в природе, в живых организмах.

В современной термодинамике неравновесных процессов к настоящему времени наибольшее распространение получили два основных направления: *классическая неравновесная термодинамика* и *рациональная неравновесная термодинамика* [3, 13]. В основу первого направления, являющегося развитием классической (равновесной) термодинамики, положен принцип локального *термодинамического равновесия* [3, 13, 15]. Второе направление, называемое рациональной термодинамикой неравновесных процессов, характеризуется в первую очередь отказом от принципа локального термодинамического равновесия [3, 13]. Второе направление современной термодинамики является, таким образом, обобщением первого направления, и поэтому именно второе направление использовано далее при построении методов описания, математического моделирования и анализа реальных систем. [3]

Настоящая работа посвящена построению потенциально-потокowego



формализма математического моделирования неравновесных процессов на основе современной неравновесной термодинамики. Современная неравновесная термодинамика имеет аксиоматическую основу, т.е. базируется на началах термодинамики. Известно [6], что существующих нулевого, первого, второго и третьего начал недостаточно для создания замкнутого математического аппарата описания и моделирования неравновесных процессов. Поэтому в настоящей работе на основе литературного обзора особенностей протекания различных неравновесных процессов и опубликованных ранее автором работ предлагается дополнительное положение неравновесной термодинамики («четвертое» начало термодинамики, кинетическая теорема неравновесной термодинамики). Показывается, что на основе аппарата нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики, а также кинетической теоремы неравновесной термодинамики можно создать замкнутый математический аппарат описания и моделирования динамики протекания неравновесных процессов.

# РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ФОРМАЛИЗМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

## 1.1. ОСОБЕННОСТИ ОПИСАНИЯ СИСТЕМ, ОБЛАДАЮЩИХ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ

Современная неравновесная термодинамика рассматривает как системы, обладающие эффектом памяти, так и системы, не обладающие эффектом памяти [3, 13]. В работах [13, 16 – 19] было показано, что введением величин, характеризующих накопленный опыт системы, математическая модель неравновесных систем с эффектом памяти сводится к математической модели неравновесных систем, не обладающих эффектом памяти. Действительно, если система обладает памятью, то скорость изменения динамических величин  $\mathbf{x}$  в текущем состоянии системы:

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{u}(\mathbf{x}(t), t)[\mathbf{x}(\tau)], \mathbf{x} \in X^m \subset R^m, t \in T \subset R. \quad (1.1)$$

Т.е. математическая модель (1.1) такой системы представляет собой систему дифференциально-функциональных уравнений [3]. Эволюция макроскопической системы, обладающей памятью, однозначно определяется состоянием системы в момент начала наблюдений и ее предысторией, что и отражено в (1.1). Если в роли начального момента времени выбран физически бесконечно удаленный момент  $-t_\infty$  («вечных» систем не существует), то эволюция системы во времени из состояния в момент  $-t_\infty$  описывается системой динамических уравнений:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{x}_\infty, t), \mathbf{x} \in X^m \subset R^m, t \in T \subset R,$$

где  $\mathbf{x}(\mathbf{x}_\infty, t)$ , не обязательно разрешима относительно  $\mathbf{x}_\infty$  в отличие от физической системы, не обладающей памятью. Поэтому, целесообразно ввести дополнительные динамические величины

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}(\mathbf{x}_\infty, t), \mathbf{h} \in H^{\tilde{m}} \subset R^{\tilde{m}}, t \in T \subset R,$$

дифференцируемые по  $t$ , дополняющие систему так, чтобы она была разрешимой относительно  $\mathbf{x}_\infty$  (здесь  $\tilde{m}$  - число величин  $\mathbf{h}(t)$  - размерность вектора  $\mathbf{h}(t)$ ) [16 – 19]. Этого можно добиться, например, взяв  $\mathbf{h}(\mathbf{x}_\infty, t) = \mathbf{h}$  разрешимой относительно  $\mathbf{x}_\infty$  при любом  $t$  и любом значении  $\mathbf{h}(t)$ , соответствующем моменту  $t$ . Отсюда, в общем случае:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{h} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}(\mathbf{x}_\infty, t) \\ \mathbf{h}(\mathbf{x}_\infty, t) \end{pmatrix}; \quad (1.2)$$

выразив  $\mathbf{x}_\infty$  из системы (1.2), получим:

$$\mathbf{x}_\infty \equiv \mathbf{g}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{h}, t), \quad (1.3)$$

где функция  $\mathbf{g}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{h}, t)$  удовлетворяет условию:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}(\mathbf{g}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{h}, t), t) \\ \mathbf{h}(\mathbf{g}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{h}, t), t) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{h} \end{pmatrix}.$$

Отсюда, дифференцируя (1.2) по времени  $t$  и учитывая (1.3), получим:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \\ \frac{d\mathbf{h}(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{x}(\mathbf{x}_\infty, t)}{\partial t} \\ \frac{\partial \mathbf{h}(\mathbf{x}_\infty, t)}{\partial t} \end{pmatrix}_{\mathbf{x}_\infty \equiv \mathbf{g}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{h}, t)} = \begin{pmatrix} \mathbf{w}(\mathbf{x}(t), \mathbf{h}(t), t) \\ \mathbf{v}(\mathbf{x}(t), \mathbf{h}(t), t) \end{pmatrix}, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{x} \in X^m \subset R^m, \mathbf{h} \in H^{\tilde{m}} \subset R^{\tilde{m}}, t \in T \subset R.$$

Отсюда, с введением дополнительных величин  $\mathbf{h}(t)$  математическая модель (1.1) интегро-дифференциальных уравнений эволюции рассматриваемой системы, обладающей эффектом памяти, сводится к системе ОДУ (1.4). Предыстория системы характеризуется величинами  $\mathbf{h}(t)$  - показателями накопленного опыта системы. Математическая модель системы с памятью путем введения показателей накопленного опыта, таким образом, сводится к математической модели системы, не обладающей эффектом памяти.

Например, эффект памяти никель-кадмиевого аккумулятора физически объясняется химическими реакциями никелевой основы с кадмиевым напылением кадмиевого электрода [20]. Благодаря этим реакциям изменяются физико-химические свойства кадмиевого электрода. Этим и объясняется эффект памяти никель-кадмиевого аккумулятора. Таким образом, учесть эффект памяти никель-кадмиевого электрода можно, введя в каче-

стве показателей накопленного опыта системы  $\mathbf{h}(t)$  количество прореагировавшего никеля никелевой основы кадмиевого аккумулятора.

Далее речь пойдет, о системах, не обладающих эффектом памяти; системы, обладающие эффектом памяти, предполагаются сведенными вышеописанным образом к системам, не обладающих эффектом памяти. Показатели накопленного опыта системы  $\mathbf{h}$  как и величины  $\mathbf{x}$  характеризуют состояние системы. Поэтому далее предполагается, что вектор величин  $\mathbf{h}$  входит в вектор величин  $\mathbf{x}$ , и таким образом, состояние системы однозначно характеризуется вектором величин  $\mathbf{x}$ . Величины  $\mathbf{x}$ , таким образом, являются фазовыми переменными рассматриваемой системы. Скорость изменения этих величин однозначно характеризуется величинами  $\dot{\mathbf{x}}$ .

## 1.2. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ НЕКЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Неклассические системы могут обладать также и инерционностью например, нелинейная теплопроводность, нелинейная электропроводность [13, 18]. Динамические процессы в этих системах описываются дифференциальными уравнениями второго и более высокого порядка. Эти дифференциальные уравнения, как известно из теории дифференциальных уравнений, введением дополнительных динамических величин сводятся к системе обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка.

Наконец, в случае систем с распределенными параметрами рассматриваемую среду представляют в виде совокупности элементов среды [13, 18, 19]. Каждый элемент среды имеет свои (уже сосредоточенные) параметры, которые определяются его взаимодействием с соседними элементами. Таким образом, получая уравнения движения сплошной среды в частных производных, сначала анализируют бесконечно-малые параметры соседних элементов среды, составив систему обыкновенных дифференциальных уравнений для этих элементов, а затем переходят к частным производным удельных величин. Таким образом, разрабатываемый далее подход может быть использован и для вывода уравнений динамики сплошной сре-

ды с распределенными параметрами [13, 18, 19].

### **1.3. ПАРАМЕТРЫ, ФУНКЦИИ И КООРДИНАТЫ СОСТОЯНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ. ФОРМЫ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ**

В макроскопической теории, характеризующейся отказом от рассмотрения молекулярно-кинетического механизма, состояние неравновесной системы характеризуется макроскопическими параметрами (параметрами и функциями состояния, координатами состояния – частным случаем параметров состояния), изменение которых происходит в результате протекания макроскопических процессов (совершению работы и теплообмену) [5 – 7, 9, 13 – 15, 21, 22]. В то время как состояние микроскопической системы характеризуется функцией распределения, которые меняются со временем в результате взаимодействия микрочастиц системы.

#### **1.3.1. Параметры и функции состояния системы**

Как следует из описанного выше, для любой неравновесной системы можно ввести параметры состояния – физические величины, значения которых однозначно определяются состоянием системы и не зависят от ее предыстории [5, 6, 13, 16 – 19]. Например, температура, объем, число молей реагентов. Параметры состояния неравновесной системы, как следует из вышесказанного, могут быть как сосредоточенными, так и распределенными. В параметры состояния, следовательно, входят величины, характеризующие накопленный опыт системы, а также дополнительные величины, используемые в инерционных системах [16 – 19].

При одинаковых состояниях одинаковые системы имеют равные значения одноименных параметров состояния. Ф у н к ц и и с о с т о я н и я могут быть выражены через параметры состояния, которые в таких случаях используются в качестве аргументов в функциональных зависимостях. Например, значение энергии идеального газа можно вычислить, если известна его температура. [5]

### 1.3.2. Формы обмена энергией

В ходе развития науки об энергии было установлено, что все формы обмена энергией, сводятся к двум принципиально различным способам: *совершению работы и теплообмену* [5, 6].

Передача энергии в результате макроскопического, упорядоченного, направленного движения называется *работой*. Количество передаваемой при этом энергии называют *работой процесса* или просто *работой*. Простейшим, наиболее наглядным видом работы является *механическая работа*, совершаемая механической силой, которая перемещает в пространстве макроскопическое тело или некоторую часть тела. Кроме того, существуют различные виды немеханических работ. Так, *электрическая работа* совершается, когда некоторое количество носителей электрического заряда переносится в электрическом поле (при течении тока по проводнику, накоплении зарядов на обкладках конденсатора и т. д.). При совершении *магнитной работы* происходит организованный, соответствующий ориентации магнитного поля поворот в пространстве всех элементарных магнитов, присутствующих в намагничиваемом материале. Также в процессе диффузии совершается *диффузионная работа* по переносу диффундируемого вещества из одной области пространства в другую; в результате химических превращений совершается *химическая работа* по переносу атомов из одних молекул в другие. Таким образом, вид работы полностью определяется видом процесса, в результате которого рассматриваемая работа совершается. Общим для всех видов работы свойством является принципиальная возможность их полного количественного преобразования друг в друга. [5, 6]

Передача энергии в результате *теплообмена* не связана с какими-либо направленными перемещениями макроскопических количеств материи. Передача энергии происходит под воздействием хаотического, т. е. теплового, движения микрочастиц, составляющих макроскопические тела. Для этого между телами должен существовать так называемый «тепловой

контакт» осуществляемый либо непосредственным соприкосновением тел, либо переносом энергии беспорядочных электромагнитных колебаний. [5, 6]

Отдельно следует отметить, что процесс переноса частиц сопровождается как совершением работы, так и переносом теплоты. Действительно, в результате процесса диффузии частиц из одной области пространства в другую, диффундируемые частицы несут в последнюю область как энергию упорядоченного движения, так и энергию беспорядочного движения вместе с энтропией, переносимых этими частицами [15]. Перенос энергии беспорядочного движения (энергии, переносимой диффундирующими частицами, связанной с переносимой энтропией) является теплотой согласно определению теплоты, а перенос энергии упорядоченного движения (энергии, переносимой диффундирующими частицами, не связанной с переносимой энтропией) – работой согласно определению работы. Также следует отметить, что в процессе диффузии частиц из одной области пространства в другую происходит необратимое преобразование энергии упорядоченного движения в энергию беспорядочного движения частиц [5]. Этим и объясняется некомпенсированная теплота, в которую переходит работа по переносу диффундирующих частиц [5]. Аналогичная ситуация имеет место и в случае химических превращений [5, 15, 23]. Вышесказанное относительно передачи теплоты и работы отражено в изложении первого начала термодинамики для открытых систем (систем, обменивающихся частицами) в [7] и при анализе наложения диффузии и теплопередачи в [4].

### **1.3.3. Координаты состояния**

Как правило, при взаимодействии какого-либо рода в системе одновременно изменяются значения нескольких параметров состояния. В современной термодинамике (в том числе и неравновесной) процессы классифицируются по особым, феноменологически отличимым и несводимым к другим изменениям состояния, которые они вызывают. Такие процессы для краткости называются в [6, 22] *независимыми*. К ним относятся, в

частности, изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы, рассматриваемые теплофизикой. Таков и *теплопроцесс* (К. Путилов, 1971), под которым мы будем понимать изменение внутренней энергии, независимо от того, чем оно вызвано. Таковы и другие процессы, например, процесс изменения состава системы, который может быть вызван как диффузией веществ через границы системы, так и химическими реакциями внутри системы. [6]

В соответствие с принципом классификации неравновесных процессов в качестве параметров состояния необходимо выбирать такие величины (макроскопические), изменение каждой из которых является необходимым и достаточным признаком протекания отдельного процесса, соответствующего этой величине. Параметры состояния, обязательно изменяющиеся при протекании процесса данного рода и не изменяющиеся в результате протекания процессов иных родов, называются *координатами термодинамического состояния*. [5, 6, 22]

Использование принципа классификации процессов по их последствиям и аксиома их различимости [6, 22] позволяют обосновать одно важное положение, согласно которому *число независимых координат, определяющих состояние любой (равновесной или неравновесной) термодинамической системы, равно числу ее степеней свободы, т.е. числу независимых процессов, протекающих в ней*. Доказательство этого утверждения приведено в [6]. Доказанное утверждение дает возможным задание параметров, характеризующих состояние системы (параметров состояния), причем изменение каждого (одного) из этих параметров связано с протеканием соответствующего неравновесного процесса. [6, 22]

В результате протекания любого неравновесного процесса (независимого) имеет место передача энергии внутри системы или другой системе как в виде совершения работы, так и в виде теплоты. Так, в случае деформационного взаимодействия необходимым условием передачи энергии в форме механической работы является перемещение поршня, на который



действует сила давления газа, и перемещение которого приводит к изменению объема рабочего тела в цилиндре. Следовательно, координатой деформационного состояния однородного рабочего тела является его объем. Значение электрического заряда тела является координатой электрического состояния системы, изменяющейся в результате электрического взаимодействия, сопровождающимся совершением работы по переносу электрического заряда. Признаком наличия магнитного взаимодействия является изменение координаты магнитного состояния — намагниченности тела, изменение которой связано с совершением работы по перемagnetиванию тела. Также в результате процессов диффузии или химических реакций имеет место изменение чисел молей реагентов, совершается работа по перемещению диффундируемых веществ, а также работа по перераспределению атомов между молекулами в результате химических превращений. Поэтому координатами состояния процессов диффузии и химических превращений являются числа молей веществ. [4 – 7, 15, 22]

Таким образом, если в результате рассматриваемого процесса имеет место совершение работы, то изменение этой координаты процесса характеризует совершение работы (согласно вышеприведенному определению работы) [4 – 7, 15, 22].

Если в результате рассматриваемого процесса имеет место передача теплоты, то это приводит к изменению внутренней энергии, обусловленном этой передачей теплоты (согласно закону сохранения энергии), поэтому координатой состояния в этом случае является внутренняя энергия, т.к. она зависит от сообщенной теплоты [6, 22].

Рациональная неравновесная термодинамика характеризуется также отказом от гипотезы локального термодинамического равновесия [3, 6, 13]. В работе [24], посвященной неравновесной химической кинетике, рассматриваются химические реакции, связанные с нарушением равновесного статистического распределения реагирующих частиц. В результате этого в качестве координат состояния в работе [24] рассматриваются энергии сте-

пней свободы молекул (вращательную, поступательную, колебательную). Нелинейная диффузия и нелинейная теплопроводность также связаны с нарушением локального термодинамического равновесия, что и объясняет их инерционность [13]. Поэтому в качестве координат состояния в таких системах используются величины импульса диффузионного или теплового соответственно потоков [13]. Эти величины импульса и характеризуют отклонение статистического распределения в областях пространства, между которыми идет обмен частицами или теплом, от равновесного [13]. Величины, характеризующие отклонение статистического распределения от равновесного рассматриваемой подсистемы, являются координатами состояния, изменение которых связано с совершением работы, т.к. в результате изменения этих координат меняется распределение частиц между более и менее упорядоченными формами [13], т.е. переход из упорядоченной формы энергии путем изменения макроскопических координат (а значит путем совершения работы) в беспорядочную форму энергии (в теплоту). [22]

Из вышеприведенного определения координат состояния следует целесообразность их использования в качестве параметров состояния [22]. В настоящей работе мы будем координаты состояния обозначать как  $\mathbf{x}$  (независимые координаты, т.е. не связанные друг с другом уравнениями баланса) и  $\mathbf{y}$  (связанные с независимыми координатами  $\mathbf{x}$  посредством уравнений баланса). Т.к. координаты состояния являются частным случаем параметров состояния (согласно сказанному выше), а в параметры состояния входят также показатели накопленного опыта системы, также дополнительные величины, используемые в инерционных системах, то в величины  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  также входят все вышеперечисленные величины.

#### **1.3.4. Координаты процессов**

Однако координатами состояния на практике далеко не всегда удобно пользоваться. Например, говоря о процессе диффузии не всегда удобно

говорить о числе молей компонентов, которое изменилось в результате этого процесса диффузии (о приращении этого числа молей), т.к. оно может измениться и в результате других процессов, например, химических превращений или других процессов диффузии. В этом случае на практике целесообразно говорить о числе молей продиффундированного компонента. Эта величина не является параметром состояния, а значит и не является и координатой состояния. Она является *координатой процесса*, т.к. характеризует количественно протекание процесса. Примером координаты процесса является также и мера химической реакции [15, 23], которая определяется как вызванное рассматриваемой химической реакцией приращение реагента к соответствующему стехиометрическому коэффициенту [15, 23]. Вышеприведенные координаты процесса связаны с соответствующими координатами состояния соответствующими уравнениями баланса и, как не трудно видеть, изменение этих координат процесса определяет работу, совершенную этим процессом.

Говоря об изменении внутренней энергии, вызванном протеканием конкретного процесса, удобнее практически говорить о сообщенной конкретной системе (или подсистеме рассматриваемой системы) теплоте и работе, совершенной рассматриваемой системой (или совершенной над рассматриваемой системой), которые согласно закону сохранения энергии (первому началу термодинамики) и определяют рассматриваемое приращение внутренней энергии. Эта работа определяется приращениями соответствующих координат состояния (согласно данному выше определению). Поэтому, вместо изменения внутренней энергии удобно говорить о теплоте, сообщенной в результате протекания рассматриваемого процесса и об изменении координат состояния, приращение которых связано с совершением работы. Количество теплоты, таким образом, также является координатой процесса.

Любому процессу можно поставить в соответствие величину, в общем случае не являющуюся параметром состояния, изменение которой

связано с протеканием рассматриваемого процесса и не связанное с протеканием других процессов. В простейшем случае это может быть составляющая приращения координаты состояния, вызванная конкретным процессом. Поэтому, координаты процессов следует вводить таким образом, чтобы их приращения либо были связаны с совершением работы, либо являлись теплотами [22].

В настоящей работе координаты процессов мы будем обозначать как  $\Delta x$ . Т.к.  $x$  и  $y$  являются координатами состояния, а значит, параметрами состояния, то их приращения будем обозначать как  $dx$  и  $dy$  соответственно. Т.к. координаты процессов  $\Delta x$  в общем случае не являются параметрами состояния, то их приращения будем обозначать как  $\delta\Delta x$ .

Выше говорилось также о независимости протекаемых в рассматриваемой системе процессов [6, 22]. Отсюда в силу определения координат процессов  $\delta\Delta x$  величины приращений  $\delta\Delta x$  взаимно-независимы (их взаимная независимость и следует из [17 – 19]). С приращениями координат состояния  $dx$  и  $dy$  приращения координат процессов  $\delta\Delta x$  связаны уравнениями баланса [17 – 19].

Т.к. величины  $dx$  независимые, то их число равно числу степеней свободы системы [17 – 19]. Величины  $\delta\Delta x$  являются координатами независимых процессов, а потому согласно сказанному выше и в [6] относительно равенства числа независимых процессов в системе числу ее степеней свободы, число величин  $\delta\Delta x$  равно числу степеней свободы, т.е. числу величин  $dx$  (что и вытекает из работ [17 – 19]).

#### **1.4. АКСИОМАТИКА СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Как отмечалось выше, макроскопический подход описания неравновесных процессов не основывается на микроскопическом строении описываемой системы. Он имеет аксиоматическую основу. Эту основу составляют начала современной неравновесной термодинамики. [5 – 7, 13, 14, 21,

### 1.4.1. Нулевое начало термодинамики

Сущность нулевого начала термодинамики заключается в существовании хотя бы одного устойчивого равновесного состояния для любой макроскопической (термодинамической) системы, находящейся при фиксированных внешних условиях (например, изолированной системы, изобарно-изотермической системы, изохорно-изотермической системы, и т.д.) [7]. Система, находящаяся при фиксированных внешних условиях, в работах [16 – 19] носит название *замкнутой*. Согласно нулевому началу термодинамики все процессы, в системе, находящейся при фиксированных внешних условиях (т.е. в замкнутых) стремятся в равновесное состояние [7]. Равновесных состояний в замкнутой системе может быть и несколько, причем часть из них может быть и неустойчивыми [7]. Вывести систему из состояния равновесия в соответствие с нулевым началом термодинамики могут только внешние воздействия [7]; в этом случае она перестает быть системой, находящейся при фиксированных внешних условиях [7], т.е. перестает быть замкнутой и становится *незамкнутой* [16 – 19]. В незамкнутой системе в зависимости от внешних условий может наблюдаться произвольная динамика неравновесных процессов [7, 27, 28].

Таким образом, нулевое начало термодинамики подразделяет термодинамические системы на замкнутые и незамкнутые. Замкнутые системы характеризуются асимптотической устойчивостью протекаемых в ней процессов. А также нулевое начало формулирует критерии замкнутости и незамкнутости системы.

### 1.4.2. Первое начало термодинамики и законы сохранения.

#### Потенциалы взаимодействия

Как уже отмечалось выше, координаты состояния неравновесной системы, а также координаты процессов этой системы связаны между собой уравнениями баланса [16 – 19]. Первое начало термодинамики является

частным случаем законов сохранения – закон сохранения энергии.

Для координат состояния  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  уравнения баланса имеют вид [17 – 19]:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (1.5)$$

где  $\mathbf{P}$  - параметры баланса (например, суммарная внутренняя энергия, суммарная масса, и т.д.). В замкнутой системе параметры баланса  $\mathbf{P}$  с течением в ней неравновесных процессов не меняются; в незамкнутой системе могут меняться [17 – 19]. Этим и объясняется выполняемость уравнений баланса в замкнутой системе (благодаря неизменности параметров баланса  $\mathbf{P}$  в замкнутой системе) и в общем случае полная или частичная невыполняемость уравнений баланса в незамкнутой системе (благодаря полной или частичной изменяемости параметров баланса  $\mathbf{P}$ ) [17 – 19].

#### 1.4.2.1. Законы сохранения для замкнутой системы

Зная параметры баланса  $\mathbf{P}$ , неизменные для замкнутой системы, выразим координаты состояния  $\mathbf{y}$  через  $\mathbf{x}$ , используя (1.5) [17 – 19]:

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}). \quad (1.6)$$

Учитывая постоянство параметров баланса  $\mathbf{P}$  для замкнутой системы, запишем, учитывая (1.5) уравнение баланса (1.6) в случае замкнутой системы в дифференциальном виде:

$$d\mathbf{y} = \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} d\mathbf{x}, \quad (1.7)$$

где  $m$  - число степеней свободы системы.

Связь между приращениями координат процессов  $\delta \Delta \mathbf{x}$  и приращениями координат состояния  $d\mathbf{x}$  дается уравнением баланса [17 – 19]:

$$\delta \Delta \mathbf{x} = \left( \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_m} \right) d\mathbf{x}, \det \left( \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_m} \right) \neq 0, \quad (1.8)$$

где матрица в уравнении (1.8) получается из соответствующих законов сохранения [17 – 19].

#### 1.4.2.2. Законы сохранения для незамкнутой системы

В случае незамкнутой системы приращения координат состояния  $d\mathbf{x}$

и  $dy$  раскладываем на составляющие, обусловленные внутренними процессами  $d^{(i)}\mathbf{x}$  и  $d^{(i)}\mathbf{y}$  соответственно и составляющие, обусловленные внешними потоками  $d^{(e)}\mathbf{x}$  и  $d^{(e)}\mathbf{y}$  соответственно [17 – 19]:

$$d\mathbf{x} = d^{(i)}\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x}, d\mathbf{y} = d^{(i)}\mathbf{y} + d^{(e)}\mathbf{y}. \quad (1.9)$$

Для координат процессов  $\delta\Delta\mathbf{x}$  не существует разложения на внутренние и внешние составляющие, аналогичного (1.9), т.к. координаты процессов  $\delta\Delta\mathbf{x}$  по своему определению характеризуют процессы, протекающие внутри системы.

Отсюда, согласно определению внутренних приращений координат состояния  $d^{(i)}\mathbf{x}$  и  $d^{(i)}\mathbf{y}$  уравнения баланса (1.7) и (1.8) в случае незамкнутой системы с учетом (1.5) примут вид:

$$d^{(i)}\mathbf{y} = \left( \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} d^{(i)}\mathbf{x}, \quad \delta\Delta\mathbf{x} = \left( \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \right) d^{(i)}\mathbf{x};$$

отсюда, согласно (1.9) для общего случая незамкнутой системы имеем:

$$d\mathbf{y} - d^{(e)}\mathbf{y} = \left( \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} (d\mathbf{x} - d^{(e)}\mathbf{x}),$$

$$\delta\Delta\mathbf{x} = \left( \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \right) (d\mathbf{x} - d^{(e)}\mathbf{x});$$

отсюда в силу (1.8) имеем:

$$d\mathbf{y} = \left( \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} (d\mathbf{x} - d^{(e)}\mathbf{x}) + d^{(e)}\mathbf{y}, \quad (1.10)$$

$$d\mathbf{x} = \left( \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \right)^{-1} \delta\Delta\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x}; \quad (1.11)$$

отсюда согласно (1.10) и (1.11) имеем:

$$d\mathbf{y} = \left( \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \left( \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \right)^{-1} \delta\Delta\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{y};$$

отсюда, введя матрицу

$$\left( \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} = \left( \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \left( \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \right)^{-1}, \quad (1.12)$$

получаемую на основе законов сохранения, получим окончательно:

$$d\mathbf{y} = \left( \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \delta\Delta\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{y}. \quad (1.13)$$

Уравнения (1.10), (1.11), (1.13) являются уравнениями баланса в об-

щем случае замкнутых и незамкнутых систем [17 – 19, 29]. Уравнение (1.8) представляет собой связь между матрицами баланса [29].

#### **1.4.2.3. Потенциалы взаимодействия и уравнения первого начала термодинамики**

Для того, чтобы записать уравнение первого начала термодинамики наряду с другими уравнениями баланса в виде (1.8), (1.10), (1.11), (1.13), необходимо для координат состояния, изменение которых связано с совершением соответствующей работы, ввести потенциалы взаимодействия [5, 6, 22], соответствующие этим координатам состояния. Произведение потенциала взаимодействия на соответствующую координату состояния, изменение которой связано с совершением работы, дает работу, совершаемую в результате изменения этой координаты состояния [5, 6, 22]. Примерами таких потенциалов взаимодействия являются: давление, соответствующее объему, химический потенциал, соответствующий числам молей реагентов, электрический потенциал, соответствующий электрическому заряду, напряженность, соответствующая диэлектрической поляризации, величина магнитной индукции, соответствующая намагниченности, т.д. [5 – 7, 22]. Поэтому, использование этих потенциалов взаимодействия и дает возможность записать уравнения первого начала термодинамики [5, 6, 22]. Использование уравнений баланса (1.11), (1.13), дает возможность записать уравнение первого начала термодинамики через координаты процессов [5, 6, 22].

Координатам состояния, являющимися внутренними энергиями, соответствуют абсолютные температуры, в общем случае неравновесные [6, 13, 22], вводимые в случае несправедливости гипотезы локального термодинамического равновесия [6, 13, 22]. В случае классической термодинамики (в том числе и классической неравновесной) неравновесные абсолютные температуры сводятся к равновесным абсолютным температурам [6, 13, 22]. Для неравновесных абсолютных температур должно выполняться свойство корректности этих температур – их положительность [6,



22]. Абсолютные температуры, в общем случае неравновесные, также являются потенциалами взаимодействия [6, 13, 22].

#### 1.4.2.4. Уравнения для скоростей независимых приращений

Выше отмечалось, что в уравнения для координат состояния входят и показатели накопленного опыта, и дополнительные величины в случае инерционных систем. Поэтому, уравнения для скоростей независимых координат состояния можно записать в виде Коши [16 – 19]. Отсюда для замкнутой системы:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}), \quad (1.14)$$

где  $\mathbf{U}$  - условия протекания неравновесных процессов (например, числа молей катализатора в случае химических превращений, геометрия камеры сгорания, и т.д.) [17 – 19], а  $\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  - функция правой части замкнутой системы, определяемая внутренними процессами. Отсюда, для незамкнутой системы уравнение (1.14) примет вид:

$$\frac{d^{(i)}\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t))$$

(в незамкнутой системе условия протекания неравновесных процессов  $\mathbf{U}$  также меняются [17 – 19]); отсюда, согласно (1.9) имеем окончательно для общего случая незамкнутой системы:

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt}. \quad (1.15)$$

Используя систему (1.11) и (1.15), получим:

$$\frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dt} = \left( \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} \quad \dots \quad \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \right) \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)). \quad (1.16)$$

В силу нулевого начала термодинамики для замкнутой системы система уравнений (1.6) и (1.14), а также система уравнений (1.11), (1.13), (1.16) для замкнутой системы ( $\frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} = 0$ ,  $\frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} = 0$ ) асимптотически устойчивы [17, 18, 30, 31].

### **1.4.3. Второе начало термодинамики**

Первое начало термодинамики, а также законы сохранения, как и видно из вышеизложенного, накладывает «рамки» на протекание неравновесных процессов, а именно связь между координатами состояния и координатами процессов. Но эти законы не указывают направления протекания неравновесных процессов в этих рамках – это направление указывает второе начало термодинамики. [21]

В соответствие со вторым началом термодинамики для любой неравновесной системы определена функция состояния – энтропия, связанная с теплотами, сообщаемыми системе и ее подсистемам, в том числе и с некомпенсированными теплотами, неубывающая в изолированной системе [4 – 7, 9, 13 – 15, 21 – 23]. В изолированной системе энтропия в результате протекания в ней неравновесных процессов монотонно возрастает и принимает максимум (при условии законов сохранения) в состоянии устойчивого равновесия [4 – 7, 9, 13 – 15, 21, 23]. В состоянии неустойчивого равновесия энтропия в изолированной системе может принимать локальный минимум (поэтому-то это состояние равновесия и неустойчиво), а также седлообразный экстремум [6, 7, 9, 13, 21]. Таким образом, функция энтропии дает возможность в изолированной системе анализировать направление протекания неравновесных процессов в рамках законов сохранения, определять равновесные состояния (путем исследования функции энтропии на особые точки при условии вышеприведенных уравнений баланса), а также анализировать равновесные состояния в изолированной системе на устойчивость [5 – 7, 13, 14, 21].

#### **1.4.3.1. Свободная энергия**

Как было отмечено выше, любое решение системы (1.6) и (1.14), а значит, и системы (1.11), (1.13) и (1.16) в случае замкнутой системы, эквивалентной системе (1.6) и (1.14), асимптотически устойчиво к состоянию равновесия (устойчивого). Для такой системы (1.6) и (1.14) (или

(1.11), (1.13) и (1.16) в случае замкнутой системы, эквивалентной (1.6) и (1.14)) существует функция Ляпунова второго рода  $F = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , монотонно убывающая в силу этой системы и неизменная в состоянии равновесия [30, 31]. Второе начало термодинамики позволяет ввести эту функцию  $F = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , монотонно убывающую в силу системы (1.6) и (1.14) (или (1.11), (1.13) и (1.16) в случае замкнутой системы, эквивалентной (1.6) и (1.14)), не прибегая к анализу фазового портрета замкнутой системы, а исключительно через термодинамические величины (температуру, энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, и т.д., а также через величины рациональной термодинамики) методами классической и рациональной термодинамики [4 – 7, 13 – 15, 24, 28]. С точки зрения термодинамики функция  $F = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  носит название свободной энергии, т.к. ее запас относительно минимума равен максимальной работе, которую можно извлечь из системы [5 – 7, 14]. Согласно второму началу термодинамики свободная энергия является частью внутренней энергии, которую можно извлечь из системы [5 – 7, 14]; оставшаяся часть внутренней энергии пропорциональна энтропии [5 – 7, 14]. Именно второе начало термодинамики дает связь свободной энергии с термодинамическими величинами [4 – 7, 13 – 15, 24, 28]. Более подробно связь свободной энергии с термодинамическими величинами рассмотрена в [5 – 7, 13 – 15, 21 – 24].

Будем теперь в замкнутой системе при условии заданных фиксированных параметров сохранения  $\mathbf{P}$  задавать начальные значения  $\mathbf{x}$ . Соответствующие начальные значения  $\mathbf{y}$  определяются в соответствие с (1.6). Из каждого начального состояния  $\{\mathbf{x}, \mathbf{y}\}$  система эволюционирует в состояние равновесия; в соответствии с законами сохранения (уравнениями баланса (1.5)) параметры сохранения  $\mathbf{P}$  остаются неизменными, а функция термодинамического потенциала  $F = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  уменьшается согласно второму началу термодинамики. В состоянии устойчивого равновесия, таким образом, функция  $F = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  принимает локальный минимум, а т.к. на ве-

личины  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  наложено ограничение (1.6), то функция  $F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в состоянии устойчивого равновесия принимает условный локальный минимум при условии (1.6) и постоянства  $\mathbf{U}$ . Отсюда, в состоянии равновесия (не обязательно устойчивого) согласно (1.6) [4 – 7, 13 – 15]:

$$dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})|_{\substack{\mathbf{P}=\text{Const} \\ \mathbf{U}=\text{Const}}} = 0. \quad (1.17)$$

Условие (1.17) является необходимым и достаточным условием термодинамического равновесия [4 – 7, 13 – 15]. Равенство (1.17) справедливо при условии, что величины  $\mathbf{x}$  взаимно независимы, т.е., не связаны законами сохранения, иначе тогда надо было бы брать по  $\mathbf{x}$  условный минимум. Для анализа устойчивости равновесия, определяемого в соответствии с (1.17), необходимо рассматривать матрицу Гесса по  $\mathbf{x}$  функции  $F = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})$  [4 – 7, 13 – 15].

#### 1.4.3.2. Термодинамические силы

Как отмечалось выше и в [5 – 7, 9, 13 – 15, 21] в замкнутой системе свободная энергия убывает (или энтропия возрастает) в результате протекания в ней неравновесных процессов. Отсюда, ее приращение в равновесном состоянии равно нулю при условии законов сохранения [5 – 7, 9, 13 – 15, 21]. Отсюда имеем для замкнутой системы в силу уравнений баланса (1.6):

$$dF = \nabla_{\mathbf{x}}^T F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})|_{\substack{\mathbf{P}=\text{Const} \\ \mathbf{U}=\text{Const}}} d\mathbf{x}, \quad (1.18)$$

где  $\nabla_{\mathbf{x}}$  - оператор взятия вектора частных производных (градиента) по  $\mathbf{x}$  при фиксированных величинах  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{U}$ . Отсюда, как видно из (1.17), и (1.18), причиной и необходимым условием протекания неравновесных процессов в замкнутой системе являются термодинамические силы  $\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , определяемые в силу (1.17) согласно:

$$\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = -\nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})|_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}, \quad (1.19)$$

сопряженные независимым координатам состояния  $\mathbf{x}$  [4 – 6, 9, 13, 15 – 19, 22]. Термодинамические силы  $\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , сопряженные независимым коор-

динамам состояния  $\mathbf{x}$ , могут быть введены согласно (1.19) как для замкнутой, так и для незамкнутой системы [4 – 6, 9, 13, 15 – 19, 22].

Аналогично (1.14) определяются термодинамические силы  $\Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , сопряженные координатам процессов  $\delta\Delta\mathbf{x}$  [4 – 6, 9, 13, 15 – 19, 22]:

$$\Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = - \left( \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta\Delta x_1} \right)^* \dots \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta\Delta x_m} \right)^* \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}^T, \quad (1.20)$$

где верхний индекс «звездочка» обозначает взятие бесконечно-малого приращения  $dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})$  при условии уравнений баланса (1.11) и (1.13). Аналогично (1.20) термодинамические силы  $\Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , сопряженные координатам процессов  $\delta\Delta\mathbf{x}$ , могут быть введены как для замкнутой, так и для незамкнутой системы.

Согласно (1.19), (1.20) уравнения для приращения свободной энергии в случае замкнутой системы могут быть записаны с использованием термодинамических сил и независимых координат состояния (или координат процесса) аналогично (1.18):

$$dF = -\mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})d\mathbf{x}, \quad dF = -\Delta\mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\delta\Delta\mathbf{x}; \quad (1.21)$$

отсюда в случае замкнутой системы согласно (1.8) имеем:

$$\mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})d\mathbf{x} = \Delta\mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{\delta\Delta x}{dx_1} \dots \frac{\delta\Delta x}{dx_m} \right) d\mathbf{x};$$

отсюда, в силу взаимной независимости приращений  $\delta\Delta\mathbf{x}$  имеем:

$$\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left( \frac{\delta\Delta x}{dx_1} \dots \frac{\delta\Delta x}{dx_m} \right)^T \Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \quad (1.22)$$

Из уравнений (1.21), (1.22) видно, что термодинамические силы  $\Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , сопряженные координатам процессов  $\delta\Delta\mathbf{x}$ , введенные согласно (1.20), также являются причиной и необходимым условием протекания неравновесных процессов [4 – 6, 9, 13, 15 – 19, 22].

Уравнение (1.22) позволяет связать термодинамические силы  $\Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , сопряженные координатам процессов  $\delta\Delta\mathbf{x}$ , с термодинамическими силами  $\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , сопряженными независимым координатам состояния  $\mathbf{x}$ .

Как было отмечено выше, приращение свободной энергии определяется потенциалами взаимодействия (или линейными комбинациями потенциалов взаимодействия) и приращениями координат состояния (или координат процессов) [5, 6, 22]. Отсюда следует, что в силу (1.19), (1.20) термодинамические силы определяются потенциалами взаимодействия и коэффициентами матрицы баланса [5, 6, 22].

Термодинамические силы как в случае замкнутой, так и в случае незамкнутой системы движут неравновесные процессы, протекающие внутри системы [4 – 6, 9, 13, 15 – 19, 22]. Примером термодинамической силы, движущей химическую реакцию, является химическое сродство [4, 15, 23, 32]; примером термодинамической силы, движущей процесс растворения, является разность химических потенциалов [4, 15, 32]. Примером термодинамической силы, движущей тепловой поток, является разность температур [4, 15]. Примером термодинамической силы, движущей электрический ток (перенос электрического заряда), является разность электрических потенциалов [4, 15].

Вышеперечисленные термодинамические силы являются сопряженными соответствующим процессам термодинамическими силами. Однако вышеперечисленные процессы могут двигать также и несопряженные термодинамические силы (перекрестные эффекты). Примерами перекрестных эффектов являются: термоэлектричество, термодиффузия, сопряженные химические реакции [23], и т.д. [4, 15]

Таким образом, второе начало термодинамики позволяет также определять термодинамические силы, движущие неравновесные процессы.

#### **1.4.4. Третье начало термодинамики**

При низких температурах (или в случае рациональной термодинамики внутренних энергиях, близких к минимуму) поведение системы меняется [5, 7, 14, 23]. Например, при низких температурах протекание химических реакций с поглощением теплоты невозможно [23]. Третье начало термодинамики и характеризует поведение системы при низких темпера-

турах [5, 7, 14, 23].

В соответствие с третьим началом термодинамики при внутренних энергиях, принимающих минимальное значение, энтропия системы равна нулю [5, 7, 8]. Отсюда, т.к. свободная энергия – часть внутренней энергии, которую можно преобразовать в работу, а оставшаяся часть внутренней энергии пропорциональна энтропии, то доля свободной энергии увеличивается и стремится к единице [5]. В частности, КПД цикла Карно при температуре холодильника, стремящейся к абсолютному нулю, стремится к единице [5, 7]. Из второго и третьего начал термодинамики следует недостижимость абсолютного нуля [7].

#### **1.4.5. Среднестатистический характер нулевого и второго начал термодинамики**

В отличие от первого и третьего начал термодинамики, нулевое и второе начала термодинамики имеют среднестатистический характер. Эти флуктуации обуславливаются беспорядочным характером взаимодействия микрочастиц. Благодаря большому числу микрочастиц, система в среднестатистическом подчиняется нулевому и второму началам термодинамики, и флуктуации от этих начал ничтожно малы. [5 – 9, 21]

Так по расчетам Смолуховского отклонение от равновесного статистического распределения молекул воздуха в  $1 \text{ см}^3$  при нормальных условиях хотя бы на 1 % произойдет только примерно раз в  $10^{140}$  лет [5].

#### **1.4.6. Общие особенности протекания неравновесных процессов под действием термодинамических сил. Кинетические свойства неравновесных систем**

Итак, мы показали, что причиной протекания неравновесных процессов в рамках законов сохранения (в том числе первого начала термодинамики) являются термодинамические силы, движущие неравновесные процессы в направлении уменьшения свободной энергии (согласно второму началу термодинамики). Но для того, чтобы получить уравнения дина-

мики протекания неравновесных процессов, необходимо иметь связь термодинамических сил со скоростями [6]. Эта связь определяется кинетическими свойствами неравновесных систем [25, 26, 33, 64]. Рассмотрим понятие кинетических свойств более подробно.

#### **1.4.6.1. Общие особенности протекания неравновесных процессов под действием термодинамических сил**

Рассмотрим различные неравновесные процессы и их особенности протекания под действием термодинамических сил. Рассмотрение мы начнем с химических автоколебаний, подробно рассмотренных в [27, 28, 34, 35]. Рассмотрим колебательную реакцию Белоусова-Жаботинского [35]. Автоколебания в этой колебательной реакции основаны на ингибиторном действии иона брома [35]. Ингибирующий эффект ионов брома и является причиной и необходимым условием возникновения колебаний в реакции Белоусова-Жаботинского [35]. Также в зависимости от типа катализатора в колебательных химических системах, подобных системе Белоусова-Жаботинского, наблюдаются изменение частоты этих колебаний [35].

Особенности химических колебаний в системе гликолиза также определяются активностью ферментов – биохимических катализаторов [35 – 38]. На основании экспериментальных исследований было установлено, что ферменты, как биохимические катализаторы, имеют важное значение для жизнедеятельности живых организмов; потеря ферментной активности приводит к различного рода заболеваниям, а в некоторых случаях – к гибели живых организмов [36 – 38]. Генерация нервного импульса происходит за счет изменения проводимостей для соответствующих ионов [35 – 38].

Помимо термодинамических сил, движущих рассматриваемые химические превращения, (химических средств) скорости этих превращений определяется также энергией активации, от которой не зависит химический потенциал, а значит, и химическое сродство [15, 23, 32]. Наличие ка-



тализатора или ингибитора, влияя на энергию активации отдельных стадий [32], позволяет только ускорить или замедлить протекание этих стадий химических превращений, но не может вызвать течение химических превращений в направлении увеличения свободной энергии (или уменьшения энтропии) [32]. Скорости протекания химических реакций при одних и тех же химических сродствах определяются также и частотой столкновений, которая определяется эффективным диаметром реагирующих частиц [21, 32, 39].

Химические сродства от энергии активации и частоты столкновений не зависят [21, 32, 39]. Энергия активации, частота столкновений, таким образом, определяют динамику протекания химических превращений в направлении, указываемом вторым началом термодинамики в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения. Это видно из приведенных выше примеров, в которых числа молей катализатора, определяющие энергии активации отдельных стадий реакций, определяют особенности протекания этих реакций. Энергия активации, как видно из приведенного выше примера, определяет условия возникновения автоколебаний. Отсюда, энергию активации, частоту столкновений, эффективный диаметр можно назвать *кинетическими свойствами* химических превращений.

Реальные химически реагирующие системы не описываются моделью идеального перемешивания. Этому условию удовлетворяют, например, процессы горения [40], а также химические реакции в живых организмах [41]. В работах [28, 40, 41] показано, что диссипативные структуры, возникающие в таких системах, определяются не только кинетическими условиями химических превращений, но и подвижностями молекул реагентов [32], которые определяются длиной свободного пробега, эффективным диаметром молекул [10, 21] – кинетическими свойствами диффузионных процессов (т.к. от этих величин не зависят химические потенциалы; разность химических потенциалов является движущей силой процессов диффузии [4, 15]). Эта величина определяет коэффициент диффузии.

Если же в таких системах имеется градиент температуры, то еще и способностью системы передавать тепло, которая определяется эффективным диаметром молекул, подвижностью молекул, частотой межмолекулярных столкновений, эффективностью обмена энергией между молекулами – кинетическими характеристиками процессов теплопереноса (т.к. температуры мы можем задавать независимо от этих величин) [21]. Эти величины определяют коэффициент теплопроводности [10, 21]. Вышеперечисленными кинетическими свойствами диффузии, теплопроводности, определяющими соответственно коэффициенты диффузии, теплопроводности, а также вышеперечисленными кинетическими свойствами химических реакций определяются особенности течения многокомпонентных смесей, в том числе и с химическими превращениями [40, 42].

В работе [43] рассматривается теплообмен излучением. Переданное посредством излучения количество теплоты определяется оптическими свойствами среды, через которую передается излучение, расположением границ между оптическими средами, оптическими свойствами систем, обменивающихся теплом посредством излучения, причем для каждой составляющей спектра эти свойства свои [43, 44]. Независимо от вышеперечисленных свойств мы можем задавать температуры объектов, обменивающихся излучением. Именно этими свойствами, являющимися кинетическими для процессов переноса излучения, и определяется цвет, прозрачность, поглощаемость излучения, а значит и особенности протекания неравновесных процессов, а также формирование диссипативных структур в системах, в которых перенос теплоты излучением играет роль, к числу которых и относится планета Земля [28, 43, 44].

Особенности протекания фотохимических реакций, флуоресценции, фосфоресценции определяются свойствами молекул поглощать или испускать излучение, а также межмолекулярными столкновениями в системе (частотой столкновений) [39]. Эти свойства определяются свойствами молекул, от которых не зависит энтропия, а значит, и термодинамические си-

лы, движущие в этих системах неравновесные процессы, а потому являются кинетическими.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае электрохимии – особенности протекания электрохимических реакций определяется такими свойствами электродов, как число молей легированного катализатора и растворенными катализаторами, которые понижают энергию активации – кинетические свойства [32, 45].

Некоторые химические превращения сопровождаются явлением релаксации – теплообменом между реагентами в гомогенной смеси, имеющими разные температуры [4, 24]. Особенности протекания таких превращений определяются соотношением масс молекул, длиной свободного пробега молекул, частотой столкновения молекул, эффективным диаметром, энергией активации [46 стр. 426 – 427], [47 стр. 462 – 463]. Например, более медленный обмен теплом имеет место в случае большего соотношения масс молекул [46 стр. 426 – 427], [47 стр. 462 – 463]. От вышеперечисленных параметров не зависит энтропия [21], а значит термодинамические силы; отсюда вышеперечисленные свойства также являются кинетическими.

Особенности фазовых переходов в системе определяются соответствующими центрами (например, кристаллизации, конденсации, намагниченности, и т.д.), а также частотой столкновений молекул, которая определяется их эффективным диаметром [21, 48, 49]. Такими центрами кристаллизации могут быть и примеси [48, 49]. Например, пылинки в кристаллизующейся жидкости могут быть дополнительными центрами кристаллизации в этой жидкости [48]. Аналогичное касается и процессов конденсации пара. От вышеперечисленных свойств не зависят химические потенциалы фаз, а значит, не зависят движущие эти процессы термодинамические силы – разности соответствующих химических потенциалов. Таким образом, вышеперечисленные свойства являются кинетическими свойствами процессов кристаллизации.

#### 1.4.6.2. Кинетические свойства неравновесных систем

Итак, мы рассмотрели различные классы необратимых процессов. Особенности протекания неравновесных процессов в рамках, наложенных первым началом термодинамики и другими законами сохранения, в направлении уменьшения свободной энергии определяются кинетическими свойствами, от которых не зависят термодинамические силы, движущие эти процессы. Отсюда, термодинамические силы однозначно не определяют всех особенностей протекания неравновесных процессов в рамках, накладываемых первым началом термодинамики и другими законами сохранения. Таким образом, кинетические свойства системы, определяющие особенности протекания в ней процессов, не учитываются вторым началом термодинамики [25, 64].

Законы сохранения, в том числе первое начало термодинамики, как следует из вышесказанного, записываются для конкретных процессов независимо от их свойств, в том числе и кинетических [4 – 9, 13 – 15, 21 – 23, 32]. Поэтому, и законы сохранения не учитывают кинетические свойства.

Третье начало термодинамики накладывает лишь ограничение на энтропию, которая не зависит от кинетических свойств неравновесной системы. Поэтому и третье начало термодинамики не учитывает кинетические свойства.

И, наконец, нулевое начало термодинамики дает определение замкнутых систем и констатирует эволюцию в равновесие последних вне всякой зависимости от свойств систем. А значит, не учитывает кинетические свойства.

Нетрудно заметить, что известные нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики, а также законы сохранения, не описывают деталей протекания неравновесных процессов в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения; эти детали, как видно из вышеприведенного обзора, полностью определяются кинетическими свойствами неравновес-

ных систем. Таким образом, кинетические свойства неравновесных систем наряду с известными началами термодинамики определяют особенности протекания неравновесных процессов [25, 64].

С кинетической точки зрения динамика неравновесных процессов определяется движением и взаимодействием микрочастиц, из которых состоит рассматриваемая система. В работе [9] рассматривается кинетическое уравнение Паули, полученное на основе квантовой механики, в которое входят как вероятности различных микросостояний системы, так и вероятности перехода из одного микросостояния в другое. Вероятности различных микросостояний определяют макроскопические параметры состояния системы, а также энтропию и другие термодинамические функции, т.к. с микроскопической точки зрения состояние системы и определяется заданием распределения вероятностей микросостояний системы [8, 9]. Динамику же протекания неравновесных процессов определяют вероятности перехода между микросостояниями, которые зависят от характера взаимодействия микрочастиц [9]. Таким образом, в общем случае неравновесных процессов характер динамики протекания неравновесных процессов определяется вероятностями перехода (кинетическими свойствами системы), от которых не зависит энтропия и другие термодинамические функции состояния [9], а значит и термодинамические силы – частные производные энтропии или свободной энергии по координатам состояния. Вышесказанное основывается на уравнениях движения микрочастиц, полученного экспериментально; отсюда следует, что оно имеет экспериментальную основу [9].

Вероятности перехода, таким образом, аналогичны кинетическим свойствам. Более того, как следует из вышесказанного, вероятности перехода определяют кинетические свойства [25, 64].

Как следует из установленных экспериментально кинетических уравнений Паули, при заданных вероятностях состояния в текущий момент времени вероятности перехода однозначно определяют распределе-

ние вероятностей состояния в следующий момент времени [9]. Отсюда следует однозначная определяемость кинетическими свойствами особенностей динамики протекания неравновесных процессов в рамках законов сохранения при заданных термодинамических силах и внешних воздействиях, т.е. наряду с нулевым, первым, вторым и третьим началами термодинамики.

Таким образом, видно из приведенного выше обзора и статистического рассмотрения, кинетические свойства при заданных внешних воздействиях, термодинамических силах в рамках законов сохранения (в том числе и первого начала термодинамики) однозначно определяют особенности протекания неравновесных процессов. Отсюда, кинетические свойства и нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики однозначно определяют динамику протекания неравновесных процессов (при заданных внешних воздействиях). Наличие кинетических свойств для любой системы, «дополняющее» нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики, как и следует из сказано выше, следует из экспериментальных данных, а значит, установлено экспериментально. [25, 64]

Поэтому, для полного описания особенностей протекания неравновесных процессов можно предложить дополнительное положение неравновесной термодинамики («четвертое» начало термодинамики, кинетическую теорему неравновесной термодинамики). Физической основой этого дополнительного положения (четвертого начала термодинамики) является наличие для неравновесных систем кинетических свойств, определяющих особенности протекания неравновесных процессов независимо от термодинамических сил.

#### **1.4.6.3. Матрица восприимчивостей (кинетическая матрица)**

Итак, мы рассмотрели различные кинетические свойства неравновесных систем, которые определяют особенности протекания неравновесных процессов, движимых термодинамическими силами. Вышеперечисленные кинетические свойства определяют скорости протекания неравно-

весных процессов, движимых термодинамическими силами [25, 34 – 49, 64]. Отсюда, кинетические свойства системы определяют связь термодинамических сил со скоростями [25, 33, 64]. Кинетические свойства определяют восприимчивость системы к термодинамическим силам [25, 33, 64].

Для характеристики восприимчивостей системы к термодинамическим силам в работах [6, 16 – 19, 50] вводится положительно определенная матрица восприимчивостей (кинетическая матрица [25, 50, 64])  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющая условию:

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \quad (1.23)$$

Согласно (1.10), (1.19), (1.23) имеем уравнения потенциально-потокowego метода [18, 19]:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} &= \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t))\mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt}, \\ \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= -\nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})|_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}, \\ \frac{d\mathbf{y}(t)}{dt} &= \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\substack{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t) \\ \mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t))}} \left( \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} - \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right) + \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Матрицу восприимчивостей  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющую условию (1.23), можно ввести в соответствие с:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= (\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \dots \quad \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})) \times \\ &\times (\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{p}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \dots \quad \mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^{-1}, \end{aligned} \quad (1.25)$$

где  $\{\mathbf{q}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}, \{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  - произвольные системы векторов; причем произвольная система векторов  $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  выбрана таким образом, что система векторов  $\{\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}\}$  линейно независима. Из (1.25) непосредственно вытекает (1.23). Системы векторов  $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  и  $\{\mathbf{q}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  при условии линейной независимости  $\{\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}\}$  и  $\{\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \{\mathbf{q}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}\}$  можно выбрать так, что матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  положительно определена – такая система (1.23) отражает второй закон термодинамики, т.е. убывание термодинамического потенциала в замкнутой системе [18, 19].

Действительно, согласно (1.25)

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = & \begin{pmatrix} \mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{p}_1^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_{m-1}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{p}_1^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_{m-1}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix} \times \\ & \times (\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})) \times \\ & \times (\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{p}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^{-1}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Обозначим произведение (в случае замкнутой системы)

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \quad \mathbf{q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) = \\ = (\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad l_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad l_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})), \end{aligned} \quad (1.27)$$

где величина  $\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  является *расходом свободной энергии*;

$$\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = -\frac{dF}{dt} > 0$$

в силу второго начала термодинамики. Систему векторов  $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  выберем следующим образом:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_1^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_{m-1}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix} = \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \begin{pmatrix} -\frac{r_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \\ \vdots \\ -\frac{r_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \end{pmatrix} \mathbf{E} \times \\ \times \left( \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \quad \mathbf{q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (1.28)$$

где система  $\{r_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  произвольна (ограничения на эту систему  $\{r_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  будут даны ниже). Отсюда, согласно (1.27) и (1.28) получим

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{p}_1^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_{m-1}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix} \left( \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \quad \mathbf{q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) = \\ = \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & \cdots & \frac{l_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \\ -\frac{r_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{r_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \end{aligned}$$

отсюда согласно (1.26) получим



$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \begin{pmatrix} \mathbf{X}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{p}_1^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_{m-1}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & \dots & \frac{l_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \\ -\frac{r_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{r_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \quad (1.29)$$

$$\times (\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{p}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \dots \quad \mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^{-1}.$$

Для любого произвольного вектора  $\mathbf{b}$ :

$$\mathbf{b}^T \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & \dots & \frac{l_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \\ -\frac{r_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{r_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{b} = \quad (1.30)$$

$$= \mathbf{b}^T \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - r_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & \dots & \frac{l_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - r_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \\ \frac{l_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - r_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & 1 & 0 \\ \frac{l_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - r_m(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{b}.$$

Отсюда нетрудно видеть, что если коэффициенты  $\{r_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$  выбрать таким образом, что величины  $\left\{ \frac{l_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - r_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \right\}_{i=1}^{m-1}$  достаточно близки к нулю, то детерминант симметричной матрицы(1.30) больше нуля. Как нетрудно видеть, остальные угловые детерминанты этой симметричной матрицы(1.30) положительные. Отсюда видно, что в случае достаточно близкой к нулю величины  $\left\{ \frac{l_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - r_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \right\}_{i=1}^{m-1}$  квадратичная форма относительно произвольного  $\mathbf{b}$  положительно определена [51]. Отсюда матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  как нетрудно видеть из (1.29), в силу линейной независимости  $\{\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}\}$  также положительно определена[51].

Из вышеприведенных рассуждений следует также возможность построения симметричной и положительно-определенной матрицы восприимчивостей. Действительно, если положить

$$\{l_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = -r_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1},$$

то, как видно из (1.29), матрица будет симметричной, а при достаточно

малых значениях  $\left\{ \frac{l_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - r_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})} \right\}_{i=1}^{m-1}$ , как видно из (1.29) – положительно определенной. Таким образом, в случае выполнения второго начала термодинамики существует возможность построения симметричной и положительно определенной матрицы восприимчивостей.

Существуют случаи, когда одна часть координат состояния  $\mathbf{x}^I$  рассматриваемой замкнутой системы увлекается как их сопряженными силами  $\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , так и их несопряженными силами  $\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , а оставшаяся часть координат  $\mathbf{x}^{II}$  – только их сопряженными силами  $\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  (случай частичной сопряженности). Такими примерами являются ионизация электронным ударом, электролюминисценция. Покажем, что и в этом случае можно ввести положительно определенную матрицу

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{A}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}, \quad (1.31)$$

удовлетворяющую соотношению (для замкнутой системы)

$$\begin{pmatrix} \frac{d\mathbf{x}^I(t)}{dt} \\ \frac{d\mathbf{x}^{II}(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}^I(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) & \mathbf{A}^{I-II}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^I(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \\ \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \end{pmatrix}. \quad (1.32)$$

Т.к. координаты  $\mathbf{x}^{II}$  увлекаются только их сопряженными силами  $\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , то (для замкнутой системы):

$$(\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \frac{d\mathbf{x}^{II}}{dt} \geq 0,$$

причем знак равенства (в случае замкнутой системы) относится к состоянию

$$\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = 0$$

и только к нему. Отсюда, в силу сказанного выше существует положительно определенная матрица  $\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющая условию (для замкнутой системы)

$$\frac{d\mathbf{x}^{II}(t)}{dt} = \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}). \quad (1.33)$$

Рассмотрим некоторую составляющую  $\mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  скорости  $\frac{d\mathbf{x}^I(t)}{dt}$  (в случае замкнутой системы)

$$\begin{aligned} \mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = & \frac{d\mathbf{x}^I}{dt} - \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})(\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ & - \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + (\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \right) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \end{aligned} \quad (1.34)$$

где  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  - некоторая матрица. Покажем, что матрицу  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  можно подобрать таким образом, что в силу (1.34) выполняется условие (для замкнутой системы)

$$(\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \geq 0, \quad (1.35)$$

причем знак равенства (в случае замкнутой системы) относится к состоянию

$$\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = 0$$

и только к нему. Действительно, в силу (1.35) получим (для замкнутой системы) согласно (1.34):

$$\begin{aligned} (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = & (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \frac{d\mathbf{x}^I}{dt} - \\ & - (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})(\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ & - (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + (\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \right) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}); \end{aligned}$$

отсюда в силу

$$\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \frac{d\mathbf{x}^I}{dt} + (\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \frac{d\mathbf{x}^{II}}{dt},$$

где  $\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  - расход свободной энергии в замкнутой системе, получим

$$\begin{aligned} (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = & \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - (\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \frac{d\mathbf{x}^{II}}{dt} - \\ & - (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})(\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ & - (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + (\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \right) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}); \end{aligned}$$

отсюда в силу (1.33) получим

$$\begin{aligned} (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = & \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - (\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ & - (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})(\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ & - (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + (\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \right) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}); \end{aligned}$$

отсюда (для замкнутой системы)

$$\begin{aligned}
(\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - (\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\
&- (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\
&- (\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) (\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\
&- (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) (\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U});
\end{aligned}$$

отсюда, введя (для замкнутой системы)

$$\mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + (\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.36)$$

получим окончательно (для замкнутой системы)

$$(\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \mathbf{Y}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \quad (1.37)$$

Матрицу  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющую (1.36), можно ввести в соответствие с

$$\begin{aligned}
(\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T &= (\mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{Q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{Q}_{m^I-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})) \times \\
&\times (\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{P}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{P}_{m^I-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^{-1},
\end{aligned} \quad (1.38)$$

где  $m^I$  - число координат вектора  $\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\{\mathbf{P}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m^I-1}$  - система векторов, дополняющая вектор  $\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  до невырожденной квадратной матрицы

$$(\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{P}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{P}_{m^I-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})),$$

$\{\mathbf{Q}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m^I-1}$  - система векторов, дополняющая вектор  $\mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  допрямоугольной матрицы:

$$(\mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{Q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{Q}_{m^I-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))$$

максимального ранга, т.к. из приведенного выражения для матрицы  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  (1.38) непосредственно следует (1.36), причем ранг матрицы  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в силу сказанного выше максимален. Выражение (1.38), таким образом, позволяет для произвольного вектора  $\mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  ввести матрицу максимального ранга  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющую (1.36).

Т.к. в силу второго начала термодинамики (для замкнутой системы) расход свободной энергии

$$\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \geq 0,$$

причем знак равенства имеет место только в случае равновесия и только в нем, то, как видно из (1.37) существует такое значение  $\mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , для кото-

рого выполняется условие (1.35). Для этого  $\mathbf{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  существует матрица максимального ранга  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , определяемая согласно (1.38), а значит, удовлетворяющая (1.36). Отсюда, существует матрица максимального ранга  $\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , для которой в силу (1.34) выполняется условие (1.35).

В силу того, что для векторов  $\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  выполняется условие (1.35), существует в силу доказанного выше положительно-определенная матрица  $\Lambda^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющая условию (для замкнутой системы)

$$\mathbf{V}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \Lambda^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U});$$

отсюда согласно (1.34) имеем (для замкнутой системы)

$$\begin{aligned} \Lambda^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \frac{d\mathbf{x}^I}{dt} - \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})(\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \times \\ &\times \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + (\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \right) \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}); \end{aligned}$$

отсюда, обозначив (для замкнутой системы)

$$\begin{aligned} \Lambda^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \Lambda^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})(\mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T, \\ \Lambda^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + (\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \right), \end{aligned} \quad (1.39)$$

получим в силу (1.33) выражение (1.32), в которое входит матрица (1.31). Выражение (1.39) позволяет, таким образом, определить (для замкнутой системы) матрицу (1.31) как

$$\begin{pmatrix} \Lambda^I & \Lambda^{I-II} \\ \mathbf{0} & \Lambda^{II} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Lambda^I & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{B}^{I-II}\mathbf{A}^{II}(\mathbf{B}^{I-II})^T & \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T) \\ \mathbf{0} & \Lambda^{II} \end{pmatrix}. \quad (1.40)^1$$

Из выражения (1.40) видно, что в силу положительной определенности матрицы  $\Lambda^I$  матрица (1.31) положительно определена, если неотрицательно определена матрица

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B}^{I-II}\mathbf{A}^{II}(\mathbf{B}^{I-II})^T & \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T) \\ \mathbf{0} & \Lambda^{II} \end{pmatrix},$$

которая в свою очередь согласно доказанному выше неотрицательно определена тогда и только тогда, когда неотрицательно определена матрица

---

<sup>1</sup> В приведенном выражении и последующих преобразованиях скобки с аргументами для краткости опущены.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T)(\mathbf{B}^{I-II})^T & \mathbf{B}^{I-II}(\mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T) \\ (\mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T)(\mathbf{B}^{I-II})^T & \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} \mathbf{B}^{I-II} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T & \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T \\ \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T & \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & (\mathbf{B}^{I-II})^T \end{pmatrix},$$

которая, как видно из правой части приведенного равенства, неотрицательно определена в силу неотрицательной определенности матрицы

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T & \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T \\ \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T & \mathbf{A}^{II} + (\mathbf{A}^{II})^T \end{pmatrix},$$

обусловленной положительной определенностью матрицы  $\mathbf{A}^{II}$ . Отсюда следует согласно сказанному выше положительная определенность матрицы (1.31).

Таким образом, в случае, когда одна часть координат состояния  $\mathbf{x}^I$  рассматриваемой замкнутой системы увлекается как их сопряженными силами  $\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , так и их несопряженными силами  $\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , а оставшаяся часть координат  $\mathbf{x}^{II}$  – только их сопряженными силами  $\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , существует положительно-определенная матрица (1.31), удовлетворяющая условию (1.32).

Если блок  $\mathbf{x}^{II}$  координат состояния  $\mathbf{x}$  состоит из двух подблоков  $\mathbf{x}^{II-I}$ , увлекающегося как их сопряженными силами  $\mathbf{X}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , так и их несопряженными силами  $\mathbf{X}^{II-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , и  $\mathbf{x}^{II-II}$ , увлекающегося только их сопряженными силами  $\mathbf{X}^{II-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , то, проведя вышеописанные рассуждения, можно доказать существование положительно-определенной матрицы  $\mathbf{A}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющей условию (1.33), имеющей структуру (1.31). Таким образом, в случае частичной сопряженности в случае произвольного числа блоков координат состояния  $\mathbf{x}$  существует положительно-определенная блочная верхняя треугольная матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , аналогичная (1.31).

Таким образом, была доказана в общем случае замкнутой системы возможность построения положительно-определенной матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющей (1.25), а также в случае частичной сопряженности в случае произвольного числа блоков координат состояния  $\mathbf{x}$  возможность по-

строения положительно-определенной блочной верхней треугольной матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , аналогичной (1.31).

Как видно из уравнений (1.24), коэффициенты матрицы восприимчивостей  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  характеризуют восприимчивости неравновесных процессов к термодинамическим силам [18, 19]. Элементы матрицы восприимчивостей, стоящие на главной диагонали, характеризуют восприимчивости процессов к термодинамическим силам, сопряженным этим процессам, а коэффициенты, не стоящие на главной диагонали (перекрестные коэффициенты) – к несопряженным силам [18, 19]. Перекрестные коэффициенты характеризуют перекрестные эффекты [18, 19].

Матрица восприимчивостей всегда положительно определенная [16 – 19]. Именно благодаря положительной определенности этой матрицы из уравнения (1.24) вытекает второе начало термодинамики [16 – 19]. Таким образом, главные коэффициенты положительно определенной кинетической матрицы всегда положительны [18, 19]. Перекрестные коэффициенты могут быть как положительными, так и отрицательными [18, 19].

В линейной околоравновесной области кинетическая матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  сводится к матрице Онзегера, аналогичной введенной кинетической матрице  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и постоянной при заданных параметрах баланса  $\mathbf{P}$  системы. Система уравнений (1.24) в случае линейной околоравновесной области переходит в систему уравнений Онзагера. Таким образом, рассматриваемый метод является обобщением теории Онзагера. [4 – 6, 9, 15 – 19, 21, 22, 25]

В работе [25] был также проведен обзор существующих математических моделей неравновесных процессов. Эти модели также вбирают в себя термодинамические силы и величины, определяемые кинетическими свойствами системы и определяющие восприимчивость к термодинамическим силам в системе [25]. Отсюда потенциально-потокковый метод вбирает в себя эти модели; математическая форма записи потенциально-потокковых уравнений является наиболее удобной формой записи для анализа и мате-

матического моделирования динамики протекания неравновесных процессов [25].

До сих пор мы рассматривали матрицу восприимчивостей  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , характеризующую восприимчивости независимых координат  $d\mathbf{x}$  сопряженным термодинамическим силам  $\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Теперь нам необходимо рассмотреть матрицу восприимчивостей  $\Delta\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , характеризующую восприимчивости независимых координат  $\delta\Delta\mathbf{x}$  сопряженным термодинамическим силам  $\Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Согласно (1.16), (1.22), (1.23) имеем:

$$\frac{\delta\Delta\mathbf{x}(t)}{dt} = \begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix} \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix}^T \Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t));$$

отсюда, введя матрицу  $\Delta\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в виде [17 – 19]:

$$\Delta\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix} \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix}^T; \quad (1.41)$$

получим:

$$\frac{\delta\Delta\mathbf{x}(t)}{dt} = \Delta\mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)). \quad (1.42)$$

Согласно (1.11), (1.13), (1.20), (1.42) имеем [17 – 19]:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}(t)}{dt} &= \Delta\mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)), \\ \Delta\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= - \left( \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta\Delta x_1} \right)^* \cdots \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta\Delta x_m} \right)^* \right)^T, \\ \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} &= \begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix}^{-1} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}(t)}{dt} + \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt}, \\ \frac{d\mathbf{y}(t)}{dt} &= \begin{pmatrix} \frac{d\mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta\Delta x_1} & \cdots & \frac{d\mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta\Delta x_m} \end{pmatrix}_{\substack{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t) \\ \mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t))}} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}(t)}{dt} + \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt}. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Система (1.43), эквивалентная системе (1.24), более удобна для практического применения, т.к. на практике приходится чаще всего иметь дело не с координатами состояния, а с координатами процессов [17 – 19].

Матрица восприимчивостей (кинетическая матрица), определяемая кинетическими свойствами системы, позволяет, таким образом, связать термодинамические силы со скоростями, получив тем самым замкнутую систему уравнений динамики неравновесной системы [6, 16 – 19, 22, 25, 26, 33, 50, 64].



#### 1.4.6.4. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики

Наличие кинетических свойств, определяющих особенности протекания неравновесных процессов, не вытекает из существующих нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики. Отсюда, наличие этих кинетических свойств целесообразно отнести к дополнительному положению неравновесной термодинамики (кинетической теореме неравновесной термодинамики). Потенциально-потокосые уравнения (1.24) и (1.42) являются, таким образом, математической формой записи кинетической теоремы неравновесной термодинамики. Матрица восприимчивостей (кинетическая матрица) имеет для кинетической теоремы неравновесной термодинамики ту же роль, что и энтропия (или свободная энергия) для второго начала термодинамики. [25, 26]

Математический аппарат нулевого, первого, второго, третьего начал термодинамики и кинетической теоремы неравновесной термодинамики позволяет записать замкнутую систему уравнений динамики неравновесных процессов [25, 26]. В то время как в случае равновесных (квазистатических процессов) математический аппарат нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики позволяют записать замкнутую систему уравнений процессов [7, 14]. Отсутствие необходимости в равновесной термодинамике дополнительного к нулевому, первому, второму и третьему началам объясняется отсутствием времени в равновесных процессах [7]; в неравновесной термодинамике же время присутствует, поэтому этих начал недостаточно, нужна еще, как и отмечалось выше и кинетическая теорема [25, 26].

Таким образом, нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики, а также кинетическая теорема неравновесной термодинамики полностью определяют особенности протекания неравновесных процессов. Именно эти начала и будут положены в основу предлагаемого формализма современной неравновесной термодинамики. [25, 26]

## **1.5. ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Уравнения потенциально-потокowego метода (1.24) и (1.43) являются замкнутой системой уравнений, которая для заданных начальных данных, внешних потоков, заданных свойствах системы дает возможность спрогнозировать динамику протекания неравновесных процессов. Этот метод, как было показано выше, был разработан в рамках современной неравновесной термодинамики (макроскопического подхода) и основан на постулатах современной неравновесной термодинамики: нулевом, первом, втором, третьем началах и кинетической теореме. А значит, этот метод не подразумевает вникание в молекулярно-кинетический механизм рассматриваемой неравновесной системы. Именно поэтому на основе этой системы уравнений можно разработать формализм анализа динамики протекания неравновесных процессов, имеющий широкое практическое применение.

### **1.5.1. Декомпозиция системы**

Любая сложная неравновесная система может быть декомпонована на подсистемы, не сопряженные между собой. Так, например, сложные процессы химических превращений в фазе (гомогенные процессы) или на границе раздела фаз (гетерогенные процессы) могут быть декомпонованы на отдельные подсистемы – отдельные совокупности химических превращений, не сопряженные между собой [56]. Аналогично в случае мембранной диффузии диффундирующие через мембрану компоненты могут диффундироваться разными путями, например, в составах различных молекулярных соединений [57]. Поэтому, такая диффузионная система может быть декомпонована на отдельные диффундирующие подсистемы. Также и теплота может передаваться разными путями – путем теплопроводности и путем излучения [42]. Поэтому, в этом случае процесс теплопередачи можно декомпоновать на процесс теплопроводности и процесс передачи теплоты излучением. Процесс передачи теплоты излучением можно де-

компоновать на передачи теплот излучением в разных спектрах [43, 44]. Аналогично передачу теплоты через композиционные материалы [48] можно декомпоновать на передачи теплот через каждую композицию.

Зная свойства простых подсистем сложной системы (недекомпоновываемых на более простые подсистемы), можно анализировать эту сложную систему [18, 19]. Так, например, зная особенности излучения, поглощения теплоты в каждом ее спектре, можно анализировать теплопередачу излучением [43, 44]. Аналогично в случае теплопроводности в композиционных материалах, зная коэффициент теплопроводности, коэффициенты отдачи теплоты каждой композиции материала, можно анализировать передачу теплоты композиционным материалом. В работе [56] в случае химических превращений, зная свойства отдельных совокупностей превращений, анализируется вся система химических превращений. Аналогичное касается и примера мембранной диффузии, и примера теплопередачи теплопроводностью и излучением.

Аналогично всей системе в отдельных ее подсистемах динамика процессов в этих подсистемах описывается координатами процессов. А движут эти процессы термодинамические силы в этих подсистемах, определяемые аналогично всей системе. Сложная неравновесная система декомпоновывается на простые подсистемы, не сопряженные между собой (т.е. неравновесные процессы в любой простой подсистеме вызываются только термодинамическими силами, действующими в этой простой подсистеме) [18, 29].

#### **1.5.1.1. Законы сохранения и уравнения баланса всей системы и ее простых подсистем**

Рассмотрим декомпозицию системы на простые подсистемы, несопряженные между собой (отдельные протекающие процессы, несопряженные между собой). Приращение координат состояния  $x$  и  $y$  в сложной системе можно представить следующим образом [18, 19, 29]:

$$d\mathbf{x} = \sum_{j=1}^N d_j\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x}, d\mathbf{y} = \sum_{j=1}^N d_j\mathbf{y} + d^{(e)}\mathbf{y}, \quad (1.44)$$

где  $d_j\mathbf{x}$ ,  $d_j\mathbf{y}$  – изменение координат состояния  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  соответственно в  $j$ -й совокупности сопряженных процессов;  $N$  – число совокупностей сопряженных процессов. Каждый процесс имеет свои законы сохранения. Эти законы сохранения накладывают связь на координат состояния  $d_j\mathbf{x}$  и  $d_j\mathbf{y}$ . Пусть  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$  – вектор независимых координат процессов  $j$ -й совокупности сопряженных процессов. Отсюда в соответствии с этими законами сохранения имеем [18, 19, 29]

$$d_j\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} \delta\Delta_j\mathbf{x}, d_j\mathbf{y} = \begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} \delta\Delta_j\mathbf{x}, j = 1, N;$$

отсюда согласно (1.44) получим [18, 19, 29]

$$d\mathbf{x} = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} \delta\Delta_j\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x}, \quad (1.45)$$

$$d\mathbf{y} = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} \delta\Delta_j\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{y}; \quad (1.46)$$

согласно(1.11) и (1.45) получим

$$\delta\Delta\mathbf{x} = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} \delta\Delta_j\mathbf{x};$$

введя матрицу баланса

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta_j\Delta\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{\delta_j\Delta\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta\Delta\mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix}, j = 1, N, \quad (1.47)$$

получим окончательно

$$\delta\Delta\mathbf{x} = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{\delta_j\Delta\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{\delta_j\Delta\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} \delta\Delta_j\mathbf{x}. \quad (1.48)$$

Из (1.10), (1.45), (1.46) также видно, что в силу независимости вариаций  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$ ,  $j = 1, N$

$$\begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \end{pmatrix}_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix}, j = 1, N; \quad (1.49)$$

а также согласно (1.13), (1.46), (1.48) получим в силу независимости вариаций  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$ ,  $j = 1, N$

$$\begin{pmatrix} \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta\Delta x_1} & \cdots & \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta\Delta x_m} \end{pmatrix}_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \begin{pmatrix} \frac{\delta_j\Delta\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} & \cdots & \frac{\delta_j\Delta\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \end{pmatrix}, j = 1, N. \quad (1.50)$$

### 1.5.1.2. Термодинамические силы в простых подсистемах

Термодинамические силы  $\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), j = 1, N$  в простых подсистемах определяются в соответствии с [18, 19, 29] согласно

$$\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = - \left( \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta_j x_1} \right)^* \cdots \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^* \right)^T, j = 1, N, \quad (1.51)$$

где индекс «\*» означает взятие бесконечно-малого приращения  $dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})$  при условии уравнений баланса (1.45), (1.46); отсюда [18, 19, 29]:

$$\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \cdots \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), j = 1, N; \quad (1.52)$$

отсюда согласно (1.22), (1.47), (1.52) получим

$$\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \cdots \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), j = 1, N. \quad (1.53)$$

Уравнения (1.52), (1.53) дают связь между термодинамическими силами всей системы и ее простых подсистем.

### 1.5.1.3. Матрицы восприимчивостей и потенциально-потокосые уравнения в простых подсистемах

В силу несопряженности простых подсистем запишем потенциально-потокосые уравнения простых подсистем

$$\frac{\delta \Delta_j \mathbf{x}(t)}{dt} = \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)), j = 1, N. \quad (1.54)$$

Используя уравнения (1.45), (1.48), (1.52) – (1.54), а также рассуждения, изложенные в [18, 19, 29], имеем:

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \left( \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \cdots \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \cdots \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T \right) \times \\ \times \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \frac{d^{(e)} \mathbf{x}(t)}{dt},$$

$$\frac{\delta \Delta \mathbf{x}(t)}{dt} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \cdots \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \cdots \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t));$$

отсюда, введя матрицу восприимчивостей сложной системы  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в силу [18, 19, 29]:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T, \quad (1.55)$$

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \cdots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \cdots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T, \quad (1.56)$$

отсюда из уравнений (1.19), (1.45), (1.46), (1.49), (1.52), (1.54), (1.55) несложно получить систему уравнений (1.24), а из уравнений (1.20), (1.45) – (1.49), (1.53), (1.54) получить систему уравнений (1.43).

Таким образом, уравнения (1.55), (1.56) показывают, каким образом зная из эксперимента матрицы восприимчивостей простых подсистем (имея известную из эксперимента базу данных матриц восприимчивостей простых подсистем (отдельных процессов), входящие в различные сложные системы), можно определить матрицу восприимчивостей сложной системы, а значит, потенциально-потокосые уравнения (1.24) или (1.43).

Протекание процессов в простых подсистемах, движимых термодинамическими силами в этих подсистемах, определяется кинетическими свойствами процессов в этих соответствующих подсистемах. Протекание неравновесных процессов в системе, движимых силами в этой системе, определяется кинетическими свойствами всей системы – совокупностью кинетических свойств ее простых подсистем. Отсюда, определяя матрицу восприимчивостей всей системы через матрицы восприимчивостей простых подсистем, мы «суммируем» кинетические свойства ее простых подсистем. [25]

### 1.5.2. Построение матриц восприимчивостей простых подсистем

Как отмечалось в [4, 6, 15], между отдельными видами взаимодействий имеются тесные связи, заключающиеся в том, что изменение одной термодинамической координаты вызывает изменение других координат состояния, даже если сопряженные им силы отсутствуют, что и учитывается перекрестными коэффициентами матрицы восприимчивостей [16 – 19]. Этот феномен носит название эффекта увлечения одних координат состояния других.

В работах [4, 15] рассматривается применения формализма Онзагера – частного случая уравнений потенциально-потокowego метода к различным видам неравновесных процессам: диффузии и теплопроводности, термоэлектричеству, и т.д. В этих работах на основе перекрестных коэффициентов матрицы Онзагера – частного случая матрицы восприимчивостей в случае линейной околоравновесной области см. выше) – вводятся коэффициенты увлечения координат состояния, например, в случае термоэлектричества – теплоты Пельтье и коэффициент термо-ЭДС, часть из которых строится экспериментально, а часть – определяется из матрицы Онзагера, которая строится на основе измеренных из эксперимента коэффициентов увлечения одних координат другими и коэффициентов эквивалентности термодинамических сил. Поэтому, для того, чтобы разработать методику построения матрицы восприимчивостей, необходимо установить связь между матрицей восприимчивостью и матрицами коэффициентов увлечения одних координат состояния другими и коэффициентов эквивалентности термодинамических сил.

Исследование и анализ неравновесных процессов у современных авторов, например в [13], сопровождается выделением обратимой и необратимой составляющей неравновесных процессов. Исследования термоэлектричества Томсоном также связано с выделением обратимой и необратимой составляющей термоэлектрических процессов [4]. Выделив обратимую составляющую термоэлектричества, Томсон вычислил теплоту Пельтье и коэффициент термо-ЭДС, которые могут быть использованы для построения матрицы Онзагера [4].

Аналогично в [4, 15] при рассмотрении наложении явлений диффузии и теплопроводности были введены теплоты переноса, коэффициенты термомеханического эффекта из матрицы Онзагера. Аналогично в [4, 15] было показано, что, зная из эксперимента или из кинетических расчетов, например выполненных в [4] для кнудсеновской диффузии, теплоту переноса, а также коэффициент диффузии и коэффициент теплопередачи, мож-

но построить матрицу Онзагера, а из нее определить коэффициент термо-механического эффекта.

Увлечение теплоты диффузионным потоком и выделение или поглощение теплоты Пельтье, рассмотренные в [4, 15], является обратимой составляющей неравновесного процесса, т.к. при изменении направления увлекающей величины изменяется направление увлекаемой величины. Именно, как было отмечено выше и в [4], из анализа обратимой составляющей явления термоэлектричества была определена теплота Пельтье и коэффициент термо-ЭДС. Таким образом, зная в рассмотренных примерах характеристики обратимых составляющих неравновесных процессов, а также эквивалентности термодинамических сил (в случае термоэлектричества – электрического сопротивления и коэффициента теплопередачи, а в случае наложения диффузии и теплопроводности – коэффициента диффузии и теплопередачи) – характеристик необратимой составляющей неравновесного процесса, нетрудно построить матрицу Онзагера – частный случай матрицы восприимчивостей.

Таким образом, в общем случае матрица восприимчивостей связана характеристиками с обратимой и необратимой составляющих неравновесного процесса.

В работе [19] гл. 4 была рассмотрена тождественность уравнений потенциально-потокowego метода моделирования неравновесных процессов уравнениям GENERIC-подхода, разработанного в [13]. Также в работе [19] было показано, что симметричная часть матрицы восприимчивостей  $A(x, y, U)$ ,  $\Delta A(x, y, U)$  связана с необратимой составляющей, а антисимметричная часть – с обратимой. В случае инерционных систем инерционная составляющая уравнений GENERIC-подхода входит антисимметричную составляющую матрицы восприимчивостей  $A(x, y, U)$ ,  $\Delta A(x, y, U)$ .

Итак, матрица восприимчивостей  $A(x, y, U)$  любой неравновесной системы раскладывается на обратимую  $A_{\text{обр}}(x, y, U)$  и необратимую  $A_{\text{необр}}(x, y, U)$  составляющую; причем обратимая составляющая матрицы



$\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  – антисимметричная матрица, а необратимая – симметричная положительно определенная:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \quad (1.57)$$

Причем это разложение единственно [19]. Главные коэффициенты обратной составляющей матрицы  $\mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в силу ее антисимметричности равны нулю, а перекрестные коэффициенты могут быть отличны от нуля. Поэтому перекрестные коэффициенты матрицы  $\mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  – в дальнейшем будут называться *коэффициентами обратной сопряженности*. В силу [19] обратимая  $\mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и необратимая  $\mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  составляющие матрицы восприимчивостей  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  определяются в соответствии с [19]:

$$\mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \mathbf{A}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2}, \quad \mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \mathbf{A}^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2}. \quad (1.58)$$

Как нетрудно видеть из (1.41), сказанное выше, в том числе и уравнения (1.57) и (1.58) выполняются и для матрицы восприимчивостей  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и ее обратимых  $\Delta \mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и необратимых  $\Delta \mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  составляющих. Сказанное выше справедливо и для матрицы восприимчивостей всей системы и матриц восприимчивостей ее несопряженных между собой подсистем. Нетрудно показать, что обратимая и необратимая составляющие матрицы восприимчивостей сложной системы связаны соответственно с обратимыми и необратимыми составляющими матриц восприимчивостей ее подсистем уравнениями (1.55) и (1.56). Действительно, согласно (1.55) – (1.58) для сложной системы имеем [19]:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \frac{\Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \mathbf{A}_j^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2} \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T, \\ \mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \frac{\Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta \mathbf{A}_j^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2} \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T, \\ \Delta \mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \sum_{j=1}^N \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \frac{\Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \mathbf{A}_j^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2} \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T, \\ \Delta \mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \sum_{j=1}^N \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \frac{\Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta \mathbf{A}_j^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2} \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T; \end{aligned}$$

отсюда, записав (1.58) для матриц восприимчивостей подсистем сложной системы

$$\Delta A_{j\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\Delta A_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta A_j^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2}, \Delta A_{j\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\Delta A_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta A_j^T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{2},$$

имеем

$$\mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta A_{j\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T,$$

$$\mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta A_{j\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T,$$

$$\Delta \mathbf{A}_{\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta A_{j\text{необр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T,$$

$$\Delta \mathbf{A}_{\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right) \Delta A_{j\text{обр}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T,$$

что и требовалось доказать. Далее будем приводить рассуждения для матрицы  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ; рассуждения для матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  аналогичны.

В случае рациональной термодинамики некоторая составляющая обратимой составляющей матрицы восприимчивостей может быть известна из эксперимента, например, инерционная составляющая. Отсюда, матрицу восприимчивостей  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  можно представить в виде

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.59)$$

где  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  - известная из эксперимента составляющая обратимой составляющей матрицы восприимчивостей  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  (в силу сказанного выше антисимметричная матрица);  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  - оставшаяся составляющая матрицы восприимчивостей  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . В силу положительной определенности матрицы  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и антисимметричности матрицы  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  матрица  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  согласно (1.59) положительно определена.

Используя разложение (1.59), нетрудно скорость протекания неравновесных процессов  $\frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt}$  разложить на две составляющие:  $\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt}$  и  $\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt}$

$$\frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt} = \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt} + \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt}; \quad (1.60)$$

где

$$\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt} = \Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.61)$$

$$\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt} = \Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \quad (1.62)$$

Составляющая  $\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt}$  обусловлена известной из эксперимента обратимой составляющей неравновесных процессов, известной из эксперимента; составляющая  $\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt}$  – оставшимися эффектами протекания неравновесных процессов. Из уравнений (1.59) – (1.62) непосредственно следует уравнение (1.42). Из уравнения (1.60) всегда можно, используя (1.62), определить составляющую  $\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt}$ , которая будет использована для построения составляющей  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  матрицы восприимчивостей  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ; составляющая  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  непосредственно известна из эксперимента.

Рассмотрим увлечение одной части  $\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^I$  координат  $\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}$  другой частью  $\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II}$  этих координат. Для этого, используя блочное представление векторов  $\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}}{dt}$ ,  $\Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , и матрицы  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,

$$\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^I \\ \delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II} \end{pmatrix}, \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \Delta \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}, \quad (1.63)$$

$$\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \begin{pmatrix} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}, \quad (1.64)$$

получим согласно (1.61)

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^I}{dt} \\ \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II}}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \Delta \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}. \quad (1.65)$$

Согласно (1.65) получим

$$\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^I}{dt} = \Delta \tilde{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.66)$$

$$\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II}}{dt} = \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \quad (1.67)$$

Согласно (1.67) получим

$$\left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II}}{dt} = \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}); \quad (1.68)$$

отсюда согласно (1.66) получим

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^I}{dt} = & \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \\ & + \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II}}{dt}. \end{aligned} \quad (1.69)$$

Введя матрицу увлечения координат  $\delta \Delta \mathbf{x}^I$  координатами  $\delta \Delta \mathbf{x}^{II}$  согласно [29, 55]:

$$\tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1}, \quad (1.70)$$

матрицу эквивалентности термодинамических сил  $\Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  силам  $\Delta \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в соответствие с [29, 55]:

$$\tilde{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.71)$$

и матрицу восприимчивостей неувлеченной составляющей [29, 55]:

$$\tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \Delta \tilde{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.72)$$

получим согласно (1.68) – (1.72):

$$\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II}}{dt} = \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \tilde{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right), \quad (1.73)$$

$$\frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^I}{dt} = \tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{\delta \Delta \tilde{\mathbf{x}}^{II}}{dt}. \quad (1.74)$$

Покажем, что матрица  $\tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , вводимая согласно (1.72), положительно определена. Согласно (1.70), (1.72) получим

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \mathbf{E} & -\tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ -\tilde{\alpha}^{I-II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{E} \end{pmatrix} \equiv \\ & \equiv \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{0} \\ \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \tilde{\alpha}^{I-II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.75)$$

Из (1.75) видно, что в силу положительной определенности матрицы  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  матрица

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{0} \\ \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \tilde{\alpha}^{I-II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix}$$

положительно определена, а значит и матрица  $\tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  также положительно определена.

Представим блочные матрицы  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и  $\Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в виде

[29, 55]:

$$\begin{aligned}\Delta\check{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \check{\check{\alpha}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \\ \Delta\check{\mathbf{A}}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \check{\mathbf{K}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\check{\check{\alpha}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}),\end{aligned}\quad (1.76)$$

где  $\check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  - матрица обратимого сопряжения, а  $\check{\check{\alpha}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  - матрица увлечения несопряженных обратимо составляющих, аналогичная матрице  $\check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Согласно (1.76) получим

$$\begin{aligned}\check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \Delta\check{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta\check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta\check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ &- \Delta\check{\mathbf{A}}^{II-I^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta\check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \\ \check{\check{\alpha}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \left( \Delta\check{\mathbf{A}}^{II-I^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\check{\mathbf{A}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) \left( \Delta\check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1}.\end{aligned}\quad (1.77)$$

Также введем матрицу  $\check{\check{\mathbf{L}}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , аналогичную матрице  $\check{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  [29, 55]:

$$\check{\check{\mathbf{L}}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \Delta\check{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \check{\check{\alpha}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\check{\check{\alpha}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \quad (1.79)$$

Согласно (1.64), (1.76), (1.79) получим

$$\begin{aligned}\Delta\check{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \check{\check{\alpha}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \check{\check{\mathbf{L}}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ \check{\check{\alpha}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{E} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ -\check{\mathbf{K}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{0} \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (1.80)$$

Используя (1.76), составляющие  $\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt}$ ,  $\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}$  можно разложить на обратимо сопряженные составляющие  $\left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt}\right)_{\text{сопр.обр}}$ ,  $\left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}\right)_{\text{сопр.обр}}$  и необратимо сопряженные составляющие  $\left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}}$ ,  $\left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}}$  соответственно

$$\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt} = \left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} + \left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt}\right)_{\text{сопр.обр}}, \quad \frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt} = \left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} + \left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}\right)_{\text{сопр.обр}}, \quad (1.81)$$

где

$$\left(\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt}\right)_{\text{сопр.обр}} = \check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\check{\mathbf{X}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.82)$$

$$\left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt}\right)_{\text{сопр.обр}} = -\tilde{\mathbf{K}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.83)$$

$$\left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^I}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} = \Delta\tilde{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad (1.84)$$

$$\left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} = \Delta\tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\left(\tilde{\alpha}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\right). \quad (1.85)$$

Согласно (1.79) уравнения (1.81) – (1.85) примут вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^I}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} - \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} &= \tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \\ \left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} &= \Delta\tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\left(\tilde{\alpha}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\right), \\ \left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^I}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} &= \frac{\delta\Delta\tilde{x}^I}{dt} - \tilde{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \\ \left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} &= \frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt} + \tilde{\mathbf{K}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \end{aligned} \quad (1.86)$$

Согласно (1.71), (1.76), (1.86) получим

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Delta\tilde{x}^I}{dt} - \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt} - \tilde{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ - \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\tilde{\mathbf{K}}^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \\ \frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt} &= \Delta\tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\left(\tilde{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\right). \end{aligned} \quad (1.87)$$

Из уравнения (1.80) видно, что матрица  $\Delta\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  положительно определена тогда и только тогда, когда положительно определены матрицы  $\tilde{\mathbf{L}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и  $\Delta\tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Выше и в работах [18, 19] было доказано, что матрица восприимчивостей, входящая в потенциально-потокковые уравнения, может быть построена положительно-определенной тогда и только тогда, когда произведение термодинамических сил на скорости протекания неравновесных процессов положительно. Положительность этого произведения гарантируется вторым началом термодинамики, отсюда матрица восприимчивостей положительно определена. Отсюда, для того, чтобы матрица восприимчивостей  $\Delta\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  была положительно определенной, необходимо и достаточно выполнения условий

$$(\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \left( \left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^I}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} - \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\left(\frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt}\right)_{\text{несопр.обр}} \right) \geq 0, \quad (1.88)$$

$$\left( \tilde{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^T \frac{\delta\Delta\tilde{x}^{II}}{dt} \geq 0, \quad (1.89)$$

причем знак равенства относится к случаям  $\Delta X^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = 0$  и

$$\tilde{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta X^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta X^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = 0$$

соответственно.

Рассмотрим термодинамический смысл неравенств (1.88) и (1.89).

Составляющая  $\tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^{II}}{dt} \right)_{\text{несопр.обр}}$  есть составляющая скорости

$\left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^I}{dt} \right)_{\text{несопр.обр}}$ , увлекаемая  $\left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^{II}}{dt} \right)_{\text{несопр.обр}}$ , отсюда составляющая

$\left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^I}{dt} \right)_{\text{несопр.обр}}$ , равная

$$\left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^I}{dt} \right)_{\text{несопр.обр}} - \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^{II}}{dt} \right)_{\text{несопр.обр}},$$

увлекается термодинамической силой  $\Delta X^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , а значит, согласно второму началу термодинамики, не может быть направлена против этой силы.

Отсюда вытекает неравенство (1.88) – следствие второго начала термодинамики. Составляющую  $\left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^{II}}{dt} \right)_{\text{несопр.обр}}$  движет результирующая сила

$$\tilde{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta X^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta X^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}),$$

работа которой в силу положительной определенности матрицы восприимчивостей, следующей из второго начала термодинамики [18, 19], всегда положительна. Отсюда, неравенство (1.89) – следствие второго начала термодинамики. Согласно (1.86) неравенство (1.88) примет вид

$$\begin{aligned} & (\Delta X^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^T \left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^I}{dt} - \tilde{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta X^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \right. \\ & \left. - \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{\delta \Delta \tilde{x}^{II}}{dt} + \tilde{\mathbf{K}}^{I-II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta X^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Матрицы  $\tilde{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  можно определить, используя уравнения (1.70), (1.71), (1.77), (1.78), в соответствие с

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= \tilde{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \\ &- \left( \tilde{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^T \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \tilde{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$\begin{aligned} \check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = & \left( \left( \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \check{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^T + \check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) \times \\ & \times \left( \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.92)$$

Учитывая тождество

$$\begin{aligned} & \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \equiv \\ & \equiv \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \equiv \\ & \equiv \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \end{aligned}$$

получим согласно (1.91)

$$\begin{aligned} \check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = & \left( \check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \left( \check{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^T \right) \times \\ & \times \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \check{\mathbf{A}}^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}). \end{aligned} \quad (1.93)$$

Из уравнения (1.87) видно, что построение матрицы восприимчивостей  $\Delta \check{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  простой подсистемы сложной системы сводится к построению матриц  $\check{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , порядок которых ниже порядка матрицы  $\Delta \check{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Причем, если порядок системы векторов  $\delta \Delta \check{\mathbf{X}}^I$  равен одному, то согласно (1.87) имеем

$$\check{\mathbf{A}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\frac{\delta \Delta \check{\mathbf{X}}^I}{dt} - \check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{\delta \Delta \check{\mathbf{X}}^{II}}{dt} - \check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \check{\mathbf{X}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \check{\mathbf{K}}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \check{\mathbf{X}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\Delta \check{\mathbf{X}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}; \quad (1.94)$$

если порядок системы векторов  $\delta \Delta \check{\mathbf{X}}^{II}$  равен одному, то согласно (1.87) имеем

$$\Delta \check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\frac{\delta \Delta \check{\mathbf{X}}^{II}}{dt}}{\check{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \check{\mathbf{X}}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{X}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}. \quad (1.95)$$

Таким образом, имея скорости, термодинамические силы, а также матрицы увлечения координат состояния и матрицы эквивалентности термодинамических сил, для каждого блочного разбиения матрицы (1.64), можно, используя уравнения (1.87), (1.92) – (1.95) разработать методику построения матрицы восприимчивостей простой подсистемы сложной системы. Условия (1.89) и (1.90) гарантируют положительную определен-



ность матриц  $\tilde{\Lambda}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\Delta\tilde{\Lambda}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , а значит, и матрицы восприимчивостей  $\Delta\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Матрицы увлечения координат состояния и матрицы эквивалентности термодинамических сил можно идентифицировать, анализируя термодинамические силы и скорости протекания неравновесных процессов в простой подсистеме. Использование матриц увлечения одних координат другими и матриц эквивалентности термодинамических сил позволяет свести задачу построения матрицы восприимчивостей к задаче построения матрицы восприимчивостей более низкого порядка – алгоритм построения матрицы восприимчивостей получается рекуррентным.

Выше рассматривались матрицы восприимчивостей потенциально-поточковых уравнений (1.24), (1.42), (1.54), описывающие неравновесные процессы как в сложных системах, так и в простых подсистемах, т.к. в предыдущих пунктах анализировались характеристики обратимой и необратимой составляющей неравновесных процессов. В этом пункте настоящего параграфа будут использованы потенциально-поточковые уравнения (1.54), описывающие динамику неравновесных процессов в простых подсистемах сложной системы. Для потенциально-поточковых уравнений (1.24) в силу их аналогичности (1.43) справедливы описанные выше алгебраические преобразования.

Как было показано выше для построения матрицы восприимчивостей простых подсистем необходимо вектор независимых приращений  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$  декомпонировать на  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^I$  и  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^{II}$ , а также и термодинамические силы  $\Delta\mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  декомпонировать на  $\Delta\mathbf{X}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и  $\Delta\mathbf{X}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  соответственно. На соответствующие блоки декомпонуется и матрица восприимчивостей  $\Delta\mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  простой подсистемы. Связь главных блоков с перекрестными дается матрицами увлечения координат состояния и матрицами эквивалентности термодинамических сил. Благодаря этой связи потенциально-поточковые уравнения (1.43) сводятся к потенциально-поточковым уравнениям, аналогичным (1.73) и (1.74), в которые входят матрицы восприимчи-

ностей более низкого порядка. Если порядок этих матриц равен одному, то эти матрицы можно найти в соответствие с уравнениями, аналогичными (1.94), (1.95); если же порядок этих матриц больше единицы, то надо делать дальнейшую декомпозицию блоков переменных  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^I$  и  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^{II}$ .

Выполняя построение матрицы восприимчивостей простых подсистем, как видно из (1.87), блок  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^{II}$  целесообразно декомпонировать на подблоки, зная матрицы увлечения одних координат этого подблока другими координатами этого подблока, в то время как такая декомпозиция составляющей  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^I$ , входящей в потенциально-потокосые уравнения (1.87), не является целесообразной (видно из (1.87)). Поэтому блок координат  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^I$  целесообразно брать первого порядка – в этом случае справедливы уравнения, аналогичные (1.94), (1.95), с помощью которых можно определить матрицу восприимчивостей потенциально-потокосых уравнений для увлекаемых координат. Задача построения матрицы восприимчивостей простой подсистемы сводится к задаче построения матрицы восприимчивостей для увлекающих координат  $\delta\Delta_j\mathbf{x}^{II}$ , на порядок меньшей матрицы восприимчивостей всей системы. Далее продолжаем вышеописанный процесс до тех пор, пока порядок матрицы в потенциально-потокосых уравнений для увлекающих координат не станет равным одному. Таким образом, в случае выполнения описанных условий получается рекурсивный алгоритм построения матрицы восприимчивостей.

Итак, *формализм построения матрицы восприимчивостей простых подсистем* имеет вид [29]:

1. Зная обратимую составляющую  $\Delta\tilde{\mathbf{A}}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  матрицы восприимчивостей  $\Delta\mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  простой подсистемы (в которую в случае инерционных систем входит инерционная составляющая матрицы восприимчивостей) – антисимметричную матрицу, определяем обратимую составляющую  $\frac{\delta\Delta_j\tilde{\mathbf{x}}}{dt}$  и составляющую  $\frac{\delta\Delta_j\tilde{\mathbf{x}}}{dt}$  скорости протекания неравновесных процессов  $\frac{\delta\Delta_j\mathbf{x}}{dt}$  в простой подсистеме в соответствие с

$$\frac{\delta\Delta_j\check{\mathbf{x}}}{dt} = \Delta\check{\mathbf{A}}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad \frac{\delta\Delta_j\check{\mathbf{x}}}{dt} = \frac{\delta\Delta_j\mathbf{x}}{dt} - \frac{\delta\Delta_j\check{\mathbf{x}}}{dt}.$$

2. Строим положительно определенную матрицу восприимчивостей  $\Delta\check{\mathbf{A}}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющей условию

$$\frac{\delta\Delta_j\check{\mathbf{x}}}{dt} = \Delta\check{\mathbf{A}}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}).$$

Для этого выполняем следующую последовательность действий:

- 2.1. Декомпонуем приращения координат состояния  $\delta\Delta_j\check{\mathbf{x}}$ , термодинамических сил  $\Delta\mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , на блоки в соответствие с

$$\delta\Delta_j\check{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \delta\Delta_j\check{x}^I \\ \delta\Delta_j\check{x}^{II} \end{pmatrix}, \quad \Delta\mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \begin{pmatrix} \Delta X_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \Delta X_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix},$$

где

$$\delta\Delta_j\check{x}^I = \delta\Delta_j\check{x}_1, \quad \Delta X_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \Delta X_{j1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}).$$

- 2.2. Зная матрицу эквивалентности термодинамических сил  $\check{\beta}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  – матрицу столбец, определяем результирующие силы  $\Delta\mathbf{X}_j^{II^o}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , увлекающие координаты состояния  $\delta\Delta_j\check{x}^{II}$ , в соответствие с

$$\Delta\mathbf{X}_j^{II^o}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \check{\beta}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta X_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\mathbf{X}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}).$$

- 2.3. Проверяем корректность введенной матрицы-столбца  $\check{\beta}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Если выполняется условие

$$\left(\Delta\mathbf{X}_j^{II^o}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\right)^T \frac{\delta\Delta_j\check{x}^{II}}{dt} \geq 0,$$

причем знак равенства относится только к состояниям

$$\Delta\mathbf{X}_j^{II^o}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = 0,$$

то матрица-столбец  $\check{\beta}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  задана корректно; в противном случае матрица-столбец  $\check{\beta}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  задана некорректно, дальнейшее построение матрицы восприимчивостей не имеет смысла.

- 2.4. Если число координат вектора  $\delta\Delta_j\check{x}^{II}$  и, соответственно, число

координат вектора  $\Delta \mathbf{X}_j^{II^0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  равно одному, то определяем матрицу  $\Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в соответствие с

$$\Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\frac{\delta \Delta_j \check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}}{\Delta \mathbf{X}_j^{II^0}(\check{\mathbf{x}}, \check{\mathbf{y}}, \check{\mathbf{U}})};$$

если же число координат вектора  $\delta \Delta_j \check{\mathbf{x}}^{II}$  и, соответственно, число координат вектора  $\Delta \mathbf{X}_j^{II^0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  больше одного, то определяем матрицу  $\Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , удовлетворяющую условию

$$\frac{\delta \Delta_j \check{\mathbf{x}}^{II}}{dt} = \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}_j^{II^0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}),$$

применив п. 2 излагаемого формализма к  $\frac{\delta \Delta_j \check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}$ ,  $\Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\Delta \mathbf{X}_j^{II^0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ .

2.5. Определяем матрицу обратимого сопряжения  $\check{\check{\alpha}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$

$$\check{\check{\alpha}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left( \check{\check{\beta}}_j^{II-I^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \check{\check{\alpha}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) \times \\ \times \left( \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1}.$$

2.6. Определяем матрицу увлечения несопряженных обратимо составляющих  $\check{\check{\mathbf{K}}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$

$$\check{\check{\mathbf{K}}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left( \check{\check{\alpha}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \check{\check{\beta}}_j^{II-I^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \times \\ \times \left( \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right)^{-1} \Delta \check{\mathbf{A}}_j^{II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}).$$

2.7. Определяем коэффициент  $\check{\check{L}}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в соответствие с

$$\check{\check{L}}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \frac{\frac{\delta \Delta_j \check{\mathbf{x}}^I}{dt} - \check{\check{\alpha}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{\delta \Delta_j \check{\mathbf{x}}^{II}}{dt} - \check{\check{\mathbf{K}}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \check{\check{\alpha}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \check{\check{\mathbf{K}}}_j^{I-II^T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})}{\Delta \mathbf{X}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})};$$

проверяем корректность матриц  $\check{\check{\alpha}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $\check{\check{\beta}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$

$$\check{\check{L}}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) > 0.$$

2.8. Определяем матрицу восприимчивостей  $\Delta \check{\mathbf{A}}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в соответствии с

$$\Delta\check{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \check{\alpha}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \check{\check{A}}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \Delta\check{A}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ \check{\check{\alpha}}_j^{I-II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{E} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \check{\check{K}}_j^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \\ -\check{\check{K}}_j^{I-II T}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) & \mathbf{0} \end{pmatrix}.$$

Из положительности  $\check{\check{A}}_j^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  и положительной определенности  $\Delta\check{A}_j^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  следует положительная определенность матрицы  $\Delta\check{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ .

3. Определяем матрицу восприимчивостей простой подсистемы  $\Delta\mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  в соответствие с

$$\Delta\mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \Delta\check{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\tilde{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}).$$

Из положительной определенности матрицы  $\Delta\check{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  вытекает в силу антисимметричности матрицы  $\Delta\tilde{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  положительная определенность матрицы  $\Delta\mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ .

Полученный формализм дает возможность строить матрицы восприимчивостей простых подсистем. Из полученного формализма следует связь матрицы восприимчивостей системы с ее свойствами увлечения одних координат другими. В работах [17 – 19] матрица восприимчивостей также вводится через скорости протекания неравновесных процессов и термодинамические силы; матрицы увлечения координат состояния и эквивалентности термодинамических сил вводятся для конкретной неравновесной системы путем анализа термодинамических сил и скоростей. Таким образом, как и видно из [17 – 19], в матрицу восприимчивостей входят описные выше кинетические свойства системы; отсюда матрицу восприимчивостей можно назвать и кинетической матрицей. Таким образом, она характеризует особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемым вторым началом термодинамики.

### 1.5.3. Единицы измерения матрицы восприимчивостей

Измерение любой физической величины сводится к сравнению дан-

ной величины с другой подобной, принятой за единицу измерения [52]. Измерить какую-либо величину – это значит, следовательно, найти отношение данной величины к соответствующей единице измерения [52]. Поэтому значение любой величины состоит из числового значения и единиц измерения [52, 53]. Скорости протекания неравновесных процессов определяются, как производные по времени параметров состояния системы.

Основной особенностью современных единиц измерения является то, что между единицами измерения разных величин устанавливаются зависимости, определяемые теми законами или определениями, которыми связаны между собой измеряемые величины [52]. Таким образом, из нескольких условно выбираемых так называемых основных единиц строятся производные единицы [52]. В системе СИ в качестве основных единиц измерения приняты [52]: метр, секунда, килограмм, ампер, кельвин, моль, кандела. Все остальные единицы измерения являются производными этих вышеперечисленных основных единиц [52]. Эти производные единицы строятся из основных с использованием определяющих соотношений [52]. Определяющие соотношения могут быть двух типов [52]: одни по существу представляют собой определение новой величины, а другие выражают обнаруженную экспериментально или теоретически связь между исследуемыми величинами.

Свободная энергия, как упоминалось выше и отмечалось в [5 – 7, 13 – 15] является максимальной работой, которая может совершить система, поэтому единица измерения и размерность свободной энергии – единица измерения и размерность работы, т.е. энергетическая единица и размерность. Как отмечалось выше, величины  $x$  и  $y$  являются координатами состояния [22], а потому их единицы измерения и размерности определяются физической природой этих величин [52]. Таким образом размерностями скорости протекания неравновесных процессов являются [54]:

$$\left[ \frac{dx_i}{dt} \right] = \frac{[x_i]}{c}, i = 1, m, \quad (1.96)$$

где  $m$  - число степеней свободы неравновесной системы;  $[x]$  - размерность

величины  $x$ .

Термодинамические силы согласно (1.19), (1.20) определяются как градиент свободной энергии по независимым параметрам состояния с учетом уравнений баланса. Поэтому термодинамические силы также могут иметь различную физическую природу, а значит, их размерности зависят от этой природы [54]. Единицы измерения и размерности термодинамических сил в соответствие с энергетическим смыслом этих величин, вытекающим из (1.19), (1.20), определяются как отношение энергетических единиц измерения к единицам измерения координат состояния [54]:

$$[X_i] = \frac{Дж}{[x_i]}, i = 1, m. \quad (1.97)$$

Согласно сказанному выше введенная в [6, 16 – 19, 50] матрица восприимчивостей, определяемая кинетическими свойствами системы, является «шкалой» кинетических свойств [22], ее коэффициенты являются физическими величинами, характеризующими меру интенсивности действия термодинамических сил для каждого процесса в неравновесной системе (восприимчивость каждого процесса к термодинамическим силам) [16 – 19].

Протекание любого неравновесного процесса может быть вызвано как сопряженной [15] этому процессу термодинамической силой, так и перекрестной силой [15] (перекрестные эффекты [15]) [6, 15, 18, 19]. Поэтому скорость протекания каждого неравновесного процесса в системе можно условно разложить на составляющую, вызванную главной силой, и составляющие, вызванные соответствующими перекрестными силами. Коэффициенты, стоящие на главной диагонали, характеризуют восприимчивость соответствующих процессов к сопряженным этим процессам термодинамическим силам [18, 19]. Коэффициенты, стоящие на перекрестной диагонали – восприимчивость соответствующего процесса к перекрестным силам [18, 19]. Поэтому, как видно из уравнения (1.19), (1.20) и формализма построения матрицы восприимчивостей, изложенного выше и в [29, 55], произведение коэффициента матрицы восприимчивостей на главной

диагонали на сопряженную процессу силу дает условную составляющую скорости протекания неравновесных вызванную этой сопряженной ему силой [54]; а произведение недиагонального коэффициента на соответствующую перекрестную силу – составляющую скорости протекания неравновесного процесса, вызванную этой перекрестной силой [54]. Таким образом, коэффициенты матрицы восприимчивостей для каждой термодинамической силы характеризуют составляющую скорости протекания неравновесных процессов, вызванную этой силой [54].

Действительно, т.к. согласно сказанному выше и в [22] матрица восприимчивостей (кинетическая матрица) является «шкалой» кинетических свойств неравновесной системы, то, изменяя кинетические свойства системы, и как следствие – коэффициенты кинетической матрицы [22], мы при одних и тех же термодинамических силах изменяем условные составляющие скоростей протекания неравновесных процессов, вызванные соответствующими термодинамическими силами. Таким образом, каждый коэффициент матрицы восприимчивостей характеризует условную соответствующую составляющую скорости, вызванную соответствующей термодинамической силой.

Как и следует из алгоритма построения матрицы восприимчивостей, изложенного выше и в [29], коэффициенты матрицы восприимчивостей определяются, зная скорости протекания неравновесных процессов, вызванные термодинамическими силами. Причем, матрицы увлечения координат состояния и матрицы эквивалентности термодинамических сил [29, 55], с которой связана матрица восприимчивостей [29, 55], позволяют, зная главные блоки матрицы восприимчивостей, характеризовать условные составляющие скоростей протекания неравновесных процессов, вызванные каждой силой. И через эти матрицы увлечения координат состояния и матрицы эквивалентности термодинамических сил и определяются перекрестные коэффициенты матрицы [29, 55]. Таким образом, косвенным путем в соответствие с алгоритмом, изложенным в [29], коэффициенты



матрицы восприимчивостей определяются через условные составляющие скоростей, вызванные каждой термодинамической силой.

Таким образом, согласно вышеописанным свойствам матрицы восприимчивостей, единицы измерения коэффициентов этой матрицы следует задавать, исходя из единиц измерения соответствующих термодинамических сил и соответствующих условных составляющих скоростей протекания неравновесных процессов, вызванных этими силами. Отсюда следует, что за единицу коэффициента матрицы восприимчивостей следует принимать такое его значение, при котором единица соответствующей термодинамической силы вызывает единицу соответствующей этой силе условной составляющей соответствующей скорости протекания неравновесных процессов. [54]

Таким образом, единицы измерения коэффициентов матрицы восприимчивостей в силу сказанного выше являются производными основных единиц – они определяются через единицы измерения соответствующих термодинамических сил и соответствующих скоростей протекания неравновесных процессов [54]. Отсюда, согласно сказанному выше относительно матрицы восприимчивостей и уравнений (1.24), (1.42), (1.54) размерность матрицы восприимчивостей [54]:

$$[A_{ij}] = \frac{[dx_i]}{[x_j]}, i, j = 1, m. \quad (1.98)$$

Отсюда, согласно (1.96) – (1.98) размерностью СИ коэффициентов матрицы восприимчивостей являются:

$$[A_{ij}] = \frac{[x_i] \cdot [x_j]}{\text{Дж} \cdot \text{с}}, i, j = 1, m. \quad (1.99)$$

Отсюда, согласно сказанному выше относительно единиц измерения коэффициентов матрицы восприимчивостей и уравнению (1.99) за единицу измерения СИ коэффициента  $[A_{ij}]$ ,  $i, j = 1, m$  принимается  $1 \frac{[x_i] \cdot [x_j]}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$ ,  $i, j = 1, m$  соответственно [54]. Коэффициент матрицы восприимчивостей  $A_{ij}$  величиной в  $1 \frac{[x_i] \cdot [x_j]}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$  равен такому значению этого коэффициента, при

котором соответствующая сила  $X_j$  величиной в  $1 \frac{Дж}{[x_j]}$  вызывает соответствующую условную составляющую величиной в  $1 \frac{[x_i]}{c}$  соответствующей скорости протекания  $i$ -го процесса  $\frac{dx_i}{dt}$  [54].

#### 1.5.4. Учет случайных факторов

В природе часто встречаются далекие от равновесия системы, обменивающиеся с другими системами веществом и энергией. В таких системах состояния, далекие от равновесия, могут терять свою устойчивость и переходить к одному из возможных состояний. Неравновесные процессы и граничные условия не единственны в определении неравновесного состояния, к которому приходит система. Движимая внутренними флуктуациями и другими малыми воздействиями, система покидает неустойчивое состояние и переходит к одному из многих новых возможных состояний. Эти новые состояния могут быть высокоорганизованными. В мире неустойчивости и эволюции к этим новым состояниям решать «судьбу» системы могут очень малые факторы, часто выходящие за экспериментальный контроль. [27, 28]

Для описания таких систем необходимо учитывать случайные факторы [58, 59]. Поэтому для описания динамики таких неравновесных систем необходимо применять не системы дифференциальных уравнений, а системы дифференциальных стохастических уравнений [60]. Такие системы получаются путем добавления в правую часть детерминированных ОДУ случайных функций состояния; решением таких систем является случайная функция времени [60].

Система потенциально-потокowych уравнений (1.24) (или эквивалентная ей (1.43)) не позволяет учесть случайные факторы, которые, как отмечалось выше, являются факторами, определяющими динамику неравновесной системы в ее неустойчивых состояниях. Для учета случайных факторов, как отмечалось выше и в [60], необходимо в правую часть си-

системы (1.24) (или эквивалентная ей (1.43)) ввести случайную функцию состояния. В работе [58, 59] в правую часть уравнений, аналогичных (1.24) (или эквивалентная ей (1.43)), были введены случайные силы  $\mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega)$ , где  $\omega$  - вероятность того, что случайная сила принимает конкретное значение (аналогично случайным функциям, приводимым в [60]). С введением случайных сил в соответствие с [59]:

$$\mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega) = \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \left( \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right)_{\text{случ}}, \quad (1.100)$$

где  $\left( \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right)_{\text{случ}}$  - случайная составляющая скорости протекания неравновесных процессов, а также, учитывая случайные составляющие внешних потоков  $\frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt}$ ,  $\frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt}$  соответственно  $\left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}$ ,  $\left( \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}$ , уравнение (1.24) согласно (1.100) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} &= \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t), \omega) \right) + \\ &+ \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}, \quad \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = -(\nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U}))_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}, \\ \frac{d\mathbf{y}(t)}{dt} &= \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\substack{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t) \\ \mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t))}} \left( \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} - \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} - \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}} \right) + \\ &+ \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}. \end{aligned} \quad (1.101)$$

Определение случайных сил (1.100) имеет смысл в силу того, что матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  положительно определенная, а значит, невырожденная [51].

Система (1.101) в отличие от системы (1.24), является стохастической дифференциальной, благодаря чему позволяет учесть случайные факторы. Возникает вопрос, а почему в систему (1.101) включены только случайные термодинамические силы, а случайные составляющие матрицы восприимчивостей не включены?

Для ответа на этот вопрос необходимо отметить, что случайные отклонения скорости протекания неравновесных процессов от детерминированной модели (в частности от модели (1.24)) обусловлены как флуктуациями условий  $\mathbf{U}$  протекания неравновесных процессов, в том числе и флук-

туациями внешних потоков  $\frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt}$ ,  $\frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt}$ , что имеет место в любой реальной рассматриваемой системе, так и внутренними флуктуациями [59]. Внутренние флуктуации системы (внутренний шум системы) обусловлены тепловым движением частиц в этих системах [9, 21]. Это движение в общем случае описывается методом квантовой статистики, которая в частных случаях сводится к классической статистике [8]. Поэтому в эти флуктуации также входят квантово-механические эффекты [8]. [59]

Именно тепловое движение частиц вызывает эти отклонения системы, в том числе тепловое движение частиц вызывает случайные отклонения координат состояния  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  (макроскопических величин) от их равновесных значений. Т.е. флуктуационные отклонения макроскопических параметров могут даже вызвать увеличение свободной энергии в замкнутой системе (т.е. в системе, находящейся при фиксированных внешних условиях, например, изолированной системе, изобарно-изотермической системе, изохорно-изотермической системе, изобарно-изотермической системе [5, 7, 21]). Однако вероятность такого случайного увеличения свободной энергии в замкнутой системе, соизмеримого с детерминированным уменьшением свободной энергии, пренебрежимо мала [5, 21], такие ситуации имеют место только в масштабах времени, соизмеримых с масштабом времени Вселенной [5, 21]. Поэтому, из вышесказанного следует необходимость введения случайных сил, вызывающих эти внутренние флуктуации, как и было сделано в работе [58] для случаев, описанных в этой работе. [59]

В случае линейной околоравновесной области матрица Онзагера вводится на основании введенной Онзагером гипотезы затухания флуктуаций (внутренних флуктуаций), истолкованной Казимиром [4, 9]. В эту гипотезу входят средние значения скорости изменения случайных параметров (обусловленных внутренними флуктуациями), поэтому матрица Онзагера изначально вводится для усредненных значений случайных скоростей изменения параметров [4, 9]. Говорить о случайных отклонениях среднего

значения бессмысленно согласно определению среднего значения случайной величины [60], поэтому говорить о случайных отклонениях Онзагеровской матрицы, обусловленных внутренними флуктуациями, также не имеет смысла. Матрица Онзагера, таким образом, характеризует детерминированную составляющую динамики протекания неравновесных процессов, не обусловленную случайными изменениями внешних параметров  $\mathbf{U}$ . Поэтому в околоравновесных состояниях в работе [58] и вводятся случайные силы, а случайные составляющие матрицы Онзагера не вводятся. [59]

Аналогично, как было отмечено в работах [29, 55] матрица восприимчивостей  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , сводящаяся, как было отмечено в [16 – 19, 29, 55], в случае линейной околоравновесной области к матрице Онзагера, вводится также на основе детерминированной составляющей скорости протекания неравновесных процессов (для заданных значений внешних параметров  $\mathbf{U}$ ) - усредненного значения случайной скорости протекания неравновесных процессов, для заданных значений внешних параметров  $\mathbf{U}$ . Отсюда, матрица восприимчивостей  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  аналогично матрице Онзагера характеризует детерминированную составляющую динамики протекания неравновесных процессов для заданных значений внешних параметров  $\mathbf{U}$ . Отсюда, для заданных значений параметров  $\mathbf{U}$  в систему (1.101) входят только случайные термодинамические силы, а случайные составляющие матрицы восприимчивостей не входят. [59]

Стохастические изменения внешних параметров  $\mathbf{U}$  вызывают соответствующие изменения матрицы восприимчивостей, термодинамических сил, в том числе и случайных. Из этих случайных изменений и формируется случайная составляющая скорости, обусловленная случайным изменением внешних параметров. Это и отражено в системе уравнений (1.101). [59]

Но система уравнений (1.101), обобщающая систему уравнений (1.24) на случай стохастики, аналогично сказанному выше неудобна в применении. Поэтому, аналогично (1.22) имея для случайных сил

$\Delta \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega)$ :

$$\Delta \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega) = \begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{\delta x_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{\delta x_m} \end{pmatrix}^{-1T} \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega), \quad (1.102)$$

а также имея аналогично (1.11), (1.13) с учетом случайных составляющих внешних потоков

$$\delta \Delta \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{\delta x_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{\delta x_m} \end{pmatrix} \left( d\mathbf{x} - d^{(e)}\mathbf{x} - (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}} \right), \quad (1.103)$$

получим согласно (1.12), (1.20), (1.41), (1.101) – (1.103):

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}(t)}{dt} &= \Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \Delta \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t), \omega) \right), \\ \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) &= - \left( \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta x_1} \right)^* \cdots \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta x_m} \right)^* \right)^T, \\ \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} &= \begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{\delta x_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{\delta x_m} \end{pmatrix}^{-1} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}(t)}{dt} + \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}, \\ \frac{d\mathbf{y}(t)}{dt} &= \left( \left( \frac{dy(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta \Delta x_1} \right)_{\bar{\mathbf{P}}} \cdots \left( \frac{dy(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta \Delta x_m} \right)_{\bar{\mathbf{P}}} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t))} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}(t)}{dt} + \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}. \end{aligned} \quad (1.104)$$

На основе дифференциально-стохастической системы (1.104) потенциально-поточковых уравнений, обобщающей (1.43) на случай стохастиче-  
ки, может быть разработан формализм математического моделирования  
динамики протекания неравновесных процессов.

С учетом флуктуаций уравнения (1.45) и (1.46) примут вид:

$$d\mathbf{x} = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix} \delta \Delta_j \mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x} + (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}}, \quad (1.105)$$

$$d\mathbf{y} = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{d_j \mathbf{y}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{d_j \mathbf{y}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix} \delta \Delta_j \mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{y} + (d^{(e)}\mathbf{y})_{\text{сл}}; \quad (1.106)$$

Аналогично (1.52), (1.53) уравнения для связи случайных сил всей системы  $\mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega)$ ,  $\Delta \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega)$  со случайными силами ее простых под-  
систем  $\Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega)$  примут вид:

$$\Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega) = \begin{pmatrix} \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix}^T \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega), j = 1, N, \quad (1.107)$$

$$\Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega) = \begin{pmatrix} \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix}^T \Delta \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega), j = 1, N. \quad (1.108)$$

Аналогично (1.54) потенциально-поточковые уравнения простых подсистем  
с учетом случайных сил примут вид:

$$\frac{\delta \Delta_j \mathbf{x}(t)}{dt} = \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \right), j = 1, N. \quad (1.109)$$

Согласно (1.19), (1.49), (1.52), (1.55), (1.105) – (1.107), (1.109) получим систему уравнений (1.101), а согласно (1.20), (1.47), (1.50), (1.53), (1.56), (1.103), (1.105), (1.106), (1.108) получим систему уравнений (1.104).

### **1.5.5. Формализм анализа и математического моделирования неравновесных процессов на основе потенциально-потокowego метода с учетом стохастики**

В работе [19] был разработан формализм математического моделирования динамики протекания неравновесных процессов на основе потенциально-потокowego метода. Однако этот формализм не учитывал стохастичность динамики неравновесных процессов. Как отмечалось выше, для учета стохастичности этой динамики необходимо ввести внутренние случайные силы, а также учесть случайные составляющие условий  $\mathbf{U}$ , в частности, внешних потоков  $\frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt}$ ,  $\frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt}$  [59]. Поэтому, в силу (1.48), (1.52), (1.53), (1.55), (1.56), (1.101) – (1.109) *формализм потенциально-потокowego метода с учетом стохастики* примет вид:

1. Рассматриваем неравновесные процессы, протекающие в рассматриваемой сложной неравновесной системе. Выделяем простые подсистемы  $j$ -е совокупности сопряженных между собой процессов, протекающих в рассматриваемой сложной системе, не сопряженных с другими процессами, протекающими в рассматриваемой системе. Более того, эти совокупности сопряженных между собой процессов не декомпонуются на более простые совокупности сопряженных между собой процессов, не сопряженных друг с другом.
2. Для этих выделившихся  $j$ -х совокупностей неравновесных процессов записываем уравнения баланса. На основе записанных уравнений баланса для каждой такой  $j$ -й совокупности неравно-

весных процессов выделяем независимые приращения  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$ . Рассматриваем на основе записанных уравнений баланса связь между приращениями параметров всей системы и приращениями  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$ , выделяем независимые  $d\mathbf{x}$  и зависимые параметры  $d\mathbf{y}$  всей системы. В конечном итоге уравнения баланса для всей системы и простых подсистем примут вид

$$d\mathbf{x} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \right) \delta\Delta_j\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x} + (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}},$$

$$d\mathbf{y} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \right) \delta\Delta_j\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{y} + (d^{(e)}\mathbf{y})_{\text{сл}},$$

где матрицы  $\left( \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \right), \left( \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \right), j = 1, N$ , вытекающие из уравнений баланса – матрицы баланса простых подсистем,  $N$  - число совокупностей неравновесных процессов в рассматриваемой сложной системе,  $d^{(e)}\mathbf{x}, d^{(e)}\mathbf{y}$  - внешние потоки; уравнения баланса для всей системы

$$d\mathbf{y} = \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \cdots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \left( d\mathbf{x} - d^{(e)}\mathbf{x} - (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}} \right) + d^{(e)}\mathbf{y} + (d^{(e)}\mathbf{y})_{\text{сл}},$$

где  $\left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \cdots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}$  - матрица баланса всей системы,

$\mathbf{P}$  - параметры сохранения, причем между матрицей баланса всей системы и матрицами баланса простых подсистем существует связь:

$$\left( \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \right) = \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \cdots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \left( \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_{m_j}} \right), j = 1, N.$$

3. Определяем термодинамические силы  $\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , движущие неравновесные процессы в сложной системе, используя функцию свободной энергии  $F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , где  $\mathbf{U}$  - условия, в которых находится рассматриваемая система, как

$$\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = -\nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})|_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}.$$

Функция свободной энергии  $F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  определяется из экспериментальных данных в соответствии с формализмом классической



или рациональной термодинамики.

4. Определяем положительно определенную матрицу восприимчивостей к термодинамическим силам системы  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , зная из эксперимента положительно определенные матрицы восприимчивостей простых подсистем  $\Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $j = 1, N$ ,

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix} \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \begin{pmatrix} \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix}^T.$$

Положительно определенные матрицы восприимчивостей простых подсистем  $\Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $j = 1, N$ , известные из эксперимента, находятся в соответствующей базе данных.

5. Строим математическую модель динамики неравновесных процессов в рассматриваемой системе

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} &= \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t), \omega) \right) + \\ &+ \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}, \quad \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = -(\nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U}))_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}, \\ \frac{d\mathbf{y}(t)}{dt} &= \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \end{pmatrix}_{\substack{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t) \\ \mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t))}} \left( \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} - \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} - \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}} \right) + \\ &+ \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}. \end{aligned}$$

6. Термодинамические силы, движущие выделенные -и совокупности сопряженных между собой неравновесных процессов (в простых подсистемах),

$$\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = - \left( \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta_j x_1} \right)^* \cdots \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^* \right)^T, \quad j = 1, N,$$

причем

$$\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \begin{pmatrix} \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix}^T \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad j = 1, N.$$

7. Случайные силы, движущие выделенные  $j$  -и совокупности сопряженных между собой неравновесных процессов (в простых подсистемах),

$$\Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega) = \left( \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega), j = 1, N.$$

8. Скорости протекания выделенных  $j$ -х совокупностей сопряженных между собой неравновесных процессов

$$\frac{\delta \Delta_j \mathbf{x}(t)}{dt} = \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \right), j = 1, N.$$

Предложенный потенциально-потокковый формализм в вышеизложенном виде, как отмечалось выше, не очень удобен для анализа и моделирования неравновесных процессов в сложных неравновесных системах. Но на основе вышеописанного формализма в работах [61 – 63] была предложена методика качественного анализа динамики протекания неравновесных процессов. В работе [63] также показывается, что благодаря потенциально-потокковой структуре части независимых переменных анализируется аналогично динамике всех переменных. Из работ [62, 63] также видна роль матрицы восприимчивостей – шкалы кинетических свойств системы и термодинамических сил в образовании диссипативных структур. Далее предложенный формализм будет переписан с использованием замены переменных (1.95).

Новый потенциально-потокковый формализм построения математической модели сложной неравновесной системы также основан на декомпозиции сложной системы на простые подсистемы и включает в себя следующие этапы:

1. Рассматриваем неравновесные процессы, протекающие в рассматриваемой сложной неравновесной системе. Выделяем простые подсистемы –  $j$ -е совокупности сопряженных между собой процессов, протекающих в рассматриваемой сложной системе, не сопряженных с другими процессами, протекающими в рассматриваемой системе. Более того, эти совокупности сопряженных между собой процессов не декомпонуются на более простые совокупности сопряженных между собой процессов, не сопряженных друг с другом.

2. Для этих выделившихся  $j$  -х совокупностей неравновесных процессов записываем уравнения баланса. На основе записанных уравнений баланса для каждой такой  $j$  -й совокупности неравновесных процессов выделяем независимые приращения  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$ . Рассматриваем на основе записанных уравнений баланса связь между приращениями параметров всей системы и приращениями  $\delta\Delta_j\mathbf{x}$ , выделяем независимые  $d\mathbf{x}$  и зависимые параметры  $d\mathbf{y}$  всей системы. В конечном итоге уравнения баланса для всей системы и простых подсистем примут вид

$$d\mathbf{x} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jxm_j} \right) \delta\Delta_j\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x} + (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}},$$

$$d\mathbf{y} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jxm_j} \right) \delta\Delta_j\mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{y} + (d^{(e)}\mathbf{y})_{\text{сл}},$$

где матрицы  $\left( \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jxm_j} \right)$ ,  $\left( \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jxm_j} \right)$ ,  $j = 1, N$ , вытекающие из уравнений баланса – матрицы баланса простых подсистем,  $N$  - число совокупностей неравновесных процессов в рассматриваемой сложной системе,  $d^{(e)}\mathbf{x}$ ,  $d^{(e)}\mathbf{y}$  - внешние потоки; уравнения баланса для всей системы

$$d\mathbf{y} = \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \cdots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \left( d\mathbf{x} - d^{(e)}\mathbf{x} - (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}} \right) + d^{(e)}\mathbf{y} + (d^{(e)}\mathbf{y})_{\text{сл}},$$

где  $\left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \cdots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}$  - матрица баланса всей системы,  $\mathbf{P}$

- параметры сохранения, причем между матрицей баланса всей системы и матрицами баланса простых подсистем существует связь:

$$\left( \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{y}}{\delta\Delta_jxm_j} \right) = \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \cdots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \left( \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jx_1} \quad \cdots \quad \frac{d_j\mathbf{x}}{\delta\Delta_jxm_j} \right), j = 1, N.$$

3. На основании уравнений баланса переходим от независимых приращений  $d\mathbf{x}$  и  $d^{(e)}\mathbf{x}$ ,  $d^{(e)}\mathbf{y}$  к соответствующим внутренним процессам независимым приращениям  $\delta\Delta\mathbf{x}$  и соответствующим внешним потокам приращениям  $\delta\Delta^{(e)}\mathbf{x}$ ,  $\delta\Delta^{(e)}\mathbf{y}$  в соответствие с

$$\delta \Delta \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix} \left( d\mathbf{x} - d^{(e)}\mathbf{x} - (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}} \right),$$

где невырожденная матрица  $\begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix}$  получается на основе соответствующих уравнений баланса.

4. Используя соотношения между матрицами баланса

$$\begin{pmatrix} \frac{dy(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta \Delta x_1} & \cdots & \frac{dy(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta \Delta x_m} \end{pmatrix}_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} = \begin{pmatrix} \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \end{pmatrix}_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix}^{-1},$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{d_j \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix}, j = 1, N,$$

запишем уравнения баланса для приращений  $\delta \Delta \mathbf{x}$

$$\delta \Delta \mathbf{x} = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix} \delta \Delta_j \mathbf{x},$$

$$d\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_1} & \cdots & \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dx_m} \end{pmatrix}^{-1} \delta \Delta \mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{x} + (d^{(e)}\mathbf{x})_{\text{сл}},$$

$$d\mathbf{y} = \begin{pmatrix} \frac{dy(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta \Delta x_1} & \cdots & \frac{dy(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\delta \Delta x_m} \end{pmatrix}_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \delta \Delta \mathbf{x} + d^{(e)}\mathbf{y} + (d^{(e)}\mathbf{y})_{\text{сл}}.$$

5. Определяем термодинамические силы  $\Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , движущие неравновесные процессы в сложной системе, используя функцию свободной энергии  $F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , где  $\mathbf{U}$  - условия, в которых находится рассматриваемая система, как

$$\Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = - \left( \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta x_1} \right)^* \cdots \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta x_m} \right)^* \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}^T.$$

Функция свободной энергии  $F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  определяется из экспериментальных данных в соответствии с формализмом классической или рациональной термодинамики.

6. Определяем положительно-определенную матрицу восприимчивостей к термодинамическим силам системы  $\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , зная из эксперимента положительно определенные матрицы восприимчивостей простых подсистем  $\Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $j = 1, N$ ,

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \sum_{j=1}^N \begin{pmatrix} \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix} \Delta \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \begin{pmatrix} \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} & \cdots & \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \end{pmatrix}^T.$$

Положительно определенные матрицы восприимчивостей простых

подсистем  $\Delta A_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ ,  $j = 1, N$ , известные из эксперимента, находятся в соответствующей базе данных.

7. Строим математическую модель динамики неравновесных процессов в рассматриваемой системе

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} &= \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t), \omega) \right) + \\ &+ \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}, \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = -(\nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U}))_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}, \\ \frac{d\mathbf{y}(t)}{dt} &= \left( \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\substack{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t) \\ \mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t))}} \left( \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} - \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} - \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{x}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}} \right) + \\ &+ \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} + \left( \frac{d^{(e)}\mathbf{y}(t)}{dt} \right)_{\text{сл}}. \end{aligned}$$

8. Термодинамические силы, движущие выделенные  $j$ -и совокупности сопряженных между собой неравновесных процессов

$$\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = - \left( \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta_j x_1} \right)^* \quad \dots \quad \left( \frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^* \right)^T, j = 1, N,$$

причем

$$\Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), j = 1, N.$$

Случайные силы, движущие выделенные  $j$ -и совокупности сопряженных между собой неравновесных процессов:

$$\Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega) = \left( \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_1} \quad \dots \quad \frac{\delta_j \Delta \mathbf{x}}{\delta \Delta_j x_{m_j}} \right)^T \Delta \mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \omega), j = 1, N.$$

9. Скорости протекания выделенные  $j$ -х совокупностей сопряженных между собой неравновесных процессов

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta_j \mathbf{x}(t)}{dt} &= \Delta A_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \left( \Delta \mathbf{X}_j(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) + \Delta \mathbf{X}_{j\text{случ}}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}(t)) \right), \\ &j = 1, N. \end{aligned}$$

Только что приведенный формализм более удобен для анализа и моделирования неравновесных процессов в сложных неравновесных системах. Для того, чтобы воспользоваться этим формализмом, как и первым, необходимо сначала методами классической или рациональной тер-

модинамики составить уравнения баланса, а также определить, используя функцию свободной энергии, термодинамические силы на основе известных из эксперимента свойств веществ. Затем, используя матрицы восприимчивостей к термодинамическим силам отдельных процессов, известные из экспериментальных данных, построить матрицу восприимчивостей всей системы в соответствие с вышеприведенным формализмом. Эта матрица и термодинамические силы дают возможность построить математическую модель динамики протекания неравновесных процессов.

Итак, выше были изложены два формализма анализа и моделирования динамики протекания неравновесных процессов и еще выше формализм построения матрицы восприимчивостей. Однако эти три вышеприведенных формализма достаточно абстрактны, чтобы применять их на практике. Для применения этих формализмов на практике необходимо рассмотреть физический смысл величин, входящих в эти формализмы, а также их связь с современной неравновесной термодинамикой (в общем случае с рациональной термодинамикой).

## **РАЗДЕЛ 2. СВЯЗЬ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВОГО МЕТОДА С СУЩЕСТВУЮЩИМИ ТЕОРИЯМИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Итак, в предыдущем разделе мы описали особенности протекания неравновесных процессов, факторы, влияющие на эти особенности, а также метод математического описания динамики этих процессов (потенциально-потокový метод). На основе этого метода был разработан формализм описания динамики неравновесных процессов. В настоящем разделе необходимо рассмотреть существующие математические модели неравновесных процессов и их связь с потенциально-потокovým методом.

### **2.1. МЕСТО ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВОГО ФОРМАЛИЗМА В СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

В настоящем параграфе рассмотрим место потенциально-потокového метода в современной неравновесной термодинамике. Как отмечалось во введении, современная неравновесная термодинамика подразделяется на классическую неравновесную термодинамику и рациональную неравновесную термодинамику. Рациональная неравновесная термодинамика, в общем случае не основывающаяся на локальном термодинамическом равновесии, является обобщением классической неравновесной термодинамики (основывающейся на локальном термодинамическом равновесии). Поэтому, в этом параграфе мы рассмотрим место разработанного в предыдущем разделе формализма в рациональной термодинамике.

#### **2.1.1. Место современной неравновесной термодинамики в рациональной термодинамике**

Основные положения рациональной термодинамики позволяют определить общую структуру математических моделей достаточно широкого класса реальных процессов, характерных для современной

техники и технологии и встречающихся в природе. Эта структура может быть конкретизирована применительно к макроскопическим системам с известными или предполагаемыми свойствами. [6, 13]

В прикладных исследованиях обычно используют модели, описывающие структурно-неоднородную многокомпонентную сплошную среду как макроскопически однородную с усредненными характеристиками. Это часто не позволяет отразить существенные особенности поведения такой среды, например, при высокоинтенсивных термомеханических процессах с быстро изменяющимися параметрами термодинамического состояния [3]. Математические модели таких процессов должны учитывать явления запаздывания и перекрестные эффекты при аккумуляции и переносе энергии, массы и количества движения.

Обоснованный учет отмеченных особенностей возможен с привлечением соотношений термодинамики неравновесных процессов, причем в рамках термодинамического подхода к построению математических моделей реальных неравновесных процессов можно выделить три основных пути, базирующихся на рассмотрении сред с *внутренними параметрами термодинамического состояния, сред с памятью и сред скоростного типа* [3].

Первый путь заключается в записи системы дифференциальных кинетических уравнений рассматриваемой системы (в форме Коши), удовлетворяющих второму началу термодинамики. Второй путь построения математических моделей неравновесных процессов основан на использовании интегрально-функциональной формы математических моделей систем с памятью [3, 89]. Такая форма позволяет учесть предысторию процессов, т.е. построить математические модели среды, обладающей свойством памяти. Отличие третьего пути применения термодинамического подхода к построению математической модели неравновесных (в частности термомеханических) процессов от первого пути состоит лишь в том, что в качестве аргументов активных переменных выступают скорости изменения реак-



тивных переменных. В этом случае говорят о математической модели процессов, протекающих в сплошной среде скоростного типа [3].

Три вышеупомянутых пути построения математической модели представляют собой разнообразие возможностей при моделировании реальных неравновесных процессов. Наиболее широкие возможности дает использование второго пути, однако его недостаток состоит в том, что за математическим формализмом не всегда видно физическое содержание моделируемых явлений. Для устранения этого недостатка моделирования систем с памятью в предыдущем разделе было показано, что введением величин, характеризующий накопленный опыт, можно математическую модель системы с памятью представить в виде системы ОДУ – свести систему с памятью к системе без памяти. Но, однако, эта модель – правая часть системы ОДУ – не всегда содержит физическое содержание моделируемых явлений, т.к. необратимые процессы, как было сказано, протекают в направлении уменьшения свободной энергии. Поэтому, для устранения этого недостатка в предыдущем разделе было показано, что согласно второму началу термодинамики для макроскопических систем существует функция свободной энергии, определенная в любом состоянии рассматриваемой системы, в замкнутой системе строго монотонно убывающая в результате протекания неравновесных процессов в системе (замкнутой) и в состоянии равновесия замкнутой системы ее полный дифференциал по независимым координатам состояния равен нулю. Отсюда следует, что частные производные свободной энергии по независимым координатам состояния – причины и необходимые условия протекания неравновесных процессов в замкнутой системе – внутренние термодинамические силы. Эти внутренние термодинамические силы определяются только состоянием рассматриваемой системы. Если же система взаимодействует с внешними системами, то помимо внутренних сил в рассматриваемую систему поступают внешние потоки, которые определяются как состоянием рассматриваемой системы, так и состоянием внешних систем. Динамика процессов

определяется в этом случае внутренними силами и внешними потоками. В п.1 предыдущего параграфа было показано, что правая часть системы ОДУ рассматриваемых неравновесных процессов в любом состоянии представляет собой произведение положительно определенной матрицы, в общем случае зависящей от состояния рассматриваемой системы, на вектор термодинамических сил (внутренних) в текущем состоянии системы и плюс внешние потоки. Отсюда становится удобным анализировать влияние каждой силы (компоненты вектора динамических сил) на скорости изменения динамических величин. Чем больше коэффициент при соответствующей силе – тем больше составляющая скорости, вызванная данной силой. Значения коэффициентов матрицы характеризуют таким образом эффективность расхода динамического потенциала – энергии, имеющей динамическую ценность, а также, перекрестные эффекты. Таким образом, на основе рассмотренных в п.1, 2 предыдущего параграфа общих особенностей неравновесных процессов была получена в п.3 предыдущего параграфа методика составления математических моделей динамики неравновесных процессов – системы ОДУ неравновесных процессов, правая часть которой отражает физическое содержание моделируемых явлений.

Таким образом, в общем случае систему с памятью введением величин, характеризующих накопленный опыт системы, можно свести к системе, не обладающей памятью, и правую часть системы ОДУ неравновесных процессов можно связать с термодинамическими силами и внешними потоками посредством введенной матрицы. Термодинамические силы равны градиенту свободной энергии, взятому с противоположным знаком. Таким образом, рассматриваемый потенциально-потоковый метод является развитием рассмотренного выше второго подхода построения математических моделей систем с памятью и является также развитием первого и третьего подходов. Используемые здесь уравнения потенциально-потокового метода отражают физическое содержание моделируемых явлений.

### 2.1.2. Тожественность потенциально-потокowego формализма GENERIC-подходу

В термодинамике неравновесных процессов существуют также феноменологические теории, в которых связь термодинамических сил со скоростями в нелинейной области ищется экспериментально [4]. Именно к этим теориям относится разработанный потенциально-потоковой метод.

Наиболее близким к рассматриваемому подходу является GENERIC-подход, разработанный в [13]. В соответствии с этим подходом скорости протекания неравновесных процессов в изолированной системе:

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{M}(\mathbf{x}(t))\nabla_{\mathbf{x}}E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} + \mathbf{D}(\mathbf{x}(t))\nabla_{\mathbf{x}}S_{\text{н}}(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)}, \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$  - антисимметричная матрица:

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}) = -\mathbf{M}^T(\mathbf{x});$$

$\mathbf{D}(\mathbf{x})$  – симметричная:

$$\mathbf{D}(\mathbf{x}) = \mathbf{D}^T(\mathbf{x}),$$

неотрицательно определенная матрица;  $S_{\text{н}}(\mathbf{x})$  - нелинейная энтропия,  $E(\mathbf{x})$  - внутренняя (полная) энергия системы [7, 13]<sup>1</sup>. Причем, матрицы  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{D}(\mathbf{x})$  удовлетворяют условию:

$$\mathbf{M}(\mathbf{x})\nabla_{\mathbf{x}}S_{\text{н}}(\mathbf{x}) \equiv 0, \mathbf{D}(\mathbf{x})\nabla_{\mathbf{x}}E(\mathbf{x}) \equiv 0. \quad (2.2)$$

В соответствии с этим подходом координаты состояния  $\mathbf{x}$  не обладают независимостью, (т.е. не связанностью законами сохранения), а уже связаны законом сохранения энергии [13]. Остальными законами сохранения эти координаты не связаны [13].

Покажем, что разрабатываемый в настоящей работе потенциально-потоковой подход тождественен GENERIC-подходу. Рассматривать в настоящем пункте мы будем только случай изолированной системы – частный случай замкнутой системы. Для случая замкнутой системы в

---

<sup>1</sup> В уравнение (2.1) входят частные производные полной энергии системы. Если величины  $\mathbf{x}$  взаимно независимы с точки зрения закона сохранения энергии, то градиент полной энергии равен нулю.

настоящем пункте мы систему (1.24) перепишем в виде

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = -\mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}) \nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}(t), \mathbf{P}), \mathbf{U})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)}; \quad (2.3)$$

обозначив  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})$  и  $F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U})$  в силу фиксированности величин  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{U}$  замкнутой системы как  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  и  $F(\mathbf{x})$ , перепишем (2.3) в виде

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = -\mathbf{A}(\mathbf{x}(t)) \nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}(t))|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)}, \quad (2.4)$$

который будет использоваться на протяжении всего настоящего пункта.

Согласно условиям (2.2) из системы (2.1) следует закон сохранения энергии [13] (первое начало термодинамики). Действительно, в силу

$$\frac{dE}{dt} = (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt};$$

имеем согласно (2.1):

$$\frac{dE}{dt} = (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \mathbf{M}(\mathbf{x}(t)) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} + (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \mathbf{D}(\mathbf{x}(t)) \nabla_{\mathbf{x}} S_H(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)};$$

отсюда согласно (2.2) и симметричности матрицы  $\mathbf{D}(\vec{\mathbf{x}})$  имеем

$$\frac{dE}{dt} = (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \mathbf{M}(\mathbf{x}(t)) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)}. \quad (2.5)$$

В силу

$$\begin{aligned} (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}))^T \mathbf{M}(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}) &= \frac{1}{2} \left( (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}))^T \mathbf{M}(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}) + (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}))^T \mathbf{M}^T(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}) \right) = \\ &= \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}))^T (\mathbf{M}(\mathbf{x}) + \mathbf{M}^T(\mathbf{x})) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}); \end{aligned}$$

отсюда в силу антисимметричности матрицы  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$  имеем:

$$(\nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}))^T \mathbf{M}(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x}) = 0;$$

отсюда в силу (2.5) имеем

$$\frac{dE}{dt} = 0.$$

Отсюда следует закон сохранения энергии.

Отсюда нетрудно видеть, что динамические величины  $\mathbf{x}$  в GENERIC-подходе связаны законом сохранения энергии.

Согласно условиям (2.2) из (2.1) следует закон неубывания энтропии (второе начало термодинамики) [13]. Действительно, в силу

$$\frac{dS_H}{dt} = (\nabla_{\mathbf{x}} S_H(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt};$$

Согласно (2.1):

$$\frac{dS_H}{dt} = (\nabla_{\mathbf{x}} S_H(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \mathbf{M}(\mathbf{x}(t)) \nabla_{\mathbf{x}} E(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} + (\nabla_{\mathbf{x}} S_H(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \mathbf{D}(\mathbf{x}(t)) \nabla_{\mathbf{x}} S_H(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)};$$

отсюда, согласно (2.2) и антисимметричности матрицы  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ :

$$\frac{dS_H}{dt} = (\nabla_{\mathbf{x}} S_H(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)})^T \mathbf{D}(\mathbf{x}(t)) \nabla_{\mathbf{x}} S_H(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)};$$

отсюда в силу неотрицательной определенности матрицы  $\mathbf{D}(\mathbf{x})$ :

$$\frac{dS_H}{dt} \geq 0.$$

Отсюда следует закон неубывания энтропии.

Используя условия (2.2), можно выражение (2.1) привести к виду (2.4), при условии, что матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  неотрицательно определена<sup>1</sup>, исключив из набора  $\mathbf{x}$  в выражении (2.1) те величины, которые связаны законом сохранения энергии. Приращение нелинейной энтропии:

$$dS_H(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_i} dx_i, \quad (2.6)$$

где  $m$  - число координат  $\mathbf{x}$  в уравнении (2.1). В силу того, что величины  $\mathbf{x}$  связаны законом сохранения энергии:

$$dE(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_i} dx_i = 0;$$

отсюда имеем

$$dx_m = - \sum_{i=1}^{m-1} \frac{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_i}}{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m}} dx_i;$$

отсюда в силу (2.6) имеем

$$dS_H(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{m-1} \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_i} - \frac{\frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_m}}{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m}} \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right) dx_i;$$

отсюда, частные производные нелинейной энтропии  $S_H(\mathbf{x})$  по независимым величинам

$$\left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right)^* = \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_i} - \frac{\frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_m}}{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m}} \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_i}, i = 1, m-1. \quad (2.7)$$

Согласно (2.1) и (2.7) для независимых величин  $x_1 \dots x_{m-1}$  имеем

---

<sup>1</sup> В случае инерционных систем кинетическая матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  может быть неотрицательно определена, т.к. там возможны состояния, где скорость убыли свободной энергии равна нулю [19].

$$\begin{pmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dx_{m-1}}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & M_{1,m}(\mathbf{x}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{m-1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & M_{m-1,m}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m}}{\frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_m}} \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_1} - \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_1} \right)^* \right) \\ \vdots \\ \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m} \end{pmatrix} + \\
+ \begin{pmatrix} D_{1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & D_{1,m}(\mathbf{x}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{m-1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & D_{m-1,m}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_1} \right)^* + \frac{\frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_m}}{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m}} \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_m} \end{pmatrix};$$

отсюда согласно (2.2) имеем:

$$\begin{pmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dx_{m-1}}{dt} \end{pmatrix} = - \frac{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m}}{\frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_m}} \begin{pmatrix} M_{1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & M_{1,m-1}(\mathbf{x}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{m-1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & M_{m-1,m-1}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_1} \right)^* \\ \vdots \\ \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_{m-1}} \right)^* \end{pmatrix} + \\
+ \begin{pmatrix} D_{1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & D_{1,m-1}(\mathbf{x}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{m-1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & D_{m-1,m-1}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_1} \right)^* \\ \vdots \\ \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_{m-1}} \right)^* \end{pmatrix};$$

отсюда, введя обозначения

$$\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} M_{1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & M_{1,m-1}(\mathbf{x}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{m-1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & M_{m-1,m-1}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

$$\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} D_{1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & D_{1,m-1}(\mathbf{x}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{m-1,1}(\mathbf{x}) & \cdots & D_{m-1,m-1}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

$$\tilde{\mathbf{L}}(\mathbf{x}) = \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{x}) - \frac{\frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial x_m}}{\frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_m}} \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}), \quad (2.10)$$

получим

$$\begin{pmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dx_{m-1}}{dt} \end{pmatrix} = \tilde{\mathbf{L}}(\mathbf{x}) \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_1} \right)^* \\ \vdots \\ \left( \frac{\partial S_H(\mathbf{x})}{\partial x_{m-1}} \right)^* \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Как видно из уравнения (2.8) матрица  $\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x})$  является кососимметричной в силу кососимметричности матрицы  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ . Из уравнения (2.9)

видно, что матрица  $\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{x})$  является симметричной и неотрицательно определенной в силу симметричности и неотрицательной определенности матрицы  $\mathbf{D}(\mathbf{x})$ . Отсюда из уравнения (2.10) в силу кососимметричности матрицы  $\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x})$  и неотрицательной определенности матрицы  $\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{x})$  следует неотрицательная определенность матрицы  $\tilde{\mathbf{L}}(\mathbf{x})$ . Таким образом, уравнения (2.1) и (2.2) – система уравнений GENERIC-подхода, перешла в систему уравнений (2.11) – систему уравнений потенциально-потокowego метода.

Итак, мы от GENERIC-подхода перешли к разработанному в настоящей работе потенциально-потокowому подходу. Отсюда возникает вопрос, а нельзя ли от разработанного потенциально-потокowego подхода перейти обратно к GENERIC-подходу? Ответ на этот вопрос положителен – это показано в [19] гл. 4. В этой главе также подробно показан переход от уравнений потенциально-потокowego метода к уравнениям GENERIC-подхода – для этого необходимо повторить вышеописанные преобразования (2.1) – (2.11) в обратном порядке [19]. В настоящей книге эти преобразования не приводятся, авторы отсылают интересующихся читателей к [19] гл. 4. Также из вышеприведенных рассуждений и из [19] следует, что уравнение (2.10), связывает матрицу восприимчивостей  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  с матрицами  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{D}(\mathbf{x})$ .

Итак, разрабатываемый подход эквивалентен GENERIC-подходу. Разрабатываемый подход дает возможность понизить порядок системы ОДУ GENERIC-подхода на единицу посредством использования первого интеграла. Понижение порядка системы ОДУ с использованием первого интеграла облегчает решение этой системы [90]. Таким образом, разрабатываемый подход позволяет упростить моделирование неравновесных процессов по сравнению с GENERIC-подходом.

Более того, GENERIC-подход предполагает использование соотношений (2.2), что усложняет идентификацию матриц, входящих в этот подход. Потенциально-потокowый же метод не подразумевает использование соотношений, аналогичных (2.2). Это также делает его

более удобным в применении и облегчает идентификацию матрицы  $A(x, y, U)$  по сравнению с матрицами  $M(x)$  и  $D(x)$ .

Таким образом, разработанный в предыдущем разделе потенциально-потокковый формализм имеет преимущества перед тождественным ему GENERIC-подходом.

### **2.1.3. Потенциально-потокковый формализм и онзагеровская теория.**

#### **Расширения онзагеровской теории**

Для анализа термодинамических процессов в рамках классической неравновесной термодинамики в линейной околоравновесной области используется формализм Онзагера [4, 5, 9, 15, 58]. В соответствии с этим формализмом скорости протекания неравновесных процессов в линейной окрестности устойчивого равновесия (положения минимума свободной энергии) связаны с термодинамическими силами уравнением (1.24), причем матрица  $A(x, y, U)$  - матрица Онзагера – положительно определенная [4, 5, 9, 15, 58] и

$$A(x, y, U) \equiv L(P, U). \quad (2.12)$$

Причем, в отсутствии магнитного поля и вращения системы как единого целого матрица Онзагера  $L(P, U)$  симметричная. В противном случае в общем случае симметричность онзагеровской матрицы нарушается. Примеры применения онзагеровской теории в исследовании неравновесных процессов рассмотрены в [4, 9]. Таким образом, уравнения разработанного в предыдущем параграфе потенциально-потоккового формализма в частном случае линейных систем, описываемых классической термодинамикой, переходят в уравнения Онзагера [19].

Результаты онзагеровской теории хорошо совпадают с экспериментом в случае явлений переноса [4, 5, 9]. В случае химических реакций результаты онзагеровской теории совпадают с экспериментом только в очень малой околоравновесной области [4, 5]. Эта область не представляет собой практического интереса [5]. Поэтому в работе Бахаревой [58] разработан



формализм, аналогичный теории Онзагера. Отличие от теории Онзагера заключается в том, что вводится нелинейная энтропия, которая в линейной области вырождается в термодинамическую энтропию [58]. Аналогично можно ввести нелинейную свободную энергию, выражающуюся в околоравновесной области в линейную свободную энергию [58]. Термодинамические силы в этой теории определяются через нелинейную свободную энергию в соответствии с (1.19), а связь скоростей с термодинамическими силами – в соответствии с (1.24), где матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \equiv \mathbf{L}(\mathbf{P}, \mathbf{U})$  - онзагеровская матрица (постоянная, положительно определенная, а в случае отсутствия магнитного поля и вращения системы как единого целого симметричная). Теория, разработанная Бахаревой, тоже имеет свои недостатки. Во-первых, область применения формализма этой теории ограничена [58]. Во-вторых, использование нелинейной энтропии затрудняет анализ термодинамики и кинетики неравновесной системы, т.к. возникает необходимость определять нелинейную энтропию [58]. Однако, теории, изложенные в [4] и [58], аналогичны разработанной теории. Преимущество разработанной теории перед вышеописанными теориями [4] и [58] заключается в ее большей универсальности.

В нелинейной области неравновесных систем, описываемых классической термодинамикой, симметричность матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  также может нарушаться, даже если в линейной области рассматриваемой системы симметричность матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \equiv \mathbf{L}(\mathbf{P}, \mathbf{U})$  имела место быть [15]. Это также одно из проявлений нелинейности рассматриваемой системы [15]. Примером нарушения симметричности матрицы восприимчивостей по сравнению с линейной системой являются: ионизация электронным ударом, электролюминисценция – частично сопряженные системы.

Условие (2.12) автоматически выполняется в околоравновесной области системы в силу справедливости в этой области теории Онзагера и формализма построения матриц восприимчивостей, изложенного в предыдущем разделе в 5.2 [29]. Это объясняется термодинамическими силами,

скоростями, пропорциональными в силу теории Онзагера друг другу, а также постоянными матрицами увлечения термодинамических координат и матрицами эквивалентности термодинамических сил.

## **2.2. ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫЙ МЕТОД И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Теория Онзагера, в которую вырождается потенциально-потоковый метод в линейной околоравновесной области, хорошо подходит для описания процессов переноса [4, 5, 15]. Однако теория Онзагера плохо подходит для описания химических превращений, т.к. область линейности химических превращений существенно мала и для практики не представляет интереса [4, 5, 15].

В динамике закрытых химических систем можно выделить два существенно разных подхода [27, 91 – 101]. Классический подход, идущий от химической кинетики, состоит в построении соответствующей динамической модели на основе заданного механизма превращений – совокупности стадий сложной химической реакции. При этом необходимо задавать достаточно большой объем априорной информации о физико-химических свойствах исследуемого процесса: список реагентов, список реакций (стехиометрические уравнения), скорости стадий, константы скорости реакций и их зависимость от температуры, условие осуществления процесса и т.д. При математическом моделировании конкретной сложной реагирующей системы исследователь наталкивается на принципиальные трудности – высокая степень априорной неопределенности может привести к ограниченности классического подхода [101].

С другой стороны, существует подход [101], в котором закрытая реагирующая система рассматривается как единая макросистема. Она подчиняется экстремальному принципу максимальной скорости порождения энтропии [101, 102]. Такой термодинамический подход позволяет приближенно определить путь химической системы к состоянию равновесия: она

эволюционирует к равновесию по градиенту термодинамического потенциала. Здесь используется только информация о равновесии и условиях осуществления реакции, что тоже имеет свои недостатки. Например, если кроме равновесных данных есть еще дополнительные сведения (пусть и неполные) о механизме реакции, то их также желательно учесть при построении математической модели.

На основе потенциально-потокowego метода можно получить новый класс моделей химической динамики закрытых систем – квазиградиентные модели. В соответствии с этими моделями эволюция химически реагирующей системы к равновесию осуществляется по градиенту свободной энергии с точностью до положительно определенного множителя (положительно определенной матрицы), включающего всю дополнительную информацию о факторах, влияющих на динамику системы (о кинетических свойствах) [103 – 107].

В этом параграфе мы рассмотрим связь матрицы восприимчивостей квазиградиентных моделей с константами скоростей химической кинетики. Также мы рассмотрим место квазиградиентных моделей среди традиционной химической кинетики и градиентных моделей.

### **2.2.1. Связь матриц восприимчивостей потенциально-потокowych уравнений с химической кинетикой**

Химическая кинетика изучает механизмы химических превращений (уравнения химических реакций, протекающих в системе, стадии многостадийных реакций, в т.ч. и сопряженных, протекающих в рассматриваемой химически реагирующей системе). Также задачами химической кинетики являются определение скоростей этих отдельных стадий – для этого используются законы химической кинетики (закон действующих масс, кинетика Марселино-де-Донде, и.т.д.) [92, 99, 100]. Следует также отметить, что протекание одной стадии не может вызвать сродство другой стадии – в этом заключается принцип независимости стадий [92, 99, 100]. Однако на практике в подавляющем большинстве случаев невозможно выявить все

стадии химических превращений, и тем более, измерить константы скоростей отдельных стадий [91].

Вышеописанную проблему помогает решить выше разработанный потенциально-поточный метод моделирования неравновесных процессов, т.к. он дает возможность построения математической модели химически реагирующей системы, не вдаваясь в механизм химических превращений [103 – 107]. В соответствие с этим методом химически-реагирующая система декомпонуется на простые химически-реагирующие подсистемы, в которых протекает либо одна реакция (одно- или многостадийная), сопряженные между собой реакции, либо реакции, протекающие в рассматриваемой простой подсистеме, неизвестны [56]. Зная матрицы коэффициентов образуемостей независимых реагентов и коэффициенты реагируемостей в простых подсистемах, нетрудно в соответствие с [56] построить математическую модель динамики химических превращений в рассматриваемой химически-реагирующей системе. Такой подход позволяет не выявлять детальные стадии химических превращений, а декомпонировать систему на простые подсистемы, скорости химических превращений в которых мы можем определить из экспериментальных данных. Это имеет его преимущество перед традиционной химической кинетикой.

#### **2.2.1.1. Простые подсистемы с сопряженными химическими реакциями**

Рассмотрим сначала простые подсистемы, в которых известны протекающие в них химические реакции (одно- или многостадийные). Пусть в рассматриваемой простой подсистеме протекают химические реакции, описываемые стехиометрическими уравнениями:

$$\sum_{i=1}^N v_{i,j}^{(S)} B_i \leftrightarrow \sum_{i=1}^N v_{i,j}^{(S)} B_i, j = 1, k, s = 1, n_p, \quad (2.13)$$

где  $B_i, i = 1, N$  - реагенты, участвующие в химических превращениях;  $v_{i,j}^{(S)}$ ,  $j = 1, k, s = 1, n_p, i = 1, N$  - стехиометрические коэффициенты исходных реагентов -й реакции в  $s$ -й простой подсистеме;  $v_{i,j}^{(S)}, j = 1, k, s = 1, n_p$ ,

$i = 1, N$  - стехиометрические коэффициенты продуктов  $j$ -й реакции в  $s$ -й простой подсистеме. Пусть число элементарных стадий химических реакций, протекающих в рассматриваемой  $s$ -й простой подсистеме, равно  $K_S$ . Пусть эти элементарные стадии описываются уравнениями химических реакций:

$$\sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{o(S)} B_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{o*(S)} R_i^* \leftrightarrow \sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S)} B_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{*(S)} R_i^*, p = 1, K_S, s = 1, n_p, \quad (2.14)$$

где  $R_i^*$ ,  $i = 1, N^*$  - нестабильные частицы, образующиеся в результате элементарных стадий (для них выполняется условие квазистационарности [99, 100]),  $N^*$  - число нестабильных частиц в системе;  $\bar{v}_{i,p}^{o(S)}$ ,  $p = 1, K_S, s = 1, n_p$ ,  $i = 1, N$  - стехиометрические коэффициенты исходных стабильных реагентов элементарной стадии;  $\bar{v}_{i,p}^{(S)}$ ,  $p = 1, K_S, s = 1, n_p$ ,  $i = 1, N$  - стехиометрические коэффициенты стабильных продуктов реакции элементарной стадии;  $\bar{v}_{i,p}^{o*(S)}$ ,  $p = 1, K_S, s = 1, n_p$ ,  $i = 1, N^*$  - стехиометрические коэффициенты исходных нестабильных реагентов элементарной стадии;  $\bar{v}_{i,p}^{*(S)}$ ,  $p = 1, K_S, s = 1, n_p$ ,  $i = 1, N^*$  - стехиометрические коэффициенты нестабильных продуктов реакции элементарной стадии. Химические реакции (2.13), протекающие в рассматриваемой простой подсистеме, являются линейной комбинацией элементарных стадий (2.14). Введя коэффициенты разложения  $q_{j,p}^{(S)}$ ,  $j = 1, m_s, p = 1, K_S, s = 1, n_p$ , получим:

$$\begin{aligned} v_{i,j}^{(S)} - v_{i,j}^{o(S)} &= \sum_{p=1}^{K_S} q_{j,p}^{(S)} \left( \bar{v}_{i,p}^{(S)} - \bar{v}_{i,p}^{o(S)} \right), i = 1, N, j = 1, k, s = 1, n_p; \\ \sum_{p=1}^{K_S} q_{j,p}^{(S)} \left( \bar{v}_{i,p}^{*(S)} - \bar{v}_{i,p}^{o*(S)} \right) &= 0, i = 1, N^*, j = 1, k, s = 1, n_p. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Рассмотрим скорости химических превращений. Согласно стехиометрии уравнений стадий (2.14) скорости химических превращений стабильных реагентов  $\left( \frac{dx_i}{dt} \right)^{(S)}$ ,  $i = 1, N, s = 1, n_p$ :

$$\left( \frac{dx_i}{dt} \right)^{(S)} = \sum_{p=1}^{K_S} \left( \bar{v}_{i,p}^{(S)} - \bar{v}_{i,p}^{o(S)} \right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S)}}{dt}, i = 1, N, s = 1, n_p, \quad (2.16)$$

где  $\bar{\xi}_p^{(S)}$ ,  $p = 1, K_S, s = 1, n_p$  - мера стадии (2.14); согласно условию квази-

стационарности и стехиометрии уравнений стадий (2.14) получим:

$$\sum_{p=1}^{K_S} \left( \bar{v}_{i,p}^{*(S)} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S)} \right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S)}}{dt} = 0, i = 1, N^*, s = 1, n_p. \quad (2.17)$$

Согласно стехиометрии (2.13) скорости химических превращений стабильных реагентов:

$$\left( \frac{dx_i}{dt} \right)^{(S)} = \sum_{j=1}^k \left( v_{i,j}^{(S)} - v_{i,j}^{\circ(S)} \right) \frac{d\xi_j^{(S)}}{dt}, i = 1, N, s = 1, n_p. \quad (2.18)$$

Стадии (2.14) рассматриваемой химически реагирующей подсистемы могут быть как линейно-независимыми, так и линейно-зависимыми (т.е. сопряженные реакции осуществляются несколькими путями, также могут существовать стадии, линейная комбинация которых дают только некоторые из реакций (2.13), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме). В последнем случае можно выбрать совокупности линейно-независимых стадий. Некоторые совокупности линейно-независимых стадий могут быть обусловлены наличием катализаторов. Обязательное условие для этих линейно-независимых групп в (2.14) – линейная комбинация стадий, входящих в любую из таких групп, дает реакции (2.13) (или часть этих реакций). Т.е., для этих групп стадий выполняется соотношение (2.15). Следует также отметить, что стадии, содержащие общие нестабильные реагенты, (одни из путей реакций) обязательно линейно-независимые. Пусть число вышеописанных совокупностей линейно-независимых стадий равно  $n_s$ , а число стадий в каждой совокупности –  $K_{\bar{S}}^{\bar{S}}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ . В этом случае, обозначив стехиометрические коэффициенты каждой совокупности стадий  $\bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})}$ ,  $\bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})}$ ,  $i = 1, N$ ,  $p = 1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n$ , для которых выполняются условия, аналогичные (2.15), (2.16):

$$\begin{aligned} \bar{v}_{i,j}^{(S)} - \bar{v}_{i,j}^{\circ(S)} &= \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}^{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \left( \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})} \right), i = 1, N, j = 1, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, \\ \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}^{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \left( \bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})} \right) &= 0, i = 1, N^*, j = 1, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, \\ m_{\bar{S}}^{\bar{S}} &\leq m_s, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, \end{aligned} \quad (2.19)$$

где  $\bar{v}_{i,j}^{(S)}$ ,  $\bar{v}_{i,j}^{\circ(S)}$ ,  $i = 1, N$ ,  $j = 1, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  - стехиометрические

коэффициенты  $v_{i,j}^{(S)}, v_{i,j}^{o(S)}$ ,  $i = 1, N$ ,  $j = 1, m_s$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  реакций (2.13), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, стадии которых входят в рассматриваемую  $\bar{s}$ -ю подгруппу;  $q_{j,p}^{(S,\bar{s})}$ ,  $j = 1, m_s$ ,  $p = 1, K_s$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  - коэффициенты разложения, а  $m_s^{\bar{s}}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  - число реакций (2.13), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, стадии которых входят в рассматриваемую  $\bar{s}$ -ю подгруппу, получим скорость изменения чисел молей реагентов, обусловленных химическими превращениями в каждой совокупности стадий аналогично (2.16):

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S,\bar{s})} = \sum_{p=1}^{K_s^{\bar{s}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{s})} - \bar{v}_{i,p}^{o(S,\bar{s})}\right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{s})}}{dt}, \quad i = 1, N, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, \quad (2.20)$$

отсюда согласно (2.16):

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S)} = \sum_{\bar{s}=1}^{n_s} \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S,\bar{s})}, \quad i = 1, N, s = 1, n_p. \quad (2.21)$$

Аналогично (2.17) для каждой совокупности стадий условие квазистационарности

$$\sum_{p=1}^{K_s^{\bar{s}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{s})} - \bar{v}_{i,p}^{o*(S,\bar{s})}\right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{s})}}{dt} = 0, \quad i = 1, N^*, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p. \quad (2.22)$$

Каждая совокупность линейно-независимых стадий дает свой вклад в скорость протекания многостадийных реакций (2.13), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме. Поэтому, скорость протекания каждой многостадийной реакции (2.13) в рассматриваемой простой подсистеме равняется сумме скоростей  $\frac{d\xi_j^{(S,\bar{s})}}{dt}$ ,  $j = 1, m_s$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  каждой совокупности стадий:

$$\frac{d\xi_j^{(S)}}{dt} = \sum_{\bar{s}=1}^{n_s} \frac{d\xi_j^{(S,\bar{s})}}{dt}, \quad j = 1, m_s, s = 1, n_p. \quad (2.23)$$

Некоторые из скоростей  $\frac{d\xi_j^{(S,\bar{s})}}{dt}$ ,  $j = 1, m_s$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  равны нулю, т.к. соответствующие реакции (2.13), протекающие в рассматриваемой простой подсистеме не содержат стадий из  $\bar{s}$ -й группы. Число скоростей  $\frac{d\xi_j^{(S,\bar{s})}}{dt}$ ,  $j = 1, m_s$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ , не равных нулю, в силу сказанно-

го выше равно  $m_S^{\bar{s}}$ . Обозначив скорости  $\frac{d\xi_j^{(s,\bar{s})}}{dt}$ ,  $j = 1, m_s$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ , не равные нулю, как  $\frac{d\tilde{\xi}_j^{(s,\bar{s})}}{dt}$ ,  $j = 1, m_s^{\bar{s}}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ , и введя матрицу  $\tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ , для которой:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\xi_1^{(s,\bar{s})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_s}^{(s,\bar{s})}}{dt} \end{pmatrix} = \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})} \begin{pmatrix} \frac{d\tilde{\xi}_1^{(s,\bar{s})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\tilde{\xi}_{m_s^{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})}}{dt} \end{pmatrix}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, \quad (2.24)$$

причем, строки матрицы  $\tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})}$ , соответствующие тождественно равным нулю  $\frac{d\xi_j^{(s,\bar{s})}}{dt}$ , являются нулевыми, а строки матрицы  $\tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})}$ , соответствующие ненулевым скоростям  $\frac{d\xi_j^{(s,\bar{s})}}{dt}$ , содержат элементы, индекс которых не равен индексу соответствующей  $\frac{d\tilde{\xi}_j^{(s,\bar{s})}}{dt}$ , равные нулю, и элементы, индекс которых равен индексу соответствующей  $\frac{d\tilde{\xi}_j^{(s,\bar{s})}}{dt}$ , равные единице, получим согласно (2.23) и (2.24):

$$\begin{pmatrix} \frac{d\xi_1^{(s)}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_s}^{(s)}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{\bar{s}=1}^{n_s} \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})} \begin{pmatrix} \frac{d\tilde{\xi}_1^{(s,\bar{s})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\tilde{\xi}_{m_s^{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})}}{dt} \end{pmatrix}, s = 1, n_p. \quad (2.25)$$

Сопряженные между собой реакции (2.13) в каждой простой подсистеме линейно-независимые [56]. Отсюда следует связь между скоростями  $\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(s,\bar{s})}$ ,  $i = 1, N$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  и  $\frac{d\xi_j^{(s,\bar{s})}}{dt}$ ,  $j = 1, m_s$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ , аналогичная [56]:

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(s,\bar{s})} = \sum_{j=1}^{m_s^{\bar{s}}} \left(\tilde{v}_{i,j}^{(s)} - \tilde{v}_{i,j}^{\circ(s)}\right) \frac{d\tilde{\xi}_j^{(s,\bar{s})}}{dt}, i = 1, N, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p. \quad (2.26)$$

Согласно (2.20) и (2.26) получим

$$\sum_{j=1}^{m_s^{\bar{s}}} \left(\tilde{v}_{i,j}^{(s)} - \tilde{v}_{i,j}^{\circ(s)}\right) \frac{d\tilde{\xi}_j^{(s,\bar{s})}}{dt} = \sum_{p=1}^{K_S^{\bar{s}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{(s,\bar{s})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(s,\bar{s})}\right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(s,\bar{s})}}{dt}, i = 1, N, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p;$$



отсюда, согласно (2.19) получим

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left( \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})} \right) \left( \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt} \right) = 0, i = 1, N, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p. \quad (2.27)$$

Согласно (2.22) получим

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left( \bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})} \right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} 0 \cdot \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, i = 1, N^*, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p,$$

заменяв правую часть (2.22), равную нулю, алгебраической суммой с нулевыми коэффициентами; отсюда, согласно (2.19) получим

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left( \bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})} \right) \left( \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt} \right) = 0, i = 1, N^*, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p. \quad (2.28)$$

Уравнение (2.28) является следствием условий квазистационарности нестабильных реагентов. Перепишем (2.27) и (2.28) в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \bar{v}_{1,1}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{v}_{N,1}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ \bar{v}_{1,1}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{\circ*(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{\circ*(S,\bar{S})} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{v}_{N^*,1}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N^*,1}^{\circ*(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N^*,K_{\bar{S}}}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N^*,K_{\bar{S}}}^{\circ*(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d\bar{\xi}_1^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,1}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\bar{\xi}_{K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix} = 0, \bar{s} = 1, n_s, \quad s = 1, n_p. \quad (2.29)$$

Отсюда, в силу линейной независимости строк матрицы  $\left\| \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})} \right\|$  получим согласно (2.29):

$$\frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, p = 1, K_{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p. \quad (2.30)$$

Уравнение (2.30) дает связь между скоростями отдельных стадий и составляющими скоростей реакций (2.13).

Попытаемся получить связь между химическими сродствами. Химические сродства реакций (2.13)  $X_{\bar{\xi}_j}^{(S)}$ ,  $j = 1, m_{\bar{S}}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ , протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, стадии которых входят в рассматриваемую  $\bar{s}$ -ю подгруппу, согласно [56]:

$$X_{\xi_j}^{(S)} = \sum_{i=1}^N \left( \tilde{v}_{ij}^{(S)} - \tilde{v}_{ij}^{(S)} \right) \mu_i, j = 1, m_{\bar{S}}, \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p, \quad (2.31)$$

где  $\mu_i$ ,  $i = 1, N$  - химические потенциалы стабильных реагентов; химические сродства стадий реакций (2.14)  $\bar{S}$ -й подгруппы  $\bar{X}_{\xi_p}^{(S, \bar{S})}$ ,  $p = 1, K_{\bar{S}}$ ,  $\bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p$  аналогично (2.31):

$$\bar{X}_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} = \sum_{i=1}^N \left( \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \right) \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \left( \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \right) \mu_i^*, p = 1, K_{\bar{S}}, \quad \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p, \quad (2.32)$$

где  $\mu_i^*$ ,  $i = 1, N^*$  - химические потенциалы нестабильных реагентов. Согласно (2.31):

$$X_{\xi_j}^{(S)} = \sum_{i=1}^N \left( \tilde{v}_{ij}^{(S)} - \tilde{v}_{ij}^{(S)} \right) \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} 0 \cdot \mu_i^*, j = 1, m_{\bar{S}}, \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p;$$

отсюда согласно (2.19) получим:

$$X_{\xi_j}^{(S)} = \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S, \bar{S})} \left( \sum_{i=1}^N \left( \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \right) \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \left( \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \right) \mu_i^* \right), \quad j = 1, m_{\bar{S}}, \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p;$$

отсюда согласно (2.32) получим:

$$X_{\xi_j}^{(S)} = \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S, \bar{S})} \bar{X}_{\xi_p}^{(S, \bar{S})}, j = 1, m_{\bar{S}}, \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p. \quad (2.33)$$

Уравнение (2.33) дает связь между химическими сродствами реакций (2.13) и стадий (2.14).

Выше отмечалось, что протекание каждой стадии может быть вызвано сродством этой стадии. В общем случае в соответствии с кинетикой Марселино-де-Донде скорость элементарной стадии [92, 93, 108]:

$$\frac{d\bar{\xi}_p^{(S, \bar{S})}}{dt} = K_{\bar{\xi}_p}^{(S, \bar{S})} \left( e^{a_{\bar{\xi}_p}^{(S, \bar{S})} \frac{\sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i^*}{RT}} - e^{a_{\bar{\xi}_p}^{(S, \bar{S})} \frac{\sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i^*}{RT}} \right), \quad p = 1, K_{\bar{S}}, \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p, \quad (2.34)$$

где коэффициенты  $K_{\bar{\xi}_p}^{(S, \bar{S})}$ ,  $a_{\bar{\xi}_p}^{(S, \bar{S})}$ ,  $p = 1, K_{\bar{S}}, \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p$  в общем случае зависят от состояния системы [108]; отсюда, введя коэффициенты реагируемостей стадий  $D_{\bar{\xi}_p}^{(S, \bar{S})}$ ,  $p = 1, K_{\bar{S}}, \bar{S} = 1, n_s, s = 1, n_p$  в соответствии с:

$$D_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} = K_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \frac{e^{\frac{a_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} \mu_i^*}{RT}}}{-e^{\frac{a_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} \mu_i^*}{RT}}},$$

$$p = 1, K_S^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, (2.35)$$

получим:

$$\frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = D_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \bar{X}_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})}, p = 1, K_S^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p. (2.36)$$

Из уравнения (2.35) видна положительность коэффициентов реагируемостей стадий  $D_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})}$ ,  $p = 1, K_S^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p$ .

Также из уравнений (2.35) и (2.36) видно, что в случае одной одностадийной химической реакции коэффициент реагируемости кинетической матрицы потенциально-потокowych уравнений для этой реакции сводится к (2.35), благодаря чему потенциально-потокowe уравнения для простой подсистемы сводятся к уравнениям традиционной химической кинетики – закону действующих масс или уравнению кинетики Марселино-де-Донде (2.34).

Согласно (2.30), (2.33), (2.36) получим:

$$X_{\bar{\xi}_j}^{(S)} = \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} \left( \sum_{p=1}^{K_S^{\bar{S}}} \frac{1}{D_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \right) \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, j = 1, m_{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p;$$

перепишем полученное выражение в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} X_{\bar{\xi}_1}^{(S)} \\ \vdots \\ X_{\bar{\xi}_{m_{\bar{S}}}}^{(S)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{1,K_S^{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{S}},1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},K_S^{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{\bar{\xi}_1}^{(S,\bar{S})}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{\bar{\xi}_{K_S^{\bar{S}}}}^{(S,\bar{S})}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},1}^{(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{1,K_S^{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},K_S^{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d\bar{\xi}_1^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\bar{\xi}_{m_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix},$$

$$\bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, (2.37)$$

Рассмотрим матрицу  $\|q_{i,j}^{(S,\bar{S})}\|$ ,  $\bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p$ . Для этого перепишем выражение (2.19) в матричном виде

$$\begin{pmatrix} \bar{v}_{1,1}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \bar{v}_{N,1}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ \bar{v}_{1,1}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{\circ*(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{\circ*(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \bar{v}_{N^*,1}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N^*,1}^{\circ*(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N^*,K_{\bar{S}}}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N^*,K_{\bar{S}}}^{\circ*(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},1}^{(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \end{pmatrix} = \\
= \begin{pmatrix} v_{1,1}^{(S,\bar{S})} - v_{1,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & v_{1,m_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - v_{1,m_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{N,1}^{(S,\bar{S})} - v_{N,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & v_{N,m_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - v_{N,m_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p.$$

Отсюда, из полученного выражения в силу линейной независимости столбцов матрицы в правой части следует линейная независимость столбцов транспонированной матрицы  $\|q_{i,j}^{(S,\bar{S})}\|$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ . Отсюда, строки матрицы  $\|q_{i,j}^{(S,\bar{S})}\|$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$  линейно-независимые. Отсюда следует невырожденность матрицы:

$$\begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{S}},1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{\bar{\xi}_1}^{(S,\bar{S})}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{\bar{\xi}_{K_{\bar{S}}}}^{(S,\bar{S})}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},1}^{(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \end{pmatrix}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, \quad (2.38)$$

а также ее симметричность и положительная определенность (в силу положительности  $D_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})}$ ,  $p = 1, K_{\bar{S}}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s$ ,  $s = 1, n_p$ ); отсюда согласно (2.37):

$$\begin{pmatrix} \frac{d\bar{\xi}_1^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\bar{\xi}_{m_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix} = \left( \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{S}},1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{\bar{\xi}_1}^{(S,\bar{S})}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{\bar{\xi}_{K_{\bar{S}}}}^{(S,\bar{S})}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},1}^{(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}},K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \right)^{-1} \begin{pmatrix} X_{\bar{\xi}_1}^{(S)} \\ \vdots \\ X_{\bar{\xi}_{m_{\bar{S}}}}^{(S)} \end{pmatrix}, \\
\bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p;$$

обозначив

$$\tilde{\mathbf{R}}^{(s,\bar{s})} = \left( \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{1,K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{s}},1}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{m_{\bar{s}},K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{\xi_1}^{(s,\bar{s})}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{\xi_{K_{\bar{s}}}}^{(s,\bar{s})}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{m_{\bar{s}},1}^{(s,\bar{s})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{1,K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{m_{\bar{s}},K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} \end{pmatrix} \right)^{-1},$$

$$\bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p, (2.39)$$

получим окончательно:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\tilde{\xi}_1^{(s,\bar{s})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\tilde{\xi}_{m_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})}}{dt} \end{pmatrix} = \tilde{\mathbf{R}}^{(s,\bar{s})} \begin{pmatrix} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_{\bar{s}}}}^{(s)} \end{pmatrix}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p. \quad (2.40)$$

Т.к. матрица (2.38) симметрична и положительно определена, то и согласно (2.39) матрица  $\tilde{\mathbf{R}}^{(s,\bar{s})}$  также симметричная и положительно определенная.

Химические сродства реакций (2.13), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, согласно [56]:

$$X_{\xi_j}^{(s)} = \sum_{i=1}^N \left( v_{ij}^{(s)} - v_{ij}^{(s)} \right) \mu_i, j = 1, m_{\bar{s}}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p;$$

отсюда, используя матрицы  $\tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})}$ ,  $\bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p$ , получим согласно (2.31) связь между химическими сродствами простой подсистемы и сродств химических превращений отдельных путей химических превращений:

$$\begin{pmatrix} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_{\bar{s}}}}^{(s)} \end{pmatrix} = \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})T} \begin{pmatrix} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_s}}^{(s)} \end{pmatrix}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p.$$

Согласно полученному уравнению связи между химическими сродствами простой подсистемы и сродств химических превращений отдельных путей химических превращений, а также (2.25), (2.40):

$$\begin{pmatrix} \frac{d\xi_1^{(s)}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_s}^{(s)}}{dt} \end{pmatrix} = \left( \sum_{\bar{s}=1}^{n_s} \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})} \tilde{\mathbf{R}}^{(s,\bar{s})} \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})T} \right) \begin{pmatrix} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_s}}^{(s)} \end{pmatrix}, s = 1, n_p; \quad (2.41)$$

отсюда матрица коэффициентов реагируемостей в  $s$ -й простой подсистеме:

$$\mathbf{R}^{(s)} = \sum_{\tilde{s}=1}^{n_s} \tilde{\alpha}^{(s,\tilde{s})} \tilde{\mathbf{R}}^{(s,\tilde{s})} \tilde{\alpha}^{(s,\tilde{s})T}, s = 1, n_p. \quad (2.42)$$

Из (2.41) в силу симметричности и положительной определенности матриц  $\tilde{\mathbf{R}}^{(s,\tilde{s})}$  следует симметричность и положительная определенность матрицы коэффициентов реагируемостей  $\mathbf{R}^{(s)}$  простых подсистем.

Согласно (2.41) и (2.42) имеем:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\xi_1^{(s)}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_s}^{(s)}}{dt} \end{pmatrix} = \mathbf{R}^{(s)} \begin{pmatrix} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_s}}^{(s)} \end{pmatrix}, s = 1, n_p. \quad (2.43)$$

Уравнение (2.43) является потенциально-потокowym уравнением химических реакций простых подсистем химически-реагирующих систем [56].

Таким образом, матрица коэффициентов реагируемостей в рассматриваемой  $s$ -й простой подсистеме рассматриваемой системы обладает следующими свойствами[109]:

- симметричность,
- матрица коэффициентов реагируемостей в  $s$ -й простой подсистеме равна сумме симметричных и неотрицательно определенных матриц, хотя бы одна из которых положительно определена, обусловленных различными механизмами протекания сопряженных реакций.

#### 2.2.1.2. Простые подсистемы, в которых неизвестны протекающие в них реакции

Теперь перейдем к рассмотрению простых подсистем, в которых неизвестны протекающие в них реакции. Т.к. в этих системах протекают химические реакции, (о которых мы не знаем), то аналогично [56] получим:

$$\mathbf{A}^{(s)} = \sum_{\tilde{s}=1}^{\tilde{n}_p^{(s)}} \left\| \tilde{v}_{i,j}^{(s,\tilde{s})} - \tilde{v}_{i,j}^{o(s,\tilde{s})} \right\| \tilde{\mathbf{R}}^{(s,\tilde{s})} \left\| \tilde{v}_{i,j}^{(s,\tilde{s})} - \tilde{v}_{i,j}^{o(s,\tilde{s})} \right\|^T, s = n_p + 1, n. \quad (2.44)$$

где  $\tilde{\mathbf{R}}^{(s,\tilde{s})}$ ,  $\tilde{s} = 1, \tilde{n}_p^{(s)}$ ,  $s = n_p + 1, n$  - матрицы коэффициентов реагируемо-

стей «простых подсистем, из которых состоит рассматриваемая простая подсистема» (мы не можем декомпонировать эту простую подсистему, т.к. мы не знаем протекающих в ней реакций), причем  $\tilde{n}_p^{(s)}$  - число этих «простых подсистем», а  $\left\| \bar{v}_{i,j}^{(s,\tilde{s})} - \bar{v}_{i,j}^{\circ(s,\tilde{s})} \right\|$ ,  $\tilde{s} = 1, \tilde{n}_p^{(s)}$ ,  $s = n_p + 1, n$  - стехиометрические матрицы этих «простых подсистем». Из уравнения (2.44) нетрудно видеть, что матрица коэффициентов образуемостей независимых реагентов в  $s$ -й простой подсистеме также симметрична и положительно определена в силу доказанной выше симметричности и положительной определенности матрицы реагируемостей «простых подсистем», для которых известны протекающие в них реакции. Также из уравнений (2.44) видно, что матрица коэффициентов образуемостей независимых реагентов в  $s$ -й простой подсистеме также представима в виде суммы матриц, обусловленных различными механизмами химических превращений в  $s$ -й простой подсистеме.

### 2.2.1.3. Кинетические матрицы и кинетические характеристики химических превращений

Уравнения (2.35), (2.39), (2.42), (2.44) дают связь матриц восприимчивостей простых подсистем со свойствами детальных стадий химических реакций. В работе [105] на примере конкретной химической системы был проведен расчет динамики этой системы на основе детального механизма с использованием традиционного кинетического подхода, а также с использованием потенциально-потокowego метода, где матрицы восприимчивостей заданы в соответствии с (2.35), (2.39), (2.42), (2.44). Эти два подхода дают одинаковый результат [105]. Однако, как и отмечалось уже выше и в [103 – 107], квазиградиентный подход построения математических моделей химических реакций имеет преимущества перед традиционным кинетическим подходом [103 – 107]. Квазиградиентный подход построения математических моделей химических реакций не подразумевает вникания в кинетический механизм – матрица восприимчивостей в этом случае сни-

мается из экспериментальных данных [105] (как и в любом случае).

Итак, анализ связи кинетических матриц химических превращений в простых подсистемах химически реагирующей системы с химической кинетикой показал, что эти кинетические матрицы простых подсистем обладают следующими свойствами[109]:

- симметричность;
- кинетическая матрица химических превращений в простой подсистеме равна сумме симметричных и неотрицательно определенных матриц, хотя бы одна из которых положительно определена, обусловленных различными механизмами химических превращений.

Симметричность этих положительно-определенных матриц следует из принципа независимости стадий кинетического механизма химических превращений. При таких ограничениях матрица вбирает в себя общие особенности кинетического механизма химических превращений [109].

### **2.2.2. Место квазиградиентных моделей среди современных моделей химической динамики**

Итак, мы рассмотрели связь квазиградиентных моделей химической динамики, построенных на основе потенциально-потокowego метода, с традиционным кинетическим подходом и с градиентными моделями. Как видно из уравнений (2.35), (2.39), (2.42), (2.44), квазиградиентные модели (построенные на основе потенциально-потокowego метода) вбирают в себя традиционные кинетические модели, т.к. в силу этих уравнений (2.35), (2.39), (2.42), (2.44) потенциально-потокowe уравнения сводятся к уравнениям традиционной химической кинетики. Традиционная химическая кинетика может дать реализованную в численном виде математическую модель динамики химических превращений только в случае известного детального механизма и констант скоростей этого механизма. Однако в большинстве практических случаев детальный механизм неизвестен. Именно поэтому здесь целесообразно использовать квазиградиентный



подход, определив кинетическую матрицу из экспериментальных данных.

Как было показано выше, квазиградиентные модели динамики химических превращений являются обобщением градиентного подхода – в частном случае квазиградиентный подход сводится к градиентному подходу. Отклонение квазиградиентного подхода от градиентного подхода характеризуется введенной величиной  $s(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ . Если эта величина близка к нулю, то можно воспользоваться градиентным подходом, т.к. он существенно проще в плане реализации.

В работах [4, 15,96] также предлагаются математические модели химических превращений, имеющих потенциально-потокową структуру. Однако они ограничены только линейной околоравновесной областью, что существенно снижает их область применения [4, 5]. Как отмечалось в §2.1 п. 2.1.3, в линейной околоравновесной области потенциально-потокový метод сводится к этим моделям. Таким образом, потенциально-потокový метод вбирает в себя и эти модели.

### **2.3. ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫЙ МЕТОД И ДРУГИЕ МОДЕЛИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Для моделирования и анализа динамики протекания неравновесных процессов необходимо знать связь термодинамических сил со скоростями, как и было отмечено выше и в работе [6]. Рассмотрим обзор всевозможных уравнений (помимо потенциально-потокového метода), позволяющих связать термодинамические силы со скоростями протекания неравновесных процессов.

В п. 2.2.1 были рассмотрены математические модели химических превращений, получаемые методами традиционной химической кинетики (на основании закона действующих масс, справедливого для идеальных систем, а также кинетики Марселино-де-Донде, справедливой для неидеальных систем). В этом же пункте было показано, что модели традиционной химической кинетики могут быть получены из уравнений потенциаль-

но-потокowego метода (при уравнениях состояния для матриц восприимчивостей простых подсистем, даваемых (2.39), (2.42), (2.44)). Таким образом, потенциально-потокowy метод, как и было показано в 2.2.1 вбирает в себя химическую кинетику [25, 109].

В работе [35] также отмечалось, что в случае сложных химически-реагирующих систем в большинстве случаев составить детальный механизм химических превращений не представляется возможным [93 – 95]. Поэтому в этих случаях пользуются полученными из эксперимента модели динамики химических превращений – в эти уравнения также входят функциональные зависимости, определяемые особенностями кинетики химических превращений [35].

### **2.3.1. Потенциально-потокowy метод и математические модели электрохимии**

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае электрохимических реакций – в случае этих реакций пользуются поляризационными кривыми [35; 45]. Кинетические свойства в случае электрохимии также выражаются функциональной зависимостью от состояния системы, причем вид этих зависимостей зависит от конкретной системы.

Рассматривая электрохимические реакции на электродах, необходимо отметить, что скорость электрохимической реакции (частный случай скорости химической реакции [32, 45]) прямо пропорциональна току, протекающему через границу раздела электрод-электролит (закон Фарадея) [32, 45]. Коэффициентом пропорциональности является единица, деленная на постоянную Фарадея [32, 45]. Термодинамическая сила, движущая электрохимические (электродные) реакции, (электрохимическое сродство) определяется аналогично химическому сродству через химические и электрохимические потенциалы и стехиометрические коэффициенты соответствующей электрохимической реакции [23, 32, 45]. Электрохимический потенциал может быть разложен на электрическую (электрический потенциал, умноженный на постоянную Фарадея [23, 32, 45]) и неэлектрическую

составляющие. Отсюда, химическое (электрохимическое) сродство, движущее электродную реакцию, раскладывается на электрическую (разность электрических потенциалов электрода и приэлектродной области, умноженная на постоянную Фарадея) и неэлектрическую составляющие (ЭДС электрохимической реакции [23, 32, 45]). ЭДС электрохимической реакции определяется концентрацией и составом электролита, свойствами электрода и равна равновесной разности потенциалов между электродом и электролитом при этих концентрации и составе электролита и свойствах электрода [45]. Отсюда, химическое сродство электродных реакций прямо пропорционально отклонению разности потенциалов между электродом и электролитом от равновесной [45]. Коэффициентом пропорциональности является постоянная Фарадея [23, 32, 45]. Рассмотрим теперь аналитические выражения связи тока, протекающего через электрод-электролит, с отклонением разности потенциалов электрод – электролит от равновесной.

Поляризация электродов (отклонение разности потенциалов электрод-электролит от равновесного) бывает следующих видов [45, 111]:

- концентрационная (диффузионная) поляризация;
- химическая поляризация;
- электрохимическая поляризация;
- фазовая поляризация;
- омическая поляризация.

В общем случае возможна совокупность всех этих видов поляризаций [45, 111]. Рассмотрим каждый из этих видов поляризации отдельно.

Рассмотрим концентрационную (диффузионную) поляризацию. Зависимость отклонения разности потенциалов электрод-электролит от равновесного значения от тока, проходящего через границу электрод электролит, дается аналитическим выражением [45, 111]:

$$\Delta\varphi_{\text{э-эк}} = 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \left( 1 - \frac{I}{I_K} \right), \quad (2.45)$$

где  $\Delta\varphi_{\text{э-эк}}$  - отклонение разности потенциалов между электродом и элек-

тролитом от равновесного значения в случае концентрационной поляризации;  $F$  - постоянная Фарадея;  $n$  - число электронов, участвующих в электродной реакции;  $T$  – абсолютная температура участка электрод-электролит;  $J$  - плотность тока, протекающего через границу электрод-электролит;  $J_K$  - предельная плотность диффузионного тока. Отсюда, введя площадь электрода  $S_э$ , а также, учитывая сказанное выше, получим:

$$\Delta X_{э_K} = 2,3 \frac{RTF}{nFJ_K S_э} \frac{\lg\left(1 - \frac{\frac{\delta \xi_{эF}}{dt}}{J_K S_э}\right)}{\frac{\frac{\delta \xi_{эF}}{dt}}{J_K S_э}} \frac{\delta \xi_{э}}{dt}, \quad (2.46)$$

где  $\frac{\delta \xi_{э}}{dt}$  – скорость электродной реакции;  $\Delta X_{э_K}$  - химическое сродство электродной реакции. Полученное уравнение (2.46) имеет потенциально-потокową структуру. Отсюда, задав коэффициент реагируемости  $\Delta A_{э_K}$  в виде:

$$\Delta A_{э_K} = \frac{1}{2,3} \frac{nJ_K S_э F}{FRT} \frac{\frac{\frac{\delta \xi_{эF}}{dt}}{J_K S_э}}{\lg\left(1 - \frac{\frac{\delta \xi_{эF}}{dt}}{J_K S_э}\right)}, \quad (2.47)$$

получим из (2.46):

$$\frac{\delta \xi_{э}}{dt} = \Delta A_{э_K} \Delta X_{э_K}.$$

Отсюда, уравнение для концентрационной поляризации (2.45) может быть получено из потенциально-потокowego метода путем задания уравнения состояния для коэффициента реагируемостей (одного-единственного коэффициента кинетической матрицы первого порядка) (2.47). Таким образом, потенциально-потоковой метод вбирает в себя и концентрационную поляризацию.

Рассмотрим теперь химическую поляризацию. При химической поляризации зависимость отклонения разности потенциалов электрод-электролит от равновесного значения от тока, проходящего через границу электрод-электролит, дается аналитическим выражением, аналогичным (2.45) [45, 111]. Отсюда, задав коэффициент кинетической матрицы первого порядка потенциально-потокowego уравнения электродной реакции ана-

логично (2.47), получим аналитическое выражение для химической поляризации, приведенное в [45, 111]. Таким образом, потенциально-поточный метод вбирает в себя и химическую поляризацию.

Рассмотрим теперь электрохимическую поляризацию. При электрохимической поляризации зависимость отклонения разности потенциалов электрод-электролит от равновесного значения от тока, проходящего через границу электрод электролит, дается аналитическим выражением [45, 111]:

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \beta n \frac{F \Delta \varphi_{\text{э-эл}}}{RT} \right) - \exp \left( -\alpha n \frac{F \Delta \varphi_{\text{э-эл}}}{RT} \right) \right], \quad (2.48)$$

где  $J_0$  - плотность одностороннего равновесного тока, а  $\alpha$ ,  $\beta$  - некоторые константы. Отсюда, введя площадь электрода  $S_{\text{э}}$ , а также, учитывая сказанное выше, получим:

$$\frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt} = \frac{S_{\text{э}} J_0}{FRT} \frac{\exp \left( \beta \frac{\Delta X_{\text{ээ}}}{RT} \right) - \exp \left( -\alpha \frac{\Delta X_{\text{ээ}}}{RT} \right)}{\frac{\Delta X_{\text{ээ}}}{RT}} \Delta X_{\text{ээ}}, \quad (2.49)$$

где  $\Delta X_{\text{ээ}}$  - химическое сродство электродной реакции. Полученное уравнение (2.49) имеет потенциально-поточную структуру. Отсюда, задав коэффициент реагируемости  $\Delta A_{\text{ээ}}$  в виде:

$$\Delta A_{\text{ээ}} = \frac{S_{\text{э}} J_0}{FRT} \frac{\exp \left( \beta \frac{\Delta X_{\text{ээ}}}{RT} \right) - \exp \left( -\alpha \frac{\Delta X_{\text{ээ}}}{RT} \right)}{\frac{\Delta X_{\text{ээ}}}{RT}}, \quad (2.50)$$

получим из (2.46):

$$\frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt} = \Delta A_{\text{ээ}} \Delta X_{\text{ээ}}.$$

Отсюда, уравнение для электрохимической поляризации (2.48) может быть получено из потенциально-поточного метода путем задания уравнения состояния для коэффициента реагируемостей (одного-единственного коэффициента кинетической матрицы первого порядка) (2.50). Таким образом, потенциально-поточный метод вбирает в себя и электрохимическую поляризацию.

Рассмотрим теперь фазовую поляризацию. Зависимость отклонения разности потенциалов электрод-электролит от равновесного значения от тока, проходящего через границу электрод-электролит, дается аналитиче-

ским выражением [45, 111]:

— в случае двумерной фазы:

$$\Delta\varphi_{\text{э-ф}} = \frac{1}{k_1 - k_2 l g\left(\frac{J}{J_0}\right)}, \quad (2.51)$$

— в случае трехмерной фазы:

$$\Delta\varphi_{\text{э-ф}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 - k_2 l g\left(\frac{J}{J_0}\right)}}, \quad (2.52)$$

где  $k_1, k_2, J_0$  - некоторые константы, имеющие размерности. Отсюда введя площадь электрода  $S_{\text{э}}$ , а также, учитывая сказанное выше, получим:

— в случае двумерной фазы:

$$\Delta X_{\text{эф}} = \frac{F}{\left(k_1 - k_2 l g\left(\frac{F \frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt}}{S_{\text{э}} J_0}\right)\right) \frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt}}, \quad (2.53)$$

— в случае трехмерной фазы:

$$\Delta X_{\text{эф}} = \frac{F}{\frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt} \sqrt{k_1 - k_2 l g\left(\frac{F \frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt}}{S_{\text{э}} J_0}\right)}}, \quad (2.54)$$

где  $\Delta X_{\text{эф}}$  - химическое сродство электродной реакции. Полученные уравнения (2.53) и (2.54) имеют потенциально-потоковую структуру. Отсюда, задав коэффициент реагируемости  $\Delta A_{\text{эф}}$  в виде:

— в случае двумерной фазы:

$$\Delta A_{\text{эф}} = \left(k_1 - k_2 l g\left(\frac{F \frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt}}{S_{\text{э}} J_0}\right)\right) \frac{\delta \xi_{\text{э}}}{F}, \quad (2.55)$$

— в случае трехмерной фазы:

$$\Delta A_{\text{эф}} = \frac{\delta \xi_{\text{э}}}{F} \sqrt{k_1 - k_2 l g\left(\frac{F \frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt}}{S_{\text{э}} J_0}\right)}. \quad (2.56)$$

получим из (2.55) и (2.56):

$$\frac{\delta \xi_{\text{э}}}{dt} = \Delta A_{\text{эф}} \Delta X_{\text{эф}}.$$

Отсюда, уравнения для фазовой поляризации (2.51) для двумерной фазы, (2.52) для трехмерной фазы могут быть получены из потенциально-

поточкового метода путем задания уравнения состояния для коэффициента реагируемостей (одного-единственного коэффициента кинетической матрицы первого порядка) (2.55) для двумерной фазы и (2.56) для трехмерной фазы. Таким образом, потенциально-поточковый метод вбирает в себя и фазовую поляризацию.

И, наконец, нам осталось рассмотреть омическую поляризацию. Омическая поляризация определяется активным сопротивлением в химических источниках тока [111], а потому представляет собой прямо пропорциональную зависимость скорости электродных реакций от соответствующих химических средств. Такая зависимость является потенциально-поточковой.

В общем случае могут присутствовать все вышеперечисленные виды поляризаций. Поэтому, отклонение разности потенциалов между электродом и двойным слоем от равновесного значения  $\Delta\varphi_{э-э}$  выражается в виде суммы этих составляющих, обусловленных каждой поляризацией [45, 111]:

$$\Delta\varphi_{э-э} = \Delta\varphi_{э-эк} + \Delta\varphi_{э-эх} + \Delta\varphi_{э-ээ} + \Delta\varphi_{э-эф} + \Delta\varphi_{э-эом};$$

отсюда для полной термодинамической силы электродной реакции  $\Delta X_э$  имеем:

$$\Delta X_э = \Delta X_{эк} + \Delta X_{эх} + \Delta X_{ээ} + \Delta X_{эф} + \Delta X_{эом};$$

отсюда, в силу потенциально-поточковых уравнений имеем:

$$\Delta X_э = \left( \frac{1}{\Delta A_{эк}} + \frac{1}{\Delta A_{эх}} + \frac{1}{\Delta A_{ээ}} + \frac{1}{\Delta A_{эф}} + \frac{1}{\Delta A_{эом}} \right) \frac{\delta \xi_э}{dt};$$

отсюда имеем для полного коэффициента реагируемостей (единственного коэффициента полной кинетической матрицы первого порядка):

$$\Delta A_э = \frac{1}{\frac{1}{\Delta A_{эк}} + \frac{1}{\Delta A_{эх}} + \frac{1}{\Delta A_{ээ}} + \frac{1}{\Delta A_{эф}} + \frac{1}{\Delta A_{эом}}}. \quad (2.57)$$

Отсюда, уравнения для всех видов поляризаций могут быть получены из потенциально-поточкового метода путем задания уравнения состояния для коэффициента реагируемостей (одного-единственного коэффициента ки-

нетической матрицы первого порядка) (2.57) наряду с уравнениями состояния (2.47) и аналогичному ему уравнению состояния для химической поляризации, (2.50), (2.55), (2.56). Таким образом, потенциально-поточковый метод вбирает в себя все виды поляризаций электродов.

Следует отметить, что уравнения состояния (2.47), (2.50), (2.55), (2.56) аналогичны уравнениям состояния (2.34)[32]. Аналогично уравнениям (2.34) уравнения состояния (2.47), (2.50), (2.55), (2.56) в общем случае могут быть дополнены положительными множителями, зависящими от состояния системы, не нарушающими их потенциально-поточковой структуры. Это объясняется тем, что электрохимические реакции по механизму протекания аналогичны химическим реакциям [32].

Как правило, на электроде протекают больше одной электродной реакции [45]. Эти реакции, как правило, многостадийные [45]. Коэффициенты реагируемостей каждой стадии этих реакций описываются одним из уравнений состояний (2.47), (2.50), (2.55), (2.56) [45, 111]. Электродные реакции могут быть сопряженными между собой. Поэтому, задав коэффициенты матрицы восприимчивостей в соответствии с уравнениями состояния (2.39), (2.42), (2.47), (2.50), (2.55), (2.56) и, возможно, (2.44), мы от потенциально-поточковых уравнений электродных реакций перейдем к модели, даваемой описываемой в [45] электрохимической кинетикой.

В работе [112] рассматривается моделирование литий-ионных аккумуляторов. Там для моделирования электродных реакций используется уравнение (2.48), к которому, как было показано выше, переходит система потенциально-поточковых уравнений с использованием уравнения состояния коэффициента кинетической матрицы первого порядка (2.50). В работе [112] был получен численный результат моделирования.

Сопряженные электрохимические реакции также имеют место в литий-ионных аккумуляторах при первом их заряде, в результате которого образуется на отрицательном электроде карбонатная пленка [113].

В работах [114 – 142] решаются практические задачи для химических



источников тока (математическое моделирование химических источников, расчеты габаритов, и т.д.) с использованием уравнений (2.45), (2.48), (2.51), (2.52) и их вышеописанных модификаций. К этим уравнениям, как было указано выше, сводятся потенциально-потокосые уравнения (с использованием уравнений состояний (2.47), (2.50), (2.55), (2.56) и их вышеописанных модификаций, а также (2.39), (2.42) и, возможно, (2.44)). Таким образом, с использованием потенциально-потокосого метода можно решать практические задачи, решаемые в [114 – 142].

Таким образом, на основе потенциально-потокосого метода можно получать результаты численного моделирования электрохимических процессов (имея соответствующие уравнения состояний) и с их помощью решать практические задачи. Но, однако, модели (2.45), (2.48), (2.51), (2.52) являются приближенными [111, 112]; соответственно и уравнения состояний (2.47), (2.50), (2.55), (2.56) являются лишь приближенными. Потенциально-потокосый метод дает возможность использовать более точные уравнения состояний для кинетических матриц электродных реакций, полученных на основе уточненных уравнений состояний (2.47), (2.50), (2.55), (2.56), а также уравнений состояний (2.39), (2.42) и возможно (2.44). Уточненные уравнения состояний получаются из экспериментальных данных с использованием формализма построения кинетических матриц, изложенного в предыдущем разделе и в [29, 55].

### **2.3.2. Потенциально-потокосый метод и математические модели химии с релаксацией, электрохимии с релаксацией**

Как показано в работе [24] в случае химических превращений, сопровождающихся явлением релаксации, математические модели химических превращений с релаксацией аналогичны моделям традиционной химической кинетики. Туда же добавляются уравнения для обмена теплотой между молекулами внутри фазы и степенями свободы молекул [24]. Аналогично можно показать, что все эти уравнения вытекают из потенциально-потокосых уравнений.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае фотохимии [39].

### **2.3.3. Потенциально-поточковый метод и математические модели переноса теплоты, диффузии и термодиффузии**

В работах [6, 143] также рассматривалась нелинейная диффузия. В уравнениях нелинейной диффузии в работах [6, 143] использовались коэффициенты диффузии, зависящие от состояния системы. Эти модели являются потенциально-поточковыми [6, 143].

В работе [94] также рассматривается нелинейная диффузия. Модели нелинейной диффузии в этой работе аналогичны рассмотренным выше уравнениям химической кинетики [94]. Таким образом, уравнения нелинейной диффузии, используемые в [94], могут быть получены описанным выше путем из потенциально-поточковых уравнений (при условии уравнений состояний для кинетической матрицы, даваемых (2.35), (2.39), (2.42), (2.44)).

К процессам переноса частиц также относятся процессы переноса электрического заряда. Перенос электрического заряда аналогичен переносу частиц, поэтому вышеописанные модели процессов переноса частиц сводятся к математическим моделям процессов переноса частиц, которые, как было отмечено выше, могут быть получены из потенциально-поточкового метода.

Закон Ома также представляет собой потенциально-поточковую форму записи уравнений переноса электрического заряда. В случае нелинейности зависимости переносимого тока от напряжения используют нелинейное сопротивление [146]. С использованием нелинейного сопротивления математическая модель переноса электрического заряда также имеет потенциально-поточковую структуру.

Закон теплопроводности Фурье и закон теплоотдачи Ньютона-Рихмана также имеют потенциально-поточковую структуру [42].

В общем случае приходится наблюдать наложение процессов переноса вещества и теплопроводность. Математические модели наложения

процессов диффузии и теплопроводности приведены в [4, 6, 15, 42, 147]. Эти модели имеют потенциально-потокową структуру [4, 6, 15, 42, 147].

Модели процессов переноса, аналогичные описанным выше, приведены в [112, 114 – 142, 147]. На основе этих моделей, вытекающих из потенциально-потокowych уравнений, был получен в этих работах практический результат.

Нелинейные явления переноса также в общем случае являются инерционными [13]. Для учета инерционности вводятся аналоги импульса в механике [13]. В работе [13] показывается, что модели нелинейной диффузии, нелинейной теплопроводности, нелинейной электропроводности, (приведенные в [13]) сводятся к GENERIC-моделям. А выше была показана эквивалентность GENERIC-подхода потенциально-потокowому методу. Отсюда, модели инерционных явлений переноса (нелинейной диффузии, нелинейной теплопроводности, нелинейной электропроводности) могут быть получены из потенциально-потокowego метода.

#### **2.3.4. Потенциально-потокowый метод и математические модели фазовых переходов**

В математических моделях кинетики фазовых переходов, представленных в [144, 145], скорость фазовых переходов выражается через термодинамические силы экспоненциальной зависимостью, перед этой зависимостью стоит также предэкспоненциальный множитель, зависящий от кинетических свойств системы и от ее состояния [144, 145].

Модели процессов фазовых переходов аналогичны моделям химической кинетики [144], которые, как было показано выше, при условии соответствующих уравнений состояния для матрицы восприимчивостей получаются из потенциально-потокowego метода.

#### **2.3.5. Потенциально-потокowый метод и математические модели процессов теплообмена излучением**

Модели теплообмена излучением представляют собой выражение

теплового потока излучением через разность возведенных в степени абсолютных температур или же разность монотонных функций температур [43]. Такие модели также могут быть получены из потенциально-потокowych аналогично кинетическим моделям химических превращений, задав для матриц восприимчивостей уравнение состояния, аналогичное (2.35). Таким образом, и модели теплообмена излучением могут быть получены из потенциально-потокowych уравнений при условии задания вышеописанных уравнений состояния.

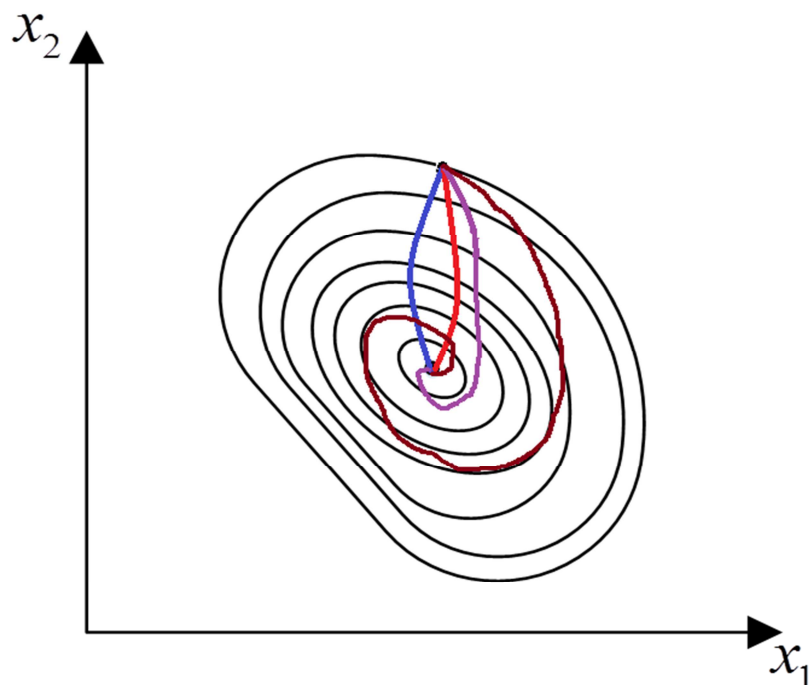
## **2.4. ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫЙ МЕТОД И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИИ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ К РАВНОВЕСИЮ**

Итак, мы сопоставили потенциально-потоковой метод моделирования неравновесных процессов с методами современной неравновесной термодинамики, известными в настоящее время, а также с частными случаями математических моделей различных неравновесных процессов. Было показано, что потенциально-потоковой метод либо вбирает в себя особенности существующих моделей и методов, либо является тождественным некоторым методам (например, GENERIC-подходу). Сейчас нам необходимо сопоставить потенциально-потоковой метод с методами исследования релаксации замкнутой системы к равновесию, описанными в работе [95].

### **2.4.1. Анализ возможных путей эволюции системы**

При проведении оценочных расчетов бывает достаточно указать область в фазовом пространстве независимых координат состояния, через которую система будет эволюционировать (как и область, через которую система эволюционировать не будет). Анализируя такую область, можно, прежде всего, задать область, за пределы которой фазовая кривая в рамках ограничений, накладываемых вторым началом термодинамики, выйти не может [93, 95].

Однако, как и отмечалось в [95], одних ограничений, обусловленных вторым началом термодинамики, недостаточно; необходимы еще кинетические ограничения [95]. В работе [95] кинетические ограничения берутся из кинетических уравнений.



**Рисунок 2.1.** Возможные пути к равновесию замкнутой системы. От внешних к внутренним поверхностям уровня свободной энергии свободная энергия убывает

Ограничения, обусловленные вторым законом термодинамики и кинетикой, строятся в фазовом пространстве независимых координат состояния [93, 95]. Причем ограничения, обусловленные вторым началом термодинамики, строятся, исходя из геометрического смысла функции свободной энергии, как функции Ляпунова второго рода [30], путем построения поверхностей уровня свободной энергии [93, 95]. Как и следует из второго начала термодинамики для закрытых систем, за поверхности уровня, свободная энергия которых превышает исходную, система никогда не выйдет [93, 95] (см. рис. 2.1). Путь к равновесию может быть несколько (см. рис. 2.1), однако эти пути направлены в сторону меньших поверхностей уровня свободной энергии (см. рис. 2.1). Кинетические ограничения обуславливаются ограничениями на направление скорости протекания неравновесной системы, обусловленные кинетическими свойствами неравновесных си-

стем [25, 64, 95] (по какому из возможных путей будет эволюционировать система, показано на рис. 2.1).

Кинетические ограничения на динамику протекания неравновесных процессов могут быть заданы в фазовом пространстве как конические области, в которых может находиться вектор фазовой скорости в фазовом пространстве [62, 95]. Благодаря этим коническим ограничителям можно более точно сказать, в какой области будет проходить фазовая кривая [62, 95].

В работе [62] показано, как эти ограничители определять через кинетическую матрицу потенциально-поточковых уравнений, а также рассмотрение динамики незамкнутой системы аналогичным способом. В работе [63] показывается, что аналогичным образом можно рассмотреть динамику части фазовых переменных.

Таким образом, потенциально-поточковый метод вбирает в себя метод анализа эволюции замкнутой системы, описанный в [95].

#### **2.4.2. Сведение анализа динамики неравновесных систем к анализу термодинамического равновесия**

Из классической термодинамики известно, что состояние термодинамического равновесия эквивалентно равенству нулю всех термодинамических сил – экстремуму свободной энергии при условии уравнений баланса [5 – 7, 13, 23]. В случае неравновесных процессов в работах [95, 102] предлагается анализ динамики неравновесных процессов свести к анализу равновесия между термодинамическими силами, движущими неравновесные процессы, и силами сопротивления, зависящих от скорости протекания неравновесных процессов аналогично тому, как анализ динамики механических систем сводится к анализу механического равновесия путем введения сил инерции Даламбера [95, 148]. Силы сопротивления в работах [95, 102] определяются с использованием кинетических уравнений. В настоящем пункте рассмотрим, как определять эти силы сопротивления с использованием потенциально-поточковых уравнений.

### 2.4.2.1. Связь сил сопротивления со скоростями протекания неравновесных процессов в замкнутой системе через кинетическую матрицу

Система потенциально-потокowych уравнений для замкнутой системы без учета флуктуаций согласно (1.24), (1.42) примет вид:

$$\begin{aligned}\frac{dx(t)}{dt} &= \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}), \\ \frac{\delta \Delta \mathbf{x}(t)}{dt} &= \Delta \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U});\end{aligned}$$

отсюда:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \frac{dx(t)}{dt} &= \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}), \\ \Delta \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) \frac{\delta \Delta \mathbf{x}(t)}{dt} &= \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U});\end{aligned}$$

отсюда, введя силы сопротивления в соответствие с:

$$\mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{dx}{dt} \right) = -\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{dx}{dt}, \quad (2.58)$$

$$\Delta \mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt} \right) = -\Delta \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt}, \quad (2.59)$$

получим окончательно:

$$\mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) + \mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}, \frac{dx(t)}{dt} \right) = 0, \quad (2.60)$$

$$\Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}) + \Delta \mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{U}, \frac{\delta \Delta \mathbf{x}(t)}{dt} \right) = 0. \quad (2.61)$$

Из уравнений (2.60) и (2.61) видно, что анализ динамики неравновесных процессов с использованием потенциально-потокowego метода сводится к анализу равновесия термодинамических сил с силами сопротивления, определяемых согласно (2.58) и (2.59). Уравнения (2.60) и (2.61) также могут быть использованы в случае моделирования неравновесных процессов с использованием в [95, 102] уравнений для определения сил сопротивления. Как следует из вышеизложенных параграфов, уравнения (2.58) и (2.59) вбирают в себя все уравнения для сил сопротивления, изложенных в [95, 102].

Из уравнений (2.58) – (2.61) следует аналогия потенциально-потокowego метода механике. В механике для анализа динамики механиче-

ских систем используются вариационные принципы: принцип виртуальных перемещений и принцип наименьшего принуждения [95, 102]. Эти принципы применимы и для анализа неравновесных процессов с использованием сил сопротивления и термодинамических сил и (2.60) и (2.61) [95]. Рассмотрим далее эти принципы применительно к неравновесным процессам более подробно.

#### 2.4.2.2. Метод виртуальных перемещений в неравновесной термодинамике

Аналогично вариационным принципам механики [148], запишем, используя (2.60), (2.61):

$$\left( \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right) \right)^T \bar{d}\mathbf{x} = 0, \quad (2.62)$$

$$\left( \Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta \mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt} \right) \right)^T \bar{\delta} \Delta \mathbf{x} = 0, \quad (2.63)$$

где  $\bar{d}\mathbf{x}, \bar{\delta} \Delta \mathbf{x}$  - вариации координат состояния и координат процессов соответственно. Вариационные уравнения (2.62) и (2.63) эквивалентны уравнениям (2.60) и (2.61). С использованием (2.58) и (2.59), (2.62) и (2.63) получим вариационные соотношения динамики неравновесных процессов, которые сводятся к потенциально-потокowym уравнениям замкнутых систем.

#### 2.4.2.3. Метод наименьшего принуждения в неравновесной термодинамике

Пусть предполагаемая динамика эволюции неравновесной системы  $\mathbf{x}^\circ(t)$  (или  $\Delta \mathbf{x}^\circ(t)$ ). Формально отклонение предполагаемой динамики  $\mathbf{x}^\circ(t)$  (или  $\Delta \mathbf{x}^\circ(t)$ ) от истинной  $\mathbf{x}(t)$  (или  $\Delta \mathbf{x}(t)$ ) можно описать внешней формальной силой  $\mathbf{X}_\phi \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right)$  (или  $\Delta \mathbf{X}_\phi \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt} \right)$ ):

$$\mathbf{X}_\phi \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right) = -\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right), \quad (2.64)$$

$$\Delta \mathbf{X}_\phi \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt} \right) = -\Delta \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) - \Delta \mathbf{X}_{\text{сопр}} \left( \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}, \frac{\delta \Delta \mathbf{x}}{dt} \right). \quad (2.65)$$

Как видно из (2.60) и (2.61), (2.64) и (2.65) предполагаемая динамика эво-



люции системы  $\mathbf{x}^\circ(t)$  (или  $\Delta\mathbf{x}^\circ(t)$ ) будет верной тогда и только тогда, когда формальные внешние силы  $\mathbf{X}_\Phi\left(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}^\circ(t)}{dt}\right)$  (или  $\Delta\mathbf{X}_\Phi\left(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \frac{\delta\Delta\mathbf{x}^\circ(t)}{dt}\right)$ ) будут тождественно равны нулю (а точнее, учитывая, что в системе имеют место быть флуктуации, хаотично меняться во времени, а также не превышать по модулю тройной дисперсии случайных сил [149, 150]). Вычисление формальных внешних сил положено в основу алгоритма контроля корректности приближенного решения [150].

Используя формальные внешние силы, определяемые согласно (2.64) и (2.65), введем функционал предполагаемой динамики эволюции рассматриваемой неравновесной системы:

$$L[\mathbf{x}^\circ(t)] = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \sum_{i=1}^m \left( \frac{X_{\Phi,i}\left(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}^\circ(t)}{dt}\right)}{3\sigma_{\mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \omega)} \right)^2 dt', \quad (2.66)$$

$$\Delta L[\mathbf{x}^\circ(t)] = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \sum_{i=1}^m \left( \frac{\Delta X_{\Phi,i}\left(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}^\circ(t)}{dt}\right)}{3\sigma_{\Delta\mathbf{X}_{\text{случ}}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \omega)} \right)^2 dt'. \quad (2.67)$$

Из (2.66) и (2.67) видно, что единственный минимум эти функционалы принимают в случае  $\mathbf{X}_\Phi\left(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \frac{d\mathbf{x}^\circ(t)}{dt}\right) = \mathbf{0}$  (или  $\Delta\mathbf{X}_\Phi\left(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{y}(\mathbf{x}^\circ(t), \mathbf{P}), \mathbf{U}, \frac{\delta\Delta\mathbf{x}^\circ(t)}{dt}\right) = \mathbf{0}$ ) [151]. Таким образом, поиск решения потенциально-потокowych уравнений можно осуществлять и путем минимизации функционала (2.66), (2.67) – методом наименьшего принуждения [58, 95].

### 2.4.3. Анализ частичных равновесий

В работах [93, 95] рассматривается анализ частичных равновесий, т.е. в неравновесном процессе выделяется быстрая и медленная составляющие, быстрая составляющая обращается в нуль раньше медленной, а затем рассматривается далее медленная составляющая. Быстрая составляющая далее считается уравновешенной [93, 95]. Такое равновесие быстрой

составляющей и считается частичным равновесием [93, 95]. Рассмотрим, как с использованием потенциально-потокowego метода можно анализировать частичные равновесия.

В предыдущем разделе рассматривались обратимая и необратимая составляющие матрицы восприимчивостей. В соответствие с системой уравнений (1.73) и (1.74) потенциально-потокowe уравнения записаны через обратимые и необратимые составляющие матрицы восприимчивостей. Если необратимая составляющая  $\check{\Lambda}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  матрицы восприимчивостей  $\Delta\check{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  существенно больше необратимой составляющей  $\Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , то координаты процессов  $\Delta\check{\mathbf{x}}^I$  значительно раньше эволюционируют в равновесное состояние, чем координаты состояния  $\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}$ , поэтому далее можно рассматривать эволюцию этих координат состояния в соответствие с уравнениями:

$$\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt} = \Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}), \quad \frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt} = \check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}. \quad (2.68)$$

получаемыми из (1.73) и (1.74). Если необратимая составляющая  $\Delta\check{\mathbf{A}}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  матрицы восприимчивостей  $\Delta\check{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$  существенно больше необратимой составляющей  $\check{\Lambda}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ , то координаты процессов  $\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}$  значительно раньше эволюционируют в равновесное состояние, чем координаты состояния  $\Delta\check{\mathbf{x}}^I$ , поэтому далее можно рассматривать эволюцию этих координат состояния в соответствие с уравнениями:

$$\check{\beta}^{II-I}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \Delta\mathbf{X}^{II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = 0, \quad (2.69)$$

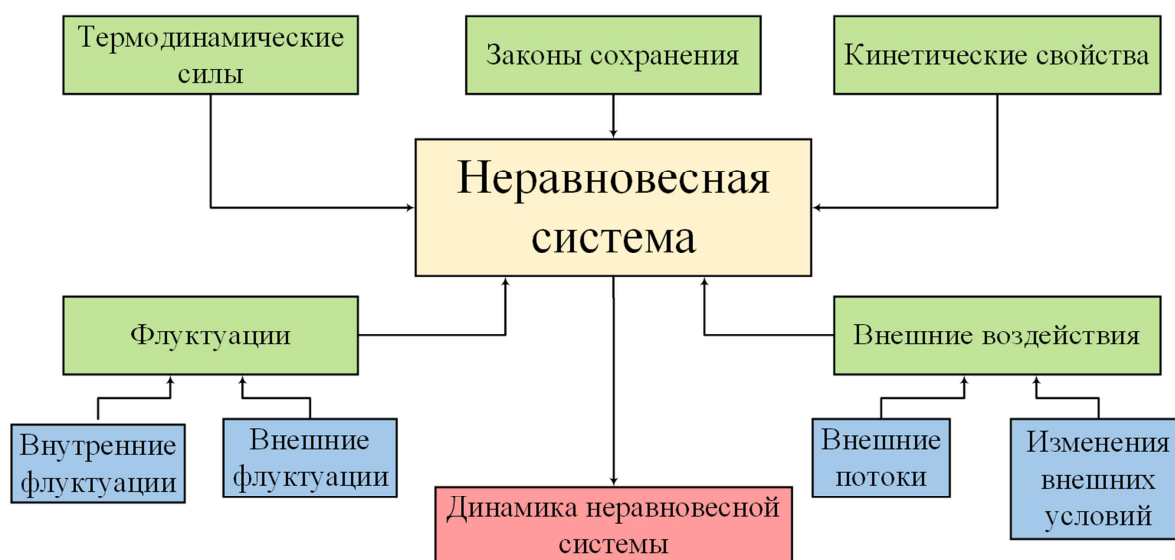
$$\frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^I}{dt} = \check{\Lambda}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\Delta\mathbf{X}^I(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \check{\alpha}^{I-II}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \frac{\delta\Delta\check{\mathbf{x}}^{II}}{dt}, \quad (2.70)$$

получаемыми из (1.73) и (1.74).

Уравнения (2.68) – (2.70) могут быть использованы для анализа частичных равновесий. В работах [93, 95] частичные равновесия анализировались с использованием кинетических уравнений, к которым сводится система потенциально-потокowych уравнений.

## 2.5. ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящем разделе мы сопоставили потенциально-потокковый метод с другими теориями неравновесных процессов – показали, что этот метод либо аналогичен этим теориям, либо вбирает в себя эти теории. Аналогичное касается и сопоставления потенциально-потоккового метода с математическими моделями отдельных неравновесных процессов. Также было произведено сопоставление методов качественного анализа динамики неравновесных процессов на основе потенциально-потоккового метода и этих методов, разработанных ранее. Было показано, что методы качественного анализа динамики неравновесных процессов вбирают в себя ранее разработанные методы качественного анализа динамики неравновесных процессов.



**Рисунок 2.2. Факторы, определяющие протекание неравновесных процессов**

Именно поэтому (см. рисунок 2.2) далее в следующем разделе будет использован потенциально-потокковый метод для формулировки кинетической теоремы неравновесной термодинамики («четвертого» начала термодинамики), а также разработки замкнутого формализма современной неравновесной термодинамики.

### **РАЗДЕЛ 3. ФОРМАЛИЗМ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВОГО МЕТОДА**

Итак, в предыдущих разделах мы разработали потенциально-потокový метод, проанализировав предварительно общие физические и физико-химические особенности протекания неравновесных процессов. В этом разделе нам необходимо рассмотреть связь потенциально-потокového метода с величинами, используемыми в современной неравновесной термодинамике.

Как отмечалось ранее, потенциально-потокový метод разрабатывался в рамках рациональной неравновесной термодинамики.

Целью настоящего раздела является запись уравнений потенциально-потокového метода через величины, используемые в современной неравновесной термодинамике и разработка на основе этих уравнений формализма современной неравновесной термодинамики. Этот формализм характеризуется отказом от принципа локального термодинамического равновесия (рациональная термодинамика). Приводится аксиоматика современной неравновесной термодинамики, на основе которой можно разрабатывать этот формализм. Рассматриваются также необходимые экспериментальные данные для реализации этого формализма в численном виде, а также уравнения состояния современной неравновесной термодинамики.

#### **3.1. ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫЙ МЕТОД И СОВРЕМЕННАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Рассматривая связь уравнений потенциально-потокového метода с современной неравновесной термодинамикой, необходимо прежде всего подробно рассмотреть величины, используемые в современной неравновесной термодинамике и физический смысл величин, входящих в уравнения потенциально-потокového метода. А также связь величин, входящих в

уравнения потенциально-потокowego метода, с величинами, используемыми в современной неравновесной термодинамике.

Эта связь должна в полной мере отражать единство потенциально-потокowego метода с современной неравновесной термодинамикой (рациональной термодинамикой).

### **3.1.1. Виды координат состояния и координат процессов неравновесной системы**

В разделе 1 в §§ 1.2, 1.3 была показана целесообразность характеризовать состояние системы параметрами состояния (не зависящими от предыстории системы), т.к. системы, обладающие эффектом памяти, введением величин, характеризующих накопленный опыт системы, сводятся к системам, не обладающим эффектом памяти. В § 1.3 было показано, что параметры состояния можно выбрать таким образом (выбор параметров состояния и функций состояния условен), что протекание одного или нескольких процессов конкретной физической природы вызывает изменение только одного параметра состояния. Такие параметры состояния называются координатами состояния. В § 1.3 также отмечалось, что аналогичным образом можно выбрать координаты процессов, изменение каждой из которых обусловлено протеканием одного процесса конкретной физической природы.

В § 1.3 рассматривались две формы обмена энергией – совершение работы (передача энергии в результате упорядоченного движения) и теплообмен (передача энергии в результате беспорядочного взаимодействия микрочастиц, составляющих рассматриваемую систему). В этом параграфе также отмечалось, что координаты состояния можно подразделить на координаты состояния, изменение которых связано с совершением системой работой, и внутренние энергии (изменение которых связано с теплообменом); аналогично и координаты процессов можно подразделить на координаты процессов, изменение которых связано с совершением работы, а также на переданные теплоты.

В дальнейшем обозначим координаты состояния, изменение которых связано с совершением работы, как  $\mathbf{z}$ , а внутренние энергии подсистем или отдельных степеней свободы системы частиц как  $\mathbf{U}$ . Аналогично координаты процессов, связанные с совершением работы, обозначим как  $\Delta\mathbf{z}$ , а перенесенные теплоты – как  $\mathbf{Q}_{\text{пер}}$ .

Таким образом, координаты состояния  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ , входящие в уравнения потенциально-потокowego метода, рассмотренного в разделах 1 и 2, представляют собой координаты состояния  $\mathbf{z}$ ,  $\mathbf{U}$  [22]. Аналогично и координаты процессов  $\Delta\mathbf{x}$ , входящие в разделе 1 в уравнения потенциально-потокowego метода, представляют собой координаты процессов  $\Delta\mathbf{z}$  и  $\mathbf{Q}_{\text{пер}}$  [22].

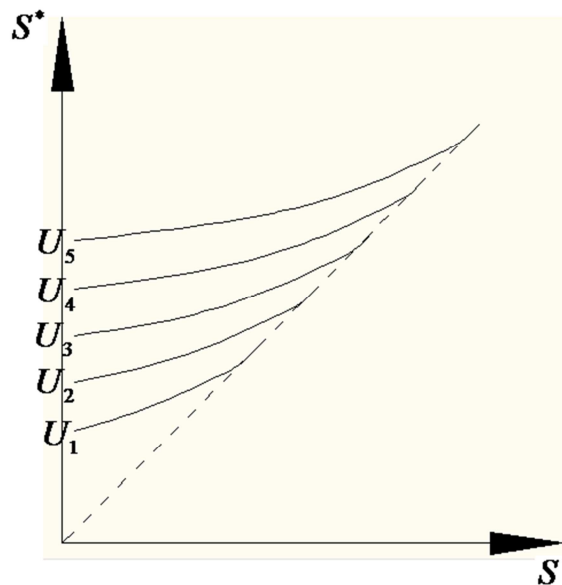
### 3.1.2. Нелинейная температура, нелинейная энтропия

Как отмечалось выше, рациональная термодинамика рассматривает неравновесные процессы, не прибегая к гипотезе локального термодинамического равновесия. Одним из ключевых понятий термодинамики является температура. Понятие термодинамической (равновесной) температуры применимо только к состоянию термодинамического равновесия [21]. Поэтому в неравновесной термодинамике понятие термодинамической (равновесной) температуры применимо только в случае принятия гипотезы локального термодинамического равновесия к локальным равновесным системам [13]. Отказ от гипотезы о локальном термодинамическом равновесии влечет за собой отказ от понятия локальной равновесной температуры [13]. Поэтому в рациональной термодинамике вводится понятие неравновесной температуры (для частиц, для степеней свободы частиц) в соответствии с [13]

$$\frac{1}{T_i^*} = \left( \frac{\partial S}{\partial U_i} \right)_{\mathbf{z}}, i = 1, m_U, \quad (3.1)$$

где  $U_i$  - внутренняя энергия системы  $i$ -х частиц или  $i$ -й степени свободы частиц, для которой определяется неравновесная температура  $T_i^*$ ;  $m_U$  - число внутренних энергий  $U_i$  среди параметров состояния системы;  $S$  - энтропия системы (в соответствии с формулой Больцмана энтропия может

быть определена для любого состояния неравновесной системы [21]); индекс  $\mathbf{z}$  в (3.1) означает, что частная производная энтропии по  $U_i$  берется при постоянных других внутренних энергиях (за исключением  $U_i$ ) и постоянных координат состояния  $\mathbf{z}$ , изменение которых связано совершением соответствующей работы [13, 24]. Как видно из (3.1), определенная в соответствии с (3.1) неравновесная температура в случае локального термодинамического равновесия переходит в равновесную температуру [7, 8, 13 – 15, 21, 24]. Из классической термодинамики известно, что равновесная температура всегда положительна [7, 8, 14, 15, 21]. Правда в работе [14] использовалась отрицательная равновесная температура, введенная в соответствии с (3.1), но в [14] энтропия дифференцировалась по энергии во внешнем магнитном поле, что является термодинамически некорректным введением температуры [6]. Таким образом, введенная в [14] отрицательная равновесная температура имеет лишь формальное значение [6].



**Рисунок 3.1.** Зависимость нелинейной энтропии  $S^*$  от энтропии  $S$  и суммарной внутренней энергии  $U$ . Здесь  $U_1 < U_2 < U_3 < U_4 < U_5$ .

Однако в общем случае определение неравновесной температуры в соответствии с (3.1) не дает гарантии ее положительной определенности (а значит, ее корректности [6]); с этой целью в рациональной термодинамике неравновесную температуру определяют в соответствии с (3.1) через нели-

нейную энтропию [13]  $S^*$ :

$$\frac{1}{T_i^*} = \left( \frac{\partial S^*}{\partial U_i} \right)_z, i = 1, m_U. \quad (3.2)$$

Нелинейную энтропию  $S^*$  мы определим в соответствие с зависимостью:

$$S^* = S^*(S, U), \quad (3.3)$$

где  $U$  - внутренняя энергия системы. Зависимость (3.3) задается графически в виде, показанном на рис. 3.1.

Прежде всего, из рис. 3.1 видно, что при любой внутренней энергии  $U$  нелинейная энтропия  $S^*$  с ростом энтропии  $S$  возрастает. Это значит, что в случае изолированной системы, в которой согласно закону сохранения энергии (первого начала термодинамики) внутренняя энергия  $U$  неизменна, в силу возрастания энтропии  $S$  согласно второму началу термодинамики нелинейная энтропия  $S^*$  возрастает. Из рис. 3.1 видно, что при стремлении энтропии к максимальному значению (при фиксированной внутренней энергии  $U$ ) нелинейная энтропия  $S^*$  стремится к энтропии  $S$ .

Т.к. внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий отдельных подсистем или степеней свободы частиц  $U_i$ , а также энергий взаимодействия подсистем  $\Phi_i$ ,  $i = m_U + 1, m'_U$ , определяемых остальными координатами состояния (а потому не являющихся координатами состояния), [8, 21] то имеем:

$$U = \sum_{i=1}^{m_U} U_i + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \Phi_i. \quad (3.4)$$

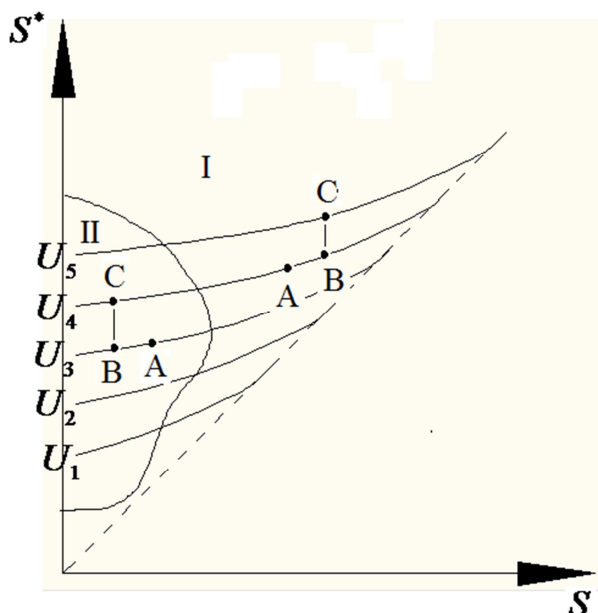
Отсюда, согласно (3.3) и (3.4) имеем:

$$\left( \frac{\partial S^*}{\partial U_i} \right)_z = \left( \frac{\partial S^*}{\partial S} \right)_U \left( \frac{\partial S}{\partial U_i} \right)_z + \left( \frac{\partial S^*}{\partial U} \right)_S. \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.5) видно, что изменение нелинейной энтропии  $S^*$ , обусловленное изменением  $U_i$  при условии постоянства остальных координат состояния, представляет собой сумму двух составляющих: составляющей, обусловленной изменением энтропии  $S$ , вызванным изменением  $U_i$ , (первое слагаемое правой части (3.5)) и составляющей, обусловленной изменением нелинейной энтропии в результате изменения  $U_i$  (второе слагаемое



правой части (3.5)). Графически это показано на рис. 3.2. Из рис. 3.2 видно, что в области I, энтропия  $S^*$  возрастает с ростом любой  $U_i$  в этой области; а в области II необходимо кривые выбирать более пологими, что также обеспечит возрастание нелинейной энтропии  $S^*$  с ростом любого  $U_i$  в этой области.



**Рисунок 3.2.** Изменение нелинейной энтропии  $S^*$  с изменением внутренней энергии  $U_i$ . Составляющей изменения  $S^*$ , обусловленной изменением энтропии  $S$  в результате изменения  $U_i$  соответствует отрезок  $AB$ , а другой составляющей изменения  $S^*$ , обусловленной приращением внутренней энергии  $U$ , равном приращению  $U_i$ , соответствует отрезок  $BC$ . В области I энтропия  $S$  возрастает с ростом  $U_i$ , а в области II — убывает. Область II может быть произвольной, но она лежит левее некоторых значений энтропий, меньших максимальных.

Таким образом, введение нелинейной энтропии  $S^*$  в соответствие с (3.3), графическим изображением которого является рис. 3.1, обеспечивает ее возрастание в изолированной системе и возрастание  $S^*$  с ростом любой внутренней энергии  $U_i$  при постоянных остальных координатах состояния. Таким образом, введенная в соответствие с (3.3) нелинейная энтропия  $S^*$  в рациональной неравновесной термодинамике полностью аналогична энтропии  $S$  в классической неравновесной термодинамике. Это свойство нелинейной энтропии  $S^*$  будет использовано далее в настоящей работе. Ана-

логичная нелинейная энтропия была использована в работе [13]. Нелинейная энтропия вводилась также в работе [58].

Из полученного выше свойства

$$\left(\frac{\partial S^*}{\partial U_i}\right)_z > 0, i = 1, m_U$$

следует согласно (3.2) положительность неравновесной температуры, а значит ее корректность [6]. Из (3.2), а также из вышесказанного видно, что в случае локального термодинамического равновесия неравновесная температура переходит в равновесную. Поэтому, далее звездочки в обозначении нелинейной энтропии и неравновесной температуры будут опускаться.

### 3.1.3. Законы сохранения

В изолированной системе (как и в закрытой и вообще в замкнутой системе) на координаты состояния наложены законы сохранения, например, законы сохранения: энергии, массы, электрического заряда, стехиометрические законы баланса чисел молей химических реагентов в случае протекания химических реакций [15, 23, 56], и.т.д. [4 – 7, 13 – 19, 21, 23, 56]. В математической форме записи закон сохранения энергии в изолированной системе согласно (3.4) примет вид:

$$U = \sum_{i=1}^{m_U} U_i + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \Phi_i(z_1 \dots z_{m_z}) = const. \quad (3.6)$$

Остальные законы сохранения в изолированной системе примут вид [26]:

$$\mathbf{P}_z = \mathbf{P}_z(U_1 \dots U_{m_U}, z_1 \dots z_{m_z}) = const, \quad (3.7)$$

где  $\mathbf{P}_z$  - параметры баланса (например, суммарная масса, суммарный объем, суммарный электрический заряд, параметры баланса химических превращений [15, 23, 56]), а  $m_z$  – число координат состояния системы, изменение которых связано с совершением того или иного вида работы.

Закон сохранения энергии и другие законы сохранения накладываю ограничения в виде алгебраической связи на параметры состояния системы, причем в эти ограничения не входит ограничение наиболее вероятного течения процессов, оно является предметом второго начала термоди-

намики [21]. Поэтому математическая форма записи законов сохранения (3.6) и (3.7) должна допускать приращения координат состояния как в направлении увеличения, так и в направлении уменьшения энтропии. Таковыми являются, например, законы сохранения энергии, массы, электрического заряда, стехиометрические законы баланса чисел молей реагентов [15, 23, 56], такой должна быть математическая форма законов сохранения для координат состояния, характеризующих отклонение распределения от локально-равновесного [21].

Как было отмечено выше, внутренние энергии  $U_1 \dots U_{m_U}$  могут передаваться как путем хаотического взаимодействия микрочастиц, так и путем упорядоченного движения, т.е. путем изменения координат  $z_1 \dots z_{m_z}$  (путем совершения работы). Поэтому, даже в случае постоянства параметров  $z_1 \dots z_{m_z}$  внутренние энергии  $U_1 \dots U_{m_U}$  могут обмениваться значениями путем хаотического взаимодействия друг с другом. Отсюда, ограничения на значения этих энергий дается только уравнением сохранения энергии (3.6), а уравнения (3.7) не накладывают при постоянных  $z_1 \dots z_{m_z}$  дополнительных ограничений на значения  $U_1 \dots U_{m_U}$ . Отсюда, уравнение (3.7) примет вид [22]:

$$\mathbf{P}_z = \mathbf{P}_z(U, z_1 \dots z_{m_z}) = \text{const.} \quad (3.8)$$

Таким образом, уравнения баланса в изолированной системе подразделяются на уравнение баланса внутренней энергии и уравнения баланса координат состояния, изменение которых связано с совершением работы (сюда относятся, например, уравнения баланса массы, электрического заряда, уравнения баланса чисел молей химических реагентов в случае протекания химических реакций [15, 23, 56]) [22].

Выделив среди координат  $z_1 \dots z_{m_z}$  независимые координаты  $z_1 \dots z_{\bar{m}_z}$ , разрешим уравнение (3.8) относительно зависимых координат  $z_{\bar{m}_z+1} \dots z_{m_z}$ , зависящих от координат  $z_1 \dots z_{m_z}$  и параметров баланса  $\mathbf{P}_z$

$$(z_{\bar{m}_z+1} \dots z_{m_z})^T = \mathbf{y}^T(U, \mathbf{P}_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z}); \quad (3.9)$$

согласно (3.6) имеем:

$$U_{m_U} = U - \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \Phi_i(z_1 \dots z_{m_z}) - \sum_{i=1}^{m_U-1} U_i. \quad (3.10)$$

Запись уравнений баланса (3.5), входящих в уравнения потенциально-потокowego метода при разработке методики качественного анализа [61 – 63], в величинах, используемых в современной неравновесной термодинамике, выражается в (3.6), (3.8). Запись уравнений баланса (3.6), входящих в потенциально-потокowe уравнения в случае изолированной системы [16 – 19], – в уравнения (3.9), (3.10).

Уравнения баланса (3.6), (3.8), (3.9) в случае изолированной системы можно записать в приращениях [22]:

$$\sum_{i=1}^{m_U} dU_i = \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j}^\circ dz_j, \quad (3.11)$$

$$\sum_{j=1}^{m_z} \frac{\partial P_z(U, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_j} dz_j = 0, (dz_{\bar{m}_z+1} \dots dz_{m_z})^T = \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \frac{\partial y^T(U, P_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j} dz_j, \quad (3.12)$$

где  $Z_{i,j}^\circ$  определяются как:

$$Z_{i,j}^\circ = -\frac{\partial \Phi_i}{\partial z_j}, j = 1, m_z, i = m_U + 1, m'_U \quad (3.13)$$

и характеризуют работу, совершаемую силами межмолекулярного взаимодействия в результате изменения координат состояния  $z_1 \dots z_{m_z}$ .

В неизолированной системе уравнения баланса (3.11), (3.12) нарушаются. В этом случае приращения координат состояния  $dU_1 \dots dU_{m_U}$ ,  $dz_1 \dots dz_{m_z}$  раскладываем на составляющие  $d^{(i)}U_1 \dots d^{(i)}U_{m_U}$ ,  $d^{(i)}z_1 \dots d^{(i)}z_{m_z}$ , обусловленные процессами, протекающими внутри системы, и составляющие  $d^{(e)}U_1 \dots d^{(e)}U_{m_U}$ ,  $d^{(e)}z_1 \dots d^{(e)}z_{m_z}$ , обусловленные взаимодействием системы с внешним окружением:

$$dU_i = d^{(i)}U_i + d^{(e)}U_i, i = 1, m_U, dz_j = d^{(i)}z_j + d^{(e)}z_j, j = 1, m_z. \quad (3.14)$$

В неизолированной системе уравнения баланса (3.11), (3.12) запишутся для приращений  $d^{(i)}U_1 \dots d^{(i)}U_{m_U}, d^{(i)}z_1 \dots d^{(i)}z_{m_z}$ :

$$\sum_{i=1}^{m_U} d^{(i)}U_i = \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j}^\circ d^{(i)}z_j, \quad (3.15)$$

$$\sum_{j=1}^{m_z} \frac{\partial P_z(U, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_j} d^{(i)} z_j = 0, \quad (3.16)$$

$$(d^{(i)} z_{\bar{m}_z+1} \dots d^{(i)} z_{m_z})^T = \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \frac{\partial y^T(U, P_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j} d^{(i)} z_j. \quad (3.17)$$

Нетрудно видеть из (3.14), что в случае изолированной системы уравнения (3.15) – (3.17) перейдут в уравнения (3.11), (3.12). Согласно (3.14) уравнения (3.15), (3.17) примут вид:

$$dU_{m_U} = \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j}^\circ (dz_j - d^{(e)} z_j) - \sum_{i=1}^{m_U-1} (dU_i - d^{(e)} U_i) + d^{(e)} U_{m_U}, \quad (3.18)$$

$$(dz_{\bar{m}_z+1} \dots dz_{m_z})^T = \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \frac{\partial y^T(U, P_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j} (dz_j - d^{(e)} z_j) + (d^{(e)} z_{\bar{m}_z+1} \dots d^{(e)} z_{m_z})^T. \quad (3.19)$$

Уравнения (3.18), (3.19) являются уравнениями баланса, входящими в потенциально-потокные уравнения (3.13). Учет случайных составляющих внешних потоков проводится аналогично описанному выше; более подробно будет рассмотрено ниже.

### 3.1.4. Потенциалы взаимодействия. Основное уравнение рациональной термодинамики

Как отмечалось выше, внутренняя энергия меняется как в результате совершения работы, так и в результате теплообмена [5, 6, 22]. Поэтому, приращение внутренней энергии  $dU_i$  можно представить в виде двух составляющих [22]: составляющей, обусловленной хаотической передачей энергии  $d_x U_i$ , и составляющей, обусловленной совершением работы  $d_{yn} U_i = -\delta A_i$ , где  $\delta A_i$  - работа, совершенная  $i$ -й системой частиц или  $i$ -ми степенями свободы частиц:

$$dU_i = d_x U_i - \delta A_i, \quad i = 1, m_U. \quad (3.20)$$

Как отмечалось выше, система совершает работу путем изменения координат состояния  $z_j, j = 1, m_z$ . Поэтому, для характеристики совершаемой работы путем изменения каждой координаты  $z_j, j = 1, m_z$  вводятся величины  $Z_{i,j}, j = 1, m_z, i = 1, m_U$ , которые как мы увидим далее, будут называться потенциалами взаимодействия [22]:

$$\delta A_i = \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} dz_j, i = 1, m_U. \quad (3.21)$$

Отсюда, согласно (3.20) и (3.21) имеем:

$$dU_i = d_x U_i - \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} dz_j, i = 1, m_U. \quad (3.22)$$

Следует также отметить, что в  $d_x U_i$ ,  $i = 1, m_U$  входит и некомпенсированная теплота, введенная Клаузиусом, в которую частично или полностью переходит работа [5, 15, 22, 23]. Более подробно о  $d_x U_i$ ,  $i = 1, m_U$  поговорим позже.

Рассмотрим приращение энтропии (нелинейной энтропии (звездочка в обозначении нелинейной энтропии не ставится)):

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \left( \frac{\partial S}{\partial U_i} \right)_z dU_i + \sum_{j=1}^{m_z} \left( \frac{\partial S}{\partial z_j} \right)_U dz_j; \quad (3.23)$$

согласно (3.22) и (3.23) имеем:

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \left( \frac{\partial S}{\partial U_i} \right)_z d_x U_i + \sum_{j=1}^{m_z} \left( \left( \frac{\partial S}{\partial z_j} \right)_U - \sum_{i=1}^{m_U} \left( \frac{\partial S}{\partial U_i} \right)_z Z_{i,j} \right) dz_j. \quad (3.24)$$

Т.к. совершение работы – вид передачи энергии в результате макроскопического, упорядоченного, направленного движения, то в случае  $d_x U_i = 0$ , и изменений  $dz_j$ ,  $j = 1, m_z$  степень неупорядоченности, а значит, энтропия не меняется. А значит, учитывая, что нелинейная энтропия в силу сказанного выше аналогична энтропии, потенциалы взаимодействия  $Z_{i,j}$ ,  $j = 1, m_z$ ,  $i = 1, m_U$  введем, учитывая (3.24), в соответствие с условием [22]:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial z_j} \right)_U = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{Z_{i,j}}{T_i}, j = 1, m_z. \quad (3.25)$$

Аналогично (3.25) вводятся потенциалы взаимодействия (например, давление, химический потенциал) в классической неравновесной термодинамике [5, 15, 23]. Поэтому, в частном случае классической термодинамики введенные потенциалы взаимодействия вырождаются в потенциалы взаимодействия, используемые в классической термодинамике [22].

Согласно (3.2), (3.25) уравнение (3.24) примет вид:

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{d_x U_i}{T_i}. \quad (3.26)$$

Согласно (3.22) уравнение (3.26) примет вид:

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{1}{T_i} (dU_i + \sum_{j=1}^{m_Z} Z_{i,j} dz_j). \quad (3.27)$$

В случае классической неравновесной термодинамики уравнение (3.27) переходит в основное уравнение термодинамики [5, 15, 23]. Поэтому уравнение (3.27) можно отнести к основному уравнению рациональной термодинамики [22]. Уравнение (3.27) аналогично основному уравнению термодинамики в случае классической термодинамики позволяет анализировать равновесие [22].

Рассмотрим равновесное состояние изолированной системы. В случае изолированной системы в равновесном состоянии  $dS = 0$  при условии уравнений баланса [5 – 7, 13 – 15, 21, 22]. Отсюда согласно (3.27), уравнениям баланса (3.11), (3.12) имеем в силу независимости независимых приращений [22]:

$$T_i = T_{m_U}, i = 1, m_U - 1, \quad (3.28)$$

$$\sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,j}^\circ + \sum_{k=\bar{m}_Z+1}^{m_Z} \frac{\partial y^T(U, P_Z, Z_1 \dots Z_{\bar{m}_Z})}{\partial z_j} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,k} + \sum_{i=m_U+1}^{m'_U} Z_{i,k}^\circ \right) = 0, \\ j = 1, \bar{m}_Z. \quad (3.29)$$

Из уравнений (3.28), (3.29) видно, что равновесия в системе наступает тогда и только тогда, когда температуры равны и линейные комбинации потенциалов взаимодействия равны. Отсюда и вытекает физический смысл потенциалов взаимодействия [5, 6, 22] - равновесие в системе наступает тогда и только тогда, когда линейные комбинации одних потенциалов взаимодействия уравнивают другие линейные комбинации потенциалов взаимодействия; в случае нарушения этого условия равновесие в системе отсутствует [5, 6, 22]. Более того, потенциалы взаимодействия характеризуют интенсивность совершения работы. [22]

### 3.1.5. Первое и второе начала термодинамики

Выше мы ввели составляющую  $d_x U_i$  обусловленную хаотическим взаимодействием. По определению теплоты эта составляющая есть коли-

чество теплоты  $\delta Q_i$ , полученное системой  $i$ -х частиц или  $i$ -ми степенями свободы частиц (в эту теплоту может также входить и некомпенсированная теплота [5, 15, 23], более подробно о некомпенсированной теплоте речь пойдет далее):

$$d_x U_i = \delta Q_i, i = 1, m_U. \quad (3.30)$$

Отсюда, согласно (3.22) и (3.30) имеем:

$$\delta Q_i = dU_i + \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} dz_j, i = 1, m_U; \quad (3.31)$$

согласно (3.26) и (3.30) имеем:

$$dS = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\delta Q_i}{T_i}. \quad (3.32)$$

Уравнение (3.31) представляет собой запись первого начала термодинамики для подсистемы или отдельной степени свободы системы частиц [22]. Уравнение (3.32) представляет собой запись второго начала термодинамики (в том числе и с использованием некомпенсированной теплоты [5, 15, 23]); отличие от классической неравновесной термодинамики лишь в том, что в (3.32) используется неравновесная температура [22]. В частном случае выражения (3.31), (3.32) вырождаются в первое и второе начала термодинамики с позиций классической неравновесной термодинамики [22]. Из уравнений (3.31) и (3.32) следует уравнение (3.27), т.е. из первого и второго начал термодинамики вытекает основное уравнение термодинамики.

Введя количество теплоты, полученное системой  $i$ -х частиц или  $i$ -ми степенями свободы частиц извне  $\delta^{(e)} Q_i$ , количество теплоты, полученное системой  $i$ -х частиц или  $i$ -ми степенями свободы частиц в результате протекания процессов внутри системы  $\delta^{(i)} Q_i$  (в эти теплоты и входит некомпенсированная теплота), запишем аналогично (3.31) [22]:

$$\delta^{(e)} Q_i = d^{(e)} U_i + \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} d^{(e)} z_j, \delta^{(i)} Q_i = d^{(i)} U_i + \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} d^{(i)} z_j, i = 1, m_U. \quad (3.33)$$

Из (3.33), (3.14) получим согласно (3.31):

$$\delta Q_i = \delta^{(i)} Q_i + \delta^{(e)} Q_i, i = 1, m_U. \quad (3.34)$$

Уравнения (3.33) представляют собой запись первого начала термодинамики для внешних взаимодействий и внутренних процессов.



Аналогично можно ввести и составляющую приращения энтропии, обусловленную теплотой извне  $d^{(e)}S$ , составляющую, обусловленную процессами внутри системы  $d^{(i)}S$  аналогично (3.23) в соответствии с [22]:

$$d^{(e)}S = \sum_{i=1}^{m_U} \left( \frac{\partial S}{\partial U_i} \right)_Z d^{(e)}U_i + \sum_{j=1}^{m_Z} \left( \frac{\partial S}{\partial Z_j} \right)_U d^{(e)}Z_j, \quad (3.35)$$

$$d^{(i)}S = \sum_{i=1}^{m_U} \left( \frac{\partial S}{\partial U_i} \right)_Z d^{(i)}U_i + \sum_{j=1}^{m_Z} \left( \frac{\partial S}{\partial Z_j} \right)_U d^{(i)}Z_j; \quad (3.36)$$

просуммировав (3.35), (3.36), а также учитывая (3.14), получим:

$$dS = d^{(i)}S + d^{(e)}S. \quad (3.37)$$

Более того, в силу второго начала термодинамики энтропия в изолированной системе возрастает. Отсюда [22]:

$$d^{(i)}S > 0. \quad (3.38)$$

Выражение (3.38) представляет собой запись второго начала термодинамики [22].

Согласно (3.2), (3.25), (3.33), (3.35), (3.36) имеем [22]:

$$d^{(e)}S = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\delta^{(e)}Q_i}{T_i}, \quad d^{(i)}S = \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\delta^{(i)}Q_i}{T_i}. \quad (3.39)$$

В последнее уравнение (3.39) входит также и некомпенсированная теплота [5, 15, 22, 23]. Уравнения (3.38), (3.39) представляют собой запись второго начала термодинамики для внутренних процессов и внешних взаимодействий.

Итак, потенциалы взаимодействия определяют равновесное состояние, а также являются, как видно из (3.31), являются показателем совершаемой работы [22]. Следует отметить, что если температура (в общем случае неравновесная) введена в соответствие с (3.56) корректно, то и потенциалы взаимодействия, вводимые согласно (3.82), вводятся корректно [22]. Т.к. в этом случае в силу корректности (положительности) температуры выполняется постулат Томсона-Планка [5, 6, 14, 21, 22], т.е. теплота без сопутствующих изменений не может переходить в работу, а работа может и стремиться необратимо полностью перейти в теплоту [5, 6, 14, 21, 22]. Именно стремлением работы перейти в теплоту и обуславливает возраста-

ние энтропии [5, 6], а значит протекание неравновесных процессов.

### 3.1.6. Понятия некомпенсированной теплоты и перенесенных теплот

Рассмотрим теперь понятие некомпенсированной теплоты. Учитывая (3.15), просуммировав (3.33) для всех  $i$ -х частиц или  $i$ -х степеней свободы частиц, получим:

$$\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)} Q_i = \sum_{j=1}^{m_Z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} Z_{i,j}^\circ \right) d^{(i)} z_j. \quad (3.40)$$

Полученное уравнение (3.40) позволяет определить суммарную теплоту, полученную всеми  $i$ -ми частицами или  $i$ -ми степенями свободы частиц.

Рассмотрим сначала случай равных температур систем  $i$ -х частиц или систем  $i$ -х степеней свободы частиц. В этом случае в силу (3.39), учитывая что

$$T_i = T, i = 1, m_U,$$

имеем:

$$d^{(i)} S = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)} Q_i; \quad (3.41)$$

отсюда, согласно (3.38) имеем:

$$\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)} Q_i > 0. \quad (3.42)$$

Выражение (3.42) является следствием второго начала термодинамики. Из этого выражения, а также из (3.40) видно, что в результате протекания неравновесных процессов работа переходит в теплоту, которая не может быть отрицательной в силу второго начала термодинамики. Таким образом, в случае равных температур в системе неравновесные процессы могут протекать только в направлении перехода работы в теплоту, но не наоборот [5, 23]. Поэтому теплота  $\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)} Q_i$ , в которую переходит работа, совершаемая внутри системы в результате протекания в ней необратимых процессов, носит название некомпенсированной теплоты [5, 23].

Рассмотрим теперь случай разных температур реагентов. В этом случае, как и видно из (3.39), теплота может переходить в работу (не в ущерб возрастанию энтропии). В этом случае некомпенсированная теплота

$\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)} Q_i$  может быть и отрицательной.

В результате протекания неравновесных процессов в системе (как в случае равных температур, так и в случае разных температур) существует доля  $\beta_i$  некомпенсированной теплоты, полученной каждой  $i$ -й частицей или  $i$ -х степенью свободы частиц. Разложив теплоты  $\delta^{(i)} Q_i$  на составляющие  $\delta^{(\text{пер})} Q_{ij}$ , перенесенные от других частиц или степеней свободы частиц, и составляющие выделившихся теплот  $\delta^{(\text{выд})} Q_i$ , в соответствие с:

$$\delta^{(i)} Q_i = -\sum_{j=1}^{i-1} \delta^{(\text{пер})} Q_{ji} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} + \delta^{(\text{выд})} Q_i, i = 1, m_U, \quad (3.43)$$

определим  $\beta_i$

$$\beta_i = \frac{\delta^{(\text{выд})} Q_i}{\sum_{l=1}^{m_U} \delta^{(\text{выд})} Q_l}, i = 1, m_U. \quad (3.44)$$

Согласно (3.43) имеем:

$$\sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(i)} Q_i = \sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(\text{выд})} Q_i. \quad (3.45)$$

Отсюда согласно (3.40), (3.44), (3.45) уравнение (3.43) примет вид:

$$\begin{aligned} \delta^{(i)} Q_i = & -\sum_{j=1}^{i-1} \delta^{(\text{пер})} Q_{ji} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} + \\ & + \beta_i \sum_{j=1}^{m_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) d^{(i)} z_j, i = 1, m_U. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Согласно (3.39), (3.46) имеем:

$$\begin{aligned} d^{(i)} S = & \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_i}{T_i} \right) \sum_{j=1}^{m_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) d^{(i)} z_j + \\ & + \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right) \delta^{(\text{пер})} Q_{ij}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Из уравнения (3.47) видно, что в силу возрастания энтропии в результате протекания процессов внутри системы переход некомпенсированной теплоты в работу возможно только в результате перетекания теплоты от горячего к холодному (постулат Томсона-Планка [5, 21]). И наоборот, переход теплоты от холодных температур к горячим возможно только в результате перехода работы в теплоту компенсации, т.е. совершения работы внутри системы (безэнтропийный постулат Клаузиуса [5, 21]).

Следует отметить, что выполнение постулатов Томсона-Планка и Клаузиуса возможно только благодаря корректному введению неравновес-

ной температуры (ее положительности в любом состоянии) [6]. В работе [14] также рассматриваются системы с отрицательными температурами. Такими системами являются системы ядерных спинов во внешнем магнитном поле [14]. Отрицательные температуры в работе [14] были введены, исходя из статистического распределения энергий системы по микросостояниям. В эти энергии входят также энергии частиц во внешнем магнитном поле. Температура системы определялась согласно (3.2), причем, величины, характеризующие положения магнитных моментов ядерных спинов, не фиксировались [6, 14]. Такое определение температуры некорректно [6], и «нарушения» постулатов Томсона-планка и Клаузиуса в таких системах объясняются лишь тем, что «количества теплоты» связаны и с передачей магнитной энергии (составляющей переданной энергии является переданная энергия магнитного поля), а такая передача является работой [5, 6]. А ограничений на переход работы из одного вида в другой (по крайней мере в идеальной системе) второе начало термодинамики не накладывает [5, 6]. Аналогичное касается и отрицательных неравновесных температур [5, 6, 14]. Таким образом, корректность введения температуры имеет важное значение для понимания начал термодинамики [6].

### **3.1.7. Замена координат состояния и уравнения баланса**

Выше мы рассмотрели законы сохранения. Показали, что в силу возможности передачи внутренней энергии как путем совершения работы, так и в результате теплообмена, в уравнения баланса для координат состояния, не являющихся внутренними энергиями, отдельные внутренние энергии не входят. Т.е. уравнения баланса энергии записывается отдельно, а уравнения баланса для остальных координат состояния записывается отдельно. Рассмотрим теперь замену переменных для координат состояния. Как отмечалось выше, координатами состояния являются внутренние энергии отдельных подсистем частиц или степеней свободы подсистем частиц, а также координаты состояния, изменение которых связано с совершением работы. Начнем рассмотрение с последних.

Будем заменять приращения  $d^{(i)}z_1 \dots d^{(i)}z_{m_z}$  на приращения  $\delta\Delta z_1 \dots \delta\Delta z_{m_z^*}$  (координаты процессов). Приращения  $\delta\Delta z_1 \dots \delta\Delta z_{m_z^*}$  являются координатами процессов (например, мера химической реакции, число молей продиффундированного реагента, и т.д.). В общем случае  $m_z^* \geq m_z$ , т.к. число процессов в системе не может быть меньше числа степеней свободы в системе.

Аналогично (3.34) получим:

$$\begin{pmatrix} d^{(i)}z_1 \\ \vdots \\ d^{(i)}z_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta\Delta z_{m_z^*} \end{pmatrix}. \quad (3.48)$$

Матрица в (3.48) получается из соответствующих законов сохранения. Отсюда, согласно (3.14), (3.19) имеем:

$$\begin{pmatrix} d^{(i)}z_{m_z+1} \\ \vdots \\ d^{(i)}z_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_{m_z+1}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_1} & \dots & \frac{\partial y_{m_z+1}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_{m_z}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial y_{m_z}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_1} & \dots & \frac{\partial y_{m_z}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_{m_z}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta\Delta z_{m_z^*} \end{pmatrix};$$

отсюда, введя матрицу

$$\begin{pmatrix} \frac{dz_{m_z+1}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z+1}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_{m_z+1}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_1} & \dots & \frac{\partial y_{m_z+1}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_{m_z}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial y_{m_z}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_1} & \dots & \frac{\partial y_{m_z}(U, P_z, z_1 \dots z_{m_z})}{\partial z_{m_z}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix},$$

получим:

$$\begin{pmatrix} d^{(i)}z_{m_z+1} \\ \vdots \\ d^{(i)}z_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dz_{m_z+1}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z+1}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta\Delta z_{m_z^*} \end{pmatrix}. \quad (3.49)$$

Из (3.14) видно, что уравнения (3.48), (3.49) аналогичны уравнениям баланса, входящим в потенциально-потокосые уравнения (3.38). Согласно (3.14), (3.48), (3.49) имеем:

$$\begin{pmatrix} dz_1 \\ \vdots \\ dz_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta\Delta z_{m_z^*} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d^{(e)}z_1 \\ \vdots \\ d^{(e)}z_{m_z} \end{pmatrix}. \quad (3.50)$$

Уравнение (3.50) является уравнением баланса. Матрица, входящая в это уравнение, получается из соответствующих законов сохранения.

Рассмотрим теперь внутренние энергии. Согласно (3.31), (3.34) имеем:

$$dU_i = \delta^{(i)} Q_i + \delta^{(e)} Q_i - \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} dz_j, i = 1, m_U. \quad (3.51)$$

Используя (3.51), а также (3.14), (3.46), (3.50), получим приращения  $dU_1 \dots dU_{m_U}$ :

$$\begin{aligned} dU_i = & - \sum_{j=1}^{i-1} \delta^{(\text{пер})} Q_{ji} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} + \\ & + \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \sum_{j=1}^{m_z} \left( -Z_{i,j} + \beta_i \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \beta_i \sum_{l=1+m_U}^{m_U'} Z_{l,j}^\circ \right) \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \right) \delta \Delta z_k + \\ & + \delta^{(e)} Q_i - \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} d^{(e)} z_j, i = 1, m_U. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Уравнения (3.50) и (3.51) аналогичны соответствующим уравнениям баланса, входящим в потенциально-потокковые уравнения (3.38). Уравнения (3.49) и (3.52) аналогичны уравнениям замены координат (3.34).

### 3.1.8. Инергия (свободная энергия)

Из постулата Томсона-Планка второго начала термодинамики следует невозможность полного преобразования теплоты в работу [5, 6, 21]. Система может совершать положительную работу за счет своей внутренней энергии, внутренняя энергия может подпитываться за счет притока теплоты. Но преобразование теплоты в работу возможно только при одновременных других изменениях. Отсюда следует, что не вся внутренняя энергия системы может быть полностью преобразована в работу [5, 6]. Отсюда следует проблема отыскания такой составляющей внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу [5, 6].

В соответствие со вторым началом термодинамики протекание неравновесных процессов в изолированной системе сопровождается увеличением ее энтропии. Увеличение энтропии изолированной системы отражает в то же время потерю ее энергией работоспособности. Выражение, связывающее потерю работоспособности с увеличением энтропии изолированной системы, может быть записано на основе следующих рассужде-

ний. В неравновесных процессах работа самопроизвольно превращается в теплоту, которая также самопроизвольно переходит от горячих тел к холодным. Таким образом, в изолированной системе теплота, в которую превратилась работа вследствие неравновесности процессов, окажется в конце концов воспринятой телом, имеющим наименьшую температуру. При этом изменение энтропии этого тела, вызванное только неравновесностью процессов, будет, очевидно, равно изменению энтропии изолированной системы. А если между холодным и горячим телом системы поставить машину Карно, что она часть этой переданной теплоты переведет в работу. Таким образом, обесцененная энергия прямо пропорциональна увеличению энтропии. [5]

Отсюда следует, что в качестве функции работоспособности изолированной системы следует ввести величину [6, 22]:

$$F = U - T_{\text{равн}} S, \quad (3.53)$$

где  $T_{\text{равн}}$  - температура системы в равновесном состоянии (если равновесных состояний при заданных параметрах баланса системы несколько, то берется наименьшая температура при заданных параметрах баланса), называемую инергией (свободной энергией) [5, 6]. В силу возрастания энтропии изолированной системы функция инергии изолированной системы в силу положительности абсолютной температуры в равновесии убывает. Покажем, как функция инергии связана с работой.

Согласно (3.53) имеем:

$$dF = dU - T_{\text{равн}} dS; \quad (3.54)$$

отсюда, согласно (3.4), (3.13), (3.31), (3.32), (3.53) имеем:

$$dF = \sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T_{\text{равн}}}{T_i}\right) \delta Q_i - \sum_{j=1}^{m_Z} \left(\sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} Z_{i,j}^\circ\right) dz_j. \quad (3.55)$$

Из уравнения (3.55) видно, что убыль инергии равна сумме работ, совершенных внутри системы, определяемых как  $\sum_{j=1}^{m_Z} \left(\sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} Z_{i,j}^\circ\right) dz_j$ , а также сумме работ циклов Карно, температура холодильника которого равна  $T_{\text{равн}}$ , а температура нагревате-

ля -  $T_i$ , определяемых как  $\sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T_{\text{равн}}}{T_i}\right) \delta Q_i$  [5, 6, 21, 22]. Отсюда видно, что инергия (свободная энергия) является теоретически максимальной работой, которую можно извлечь из системы [5].

Приращение инергии  $dF$  можно разложить на внешнюю составляющую  $d^{(e)}F$ , обусловленную взаимодействием системы с внешними системами, а также  $d^{(i)}F$ , обусловленную процессами внутри системы, определяемых согласно:

$$d^{(e)}F = dU - T_{\text{равн}} d^{(e)}S, \quad d^{(i)}F = -T_{\text{равн}} d^{(i)}S; \quad (3.56)$$

отсюда согласно (3.37), (3.56) получим:

$$dF = d^{(i)}F + d^{(e)}F. \quad (3.57)$$

Согласно (3.4), (3.13), (3.33), (3.39) имеем:

$$d^{(e)}F = \sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T_{\text{равн}}}{T_i}\right) \delta^{(e)}Q_i - \sum_{j=1}^{m_Z} \left(\sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} Z_{i,j}^\circ\right) d^{(e)}z_j. \quad (3.58)$$

Согласно (3.38), (3.56) имеем:

$$d^{(i)}F < 0. \quad (3.59)$$

Уравнение (3.58) дает возможность провести эксергетический анализ [5]. Оно равняется взятой с противоположным знаком работе, совершенной системой, плюс работе, которую совершают над машинами Карно, работающими между температурой  $T_i$  и температурой  $T_{\text{равн}}$ . Таким образом, имея (3.59), можно определить работу, которую совершает система.

Уравнение (3.58), (3.59) является также отражением второго начала термодинамики.

### 3.1.9. Термодинамические силы

Рассмотрим теперь более подробно составляющую приращения внутренней энергии, обусловленную протеканием неравновесных процессов внутри системы. Согласно (3.47), (3.56) имеем:

$$\begin{aligned} d^{(i)}F = & - \left(\sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_i T_{\text{равн}}}{T_i}\right) \sum_{j=1}^{m_Z} \left(\sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ\right) d^{(i)}z_j - \\ & - \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left(\frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_j}\right) \delta^{(\text{пер})} Q_{ij}. \end{aligned} \quad (3.60)$$



Согласно (3.17) уравнение (3.60) примет вид:

$$d^{(i)}F = - \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_i T_{\text{равн}}}{T_i} \right) \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \sum_{j=1}^{m_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m_U'} Z_{l,j}^\circ \right) \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \right) \delta \Delta z_k - \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left( \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_j} \right) \delta^{(\text{пер})} Q_{ij}. \quad (3.61)$$

Согласно (3.33), (3.39), (3.56) имеем:

$$d^{(i)}F = - \sum_{i=1}^{m_U} \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} \left( d^{(i)}U_i + \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} d^{(i)}Z_j \right);$$

отсюда, согласно (3.14), (3.18), (3.19) имеем:

$$\begin{aligned} d^{(i)}F = & - \sum_{i=1}^{m_U-1} \left( \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} \right) d^{(i)}U_i - \\ & - \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m_U'} \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} Z_{i,j}^\circ \right) d^{(i)}Z_j - \\ & - \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{k=\bar{m}_z+1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} Z_{i,k} + \sum_{i=1+m_U}^{m_U'} \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} Z_{i,k}^\circ \right) \frac{\partial y_k(U, \vec{P}_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j} \right) d^{(i)}Z_j. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Для изолированной системы уравнения (3.61) и (3.62) примут вид:

$$\begin{aligned} dF = & - \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_i T_{\text{равн}}}{T_i} \right) \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \sum_{j=1}^{m_z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m_U'} Z_{l,j}^\circ \right) \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \right) \delta \Delta z_k - \\ & - \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left( \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_j} \right) \delta^{(\text{пер})} Q_{ij}; \\ dF = & - \sum_{i=1}^{m_U-1} \left( \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} \right) dU_i - \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m_U'} \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} Z_{i,j}^\circ \right) dz_j - \\ & - \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{k=\bar{m}_z+1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} Z_{i,k} + \sum_{i=1+m_U}^{m_U'} \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} Z_{i,k}^\circ \right) \frac{\partial y_k(U, \vec{P}_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j} \right) dz_j. \end{aligned}$$

Отсюда, термодинамические силы  $X_{U_1} \dots X_{U_{m_U-1}}$  и  $X_{Z_1} \dots X_{Z_{\bar{m}_z}}$  для координат состояния  $U_1 \dots U_{m_U-1}$ ,  $Z_1 \dots Z_{\bar{m}_z}$  соответственно:

$$X_{U_i} = \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}}, i = 1, m_U - 1, \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned} X_{Z_j} = & \sum_{i=1}^{m_U} \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m_U'} \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} Z_{i,j}^\circ + \\ & + \sum_{k=\bar{m}_z+1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} Z_{i,k} + \sum_{i=1+m_U}^{m_U'} \frac{T_{\text{равн}}}{T_{m_U}} Z_{i,k}^\circ \right) \frac{\partial y_k(U, \vec{P}_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j}, j = 1, \bar{m}_z; \end{aligned} \quad (3.64)$$

термодинамические силы для координат процессов  $\delta^{(\text{пер})} Q_{1,2} \dots \delta^{(\text{пер})} Q_{1,m_U}$ ,  $\delta^{(\text{пер})} Q_{2,3} \dots \delta^{(\text{пер})} Q_{2,m_U}$ ,  $\dots \delta^{(\text{пер})} Q_{m_U-1,m_U}$ ,  $\delta \Delta z_1 \dots \delta \Delta z_{m_z^*}$ ,  $\Delta X_{Q_{1,2}} \dots \Delta X_{Q_{1,m_U}}$ ,  $\Delta X_{Q_{2,3}} \dots \Delta X_{Q_{2,m_U}}$ ,  $\dots \Delta X_{Q_{m_U-1,m_U}}$  и  $\Delta X_{\Delta z_1} \dots \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}}$  соответственно:

$$\Delta X_{Q_{i,j}} = \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_j}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, \quad (3.65)$$

$$\Delta X_{\Delta z_k} = \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_i T_{\text{равн}}}{T_i} \right) \sum_{j=1}^{m_Z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k}, k = 1, m_Z^*. \quad (3.66)$$

Итак, мы получили выражения (3.63) – (3.66) для термодинамических сил, определяемых как частные производные свободной энергии (инергии). Как нетрудно видеть из этих выражений, термодинамические силы определяются через потенциалы взаимодействия, которые можно снять опытным путем. Более того, сравнив выражения (3.63) и (3.64) с (3.28) и (3.29) соответственно, увидим, что условия (3.28) и (3.29) эквивалентны равенству нулю соответствующих термодинамических сил, т.е. состоянию равновесия. Эта связь термодинамических сил с потенциалами взаимодействия отражает физическую сущность термодинамических сил и потенциалов взаимодействия.

Согласно (3.63), (3.64) уравнение (3.62) примет вид:

$$d^{(i)}F = - \sum_{i=1}^{m_U-1} X_{U_i} d^{(i)}U_i - \sum_{j=1}^{\bar{m}_Z} X_{Z_j} d^{(i)}Z_j. \quad (3.67)$$

Согласно (3.65), (3.66) уравнение (3.61) примет вид:

$$d^{(i)}F = - \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta X_{Q_{ij}} \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} - \sum_{k=1}^{m_Z^*} \Delta X_{\Delta z_k} \delta \Delta z_k. \quad (3.68)$$

Из уравнений (3.67) и (3.68) видно, что работа термодинамических сил равна части теоретически возможной работы, которую можно извлечь из системы. Оставшаяся часть последней равна, как видно из (3.57) и (3.58), работе, отданной системой внешним системам (сюда входит и работа цикла Карно) минус работа, полученная системой от других систем (сюда входит и работа цикла Карно). Таким образом, термодинамические силы дают также возможность анализировать энергетические потери в исследуемых системах.

Используя (3.14), (3.33), (3.48), (3.52), (3.67), (3.68), а также введя величины увлеченных внутренних энергий  $\Delta \tilde{U}_k^\circ$ :

$$\Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ = \sum_{j=1}^{m_Z} \left( -Z_{i,j} + \beta_i \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \beta_i \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k}, k = 1, m_Z^*,$$

$$i = 1, m_U - 1, \quad (3.69)$$

получим:

$$\begin{aligned}
& \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \Delta X_{\Delta z_k} - \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} X_{z_j} - \sum_{i=1}^{m_U-1} \Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ X_{U_i} \right) \delta \Delta z_k + \\
& + \sum_{i=1}^{m_U-2} \sum_{j=i+1}^{m_U-1} \left( \Delta X_{Q_{i,j}} - X_{U_i} + X_{U_j} \right) \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} + \\
& + \sum_{i=1}^{m_U-1} \left( \Delta X_{Q_{i,m_U}} - X_{U_i} \right) \delta^{(\text{пер})} Q_{i,m_U} = 0;
\end{aligned}$$

отсюда имеем окончательно:

$$\begin{aligned}
\Delta X_{Q_{i,j}} &= X_{U_i} - X_{U_j}, j = i + 1, m_U - 1, i = 1, m_U - 2, \\
\Delta X_{Q_{i,m_U}} &= X_{U_i}, i = 1, m_U - 1,
\end{aligned} \tag{3.70}$$

$$\Delta X_{\Delta z_k} = \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} X_{z_j} + \sum_{i=1}^{m_U-1} \Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ X_{U_i}, k = 1, m_z^*. \tag{3.71}$$

Уравнения (3.70), (3.71) аналогичны соответствующим уравнениям (3.36).

Итак, мы определили термодинамические силы, являющиеся причиной протекания необратимых процессов, а также дающие возможность анализировать энергетические затраты на протекание неравновесных процессов.

### 3.1.10. Третье начало термодинамики

Как отмечалось выше, третье начало термодинамики накладывает ограничение на поведение систем в области низких температур или внутренних энергий, близких к энергетическому минимуму. В соответствие с третьим началом термодинамики при внутренней энергии, стремящейся к минимуму (с позиций квантовой механики) энтропия стремится к нулю. Как видно из (3.54) свободная энергия при внутренней энергии, стремящейся к нулю, стремится к внутренней энергии (т.к. в этом случае энтропия стремится к нулю). Таким образом, при низких температур большая часть внутренней энергии может быть преобразована в работу.

Возникает вопрос, а ведь мы используем нелинейную энтропию, которая лишь в околоравновесном состоянии вырождается в линейную энтропию. Однако следует отметить, что в состояниях, где внутренняя энергия близка к минимуму, число микросостояний очень мало (а в состоянии, где внутренняя энергия принимает минимум (квантовый), число микросостояний вообще равно одному [8]). Поэтому, при стремлении к абсолют-

ному нулю система стремится в равновесие, а потому нелинейная энтропия к линейной и к нулю.

### 3.1.11. Кинетическая матрица. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики

Итак, мы определили термодинамические силы, движущие неравновесные процессы. Но как отмечалось выше и в [25, 26, 33, 64] помимо термодинамических сил особенности протекания неравновесных процессов определяют также и кинетические свойства системы. «Шкалой» кинетических свойств является матрица восприимчивостей (кинетическая матрица), которая в общем случае нелинейной системы определяется состоянием системы. С использованием кинетической матрицы выше и в [16 – 19] были предложены потенциально-потокосые уравнения.

В соответствие с описанным выше потенциально-потокосым методом для координат состояния  $U_1 \dots U_{m_U-1}$  и  $z_1 \dots z_{\bar{m}_z}$  и соответствующих термодинамических сил  $X_{U_1} \dots X_{U_{m_U-1}}$  и  $X_{z_1} \dots X_{z_{\bar{m}_z}}$  потенциально-потокосые уравнения запишутся в виде:

$$\begin{pmatrix} \frac{dU_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dU_{m_U-1}}{dt} \\ \frac{dz_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dz_{\bar{m}_z}}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{d^{(e)}U_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d^{(e)}U_{m_U-1}}{dt} \\ \frac{d^{(e)}z_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d^{(e)}z_{\bar{m}_z}}{dt} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A_{U_1,U_1} & \dots & A_{U_1,U_{m_U-1}} & A_{U_1,z_1} & \dots & A_{U_1,z_{\bar{m}_z}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{U_{m_U-1},U_1} & \dots & A_{U_{m_U-1},U_{m_U-1}} & A_{U_{m_U-1},z_1} & \dots & A_{U_{m_U-1},z_{\bar{m}_z}} \\ A_{z_1,U_1} & \dots & A_{z_1,U_{m_U-1}} & A_{z_1,z_1} & \dots & A_{z_1,z_{\bar{m}_z}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{z_{\bar{m}_z},U_1} & \dots & A_{z_{\bar{m}_z},U_{m_U-1}} & A_{z_{\bar{m}_z},z_1} & \dots & A_{z_{\bar{m}_z},z_{\bar{m}_z}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{U_1} \\ \vdots \\ X_{U_{m_U-1}} \\ X_{z_1} \\ \vdots \\ X_{z_{\bar{m}_z}} \end{pmatrix} \quad ; (3.72)$$

для координат состояния  $\delta^{(\text{пер})}Q_{1,2} \dots \delta^{(\text{пер})}Q_{1,m_U}$ ,  $\delta^{(\text{пер})}Q_{2,3} \dots \delta^{(\text{пер})}Q_{2,m_U}$ ,  
 $\dots \delta^{(\text{пер})}Q_{m_U-1,m_U}, \delta\Delta z_1 \dots \delta\Delta z_{m_z^*}$  и соответствующих термодинамических

сил  $\Delta X_{Q_{1,2}} \dots \Delta X_{Q_{1,m_U}}$ ,  $\Delta X_{Q_{2,3}} \dots \Delta X_{Q_{2,m_U}}$ , ...  $\Delta X_{Q_{m_U-1,m_U}}$  и  $\Delta X_{\Delta z_1} \dots \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}}$  потенциально-потокосые уравнения запишутся в виде:

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta^{(\text{пер})} Q_{i,i+1}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta^{(\text{пер})} Q_{i,m_U}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,i+1} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,m_U} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} \end{pmatrix} + \\ + \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,i+1} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,m_U} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix}, i = 1, m_U - 1, \quad (3.73)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta z_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta \Delta z_{m_z^*}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{\Delta z_1} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{z_{m_z^*}} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} \end{pmatrix} + \\ + \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{\Delta z_1} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{z_{m_z^*}} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix}. \quad (3.74)$$

Система потенциально-потокосых уравнений (3.72), система уравнений баланса (3.18), (3.19), система уравнений для термодинамических сил (3.63), (3.64) аналогичны системе потенциально-потокосых уравнений (3.13). Система потенциально-потокосых уравнений (3.73), (3.74), система уравнений баланса (3.50), (3.52), система уравнений для термодинамических сил (3.65), (3.66) аналогичны системе потенциально-потокосых уравнений (3.38).

Подставив (3.70), (3.71) в (3.73), (3.74) соответственно, и полученные уравнения в (3.50) и (3.52) соответственно, и, выполнив преобразование матриц восприимчивостей (3.72) и (3.73), (3.74) в соответствие с (3.37), получим систему потенциально-потокосых уравнений (3.72). Системы потенциально-потокосых уравнений (3.73), (3.74) более удобны для практического применения, чем система (3.72). Поэтому на практике в том числе и для моделирования динамики протекания неравновесных процессов будет использоваться система (3.73), (3.74), от которой для анализа коррект-

ности приближенного решения будем переходить к (3.72). В дальнейших рассуждениях будут использоваться системы (3.73) и (3.74).

Рассмотрим связь между кинетической матрицей, входящей в уравнение (3.72) и кинетическими матрицами, входящими в уравнения (3.73) и (3.74). Согласно (3.52) и (3.69) имеем для изолированной системы:

$$dU_i = -\sum_{v=1}^{i-1} \delta^{(\text{неп})} Q_{vi} + \sum_{v=i+1}^{m_U} \delta^{(\text{неп})} Q_{iv} + \sum_{k=1}^{m_z^*} \Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ \delta \Delta z_k, i = 1, m_U - 1; \quad (3.75)$$

согласно (3.50) для изолированной системы имеем:

$$dz_j = \sum_{k=1}^{m_z^*} \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \delta \Delta z_k, j = 1, \bar{m}_z. \quad (3.76)$$

Согласно (3.73) и (3.74) имеем для изолированной системы:

$$\frac{\delta^{(\text{неп})} Q_{i,v}}{dt} = \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{p=l+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{Qi,v} \Delta X_{Ql,p} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z q}^{Qi,v} \Delta X_{\Delta z q}, v = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1,$$

$$\frac{\delta \Delta z_k}{dt} = \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{p=l+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{\Delta z k} \Delta X_{Ql,p} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z k} \Delta X_{\Delta z q}, k = 1, m_z^*;$$

отсюда, согласно (3.70) и (3.71) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\delta^{(\text{неп})} Q_{i,v}}{dt} &= \sum_{l=1}^{m_U-1} \left( \sum_{p=l+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{Qi,v} - \sum_{p=1}^{l-1} \Delta A_{Qp,l}^{Qi,v} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z q}^{Qi,v} \Delta \tilde{U}_{l,q}^\circ \right) X_{U_l} + \\ &+ \sum_{r=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z q}^{Qi,v} \frac{dz_r}{\delta \Delta z_q} \right) X_{z_r}, v = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta z_k}{dt} &= \sum_{l=1}^{m_U-1} \left( \sum_{p=l+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{\Delta z k} - \sum_{p=1}^{l-1} \Delta A_{Qp,l}^{\Delta z k} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z k} \Delta \tilde{U}_{l,q}^\circ \right) X_{U_l} + \\ &+ \sum_{r=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z k} \frac{dz_r}{\delta \Delta z_q} \right) X_{z_r}, k = 1, m_z^*; \end{aligned}$$

отсюда, согласно (3.75) и (3.76) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{dU_i}{dt} &= \sum_{l=1}^{m_U-1} \left( -\sum_{p=l+1}^{m_U} \sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{Ql,p}^{Qi,v} + \sum_{p=1}^{l-1} \sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{Qp,l}^{Qi,v} - \sum_{q=1}^{m_z^*} \sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{\Delta z q}^{Qi,v} \Delta \tilde{U}_{l,q}^\circ \right) X_{U_l} + \\ &+ \sum_{l=1}^{m_U-1} \left( \sum_{p=l+1}^{m_U} \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{Qi,v} - \sum_{p=1}^{l-1} \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{Qp,l}^{Qi,v} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{\Delta z q}^{Qi,v} \Delta \tilde{U}_{l,q}^\circ \right) X_{U_l} + \\ &+ \sum_{r=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{q=1}^{m_z^*} \left( -\sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{\Delta z q}^{Qi,v} + \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{\Delta z q}^{Qi,v} + \sum_{k=1}^{m_z^*} \Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ \Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z k} \right) \frac{dz_r}{\delta \Delta z_q} \right) X_{z_r} + \\ &+ \sum_{l=1}^{m_U-1} \left( \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \sum_{p=l+1}^{m_U} \Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ \Delta A_{Ql,p}^{\Delta z k} - \sum_{p=1}^{l-1} \Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ \Delta A_{Qp,l}^{\Delta z k} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta \tilde{U}_{i,k}^\circ \Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z k} \Delta \tilde{U}_{l,q}^\circ \right) \right) X_{U_l}, \\ &i = 1, m_U - 1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dz_j}{dt} &= \sum_{l=1}^{m_U-1} \left( \sum_{k=1}^{m_z^*} \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \left( \sum_{p=l+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{\Delta z k} - \sum_{p=1}^{l-1} \Delta A_{Qp,l}^{\Delta z k} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z k} \Delta \tilde{U}_{l,q}^\circ \right) \right) X_{U_l} + \\ &+ \sum_{r=1}^{\bar{m}_z} \left( \sum_{q=1}^{m_z^*} \sum_{k=1}^{m_z^*} \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z k} \frac{dz_r}{\delta \Delta z_q} \right) X_{z_r}, j = 1, \bar{m}_z; \end{aligned}$$

отсюда, согласно (3.72) имеем:

$$\begin{aligned}
A_{U_i, U_l} = & \sum_{p=1}^{l-1} \sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{Qp,l}^{Qi,v} - \sum_{p=l+1}^{m_U} \sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{Ql,p}^{Qi,v} - \sum_{p=1}^{l-1} \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{Qp,l}^{Qi,v} + \\
& + \sum_{k=1}^{m_z^*} \Delta \tilde{U}_{l,k}^{\circ} \left( \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{\Delta z_k}^{Qi,v} - \sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{\Delta z_k}^{Qi,v} \right) + \\
& + \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \sum_{v=l+1}^{m_U} \Delta \tilde{U}_{i,k}^{\circ} \Delta A_{Ql,v}^{\Delta z_k} - \sum_{v=1}^{l-1} \Delta \tilde{U}_{i,k}^{\circ} \Delta A_{Qv,l}^{\Delta z_k} \right) + \\
& + \sum_{p=l+1}^{m_U} \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{Qi,v} + \sum_{k=1}^{m_z^*} \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta \tilde{U}_{i,k}^{\circ} \Delta A_{\Delta z_q}^{\Delta z_k} \Delta \tilde{U}_{l,q}^{\circ}, \quad i = 1, m_U - 1, l = 1, m_U - 1;
\end{aligned} \tag{3.77}$$

$$\begin{aligned}
A_{U_i, z_r} = & \sum_{q=1}^{m_z^*} \left( - \sum_{v=1}^{i-1} \Delta A_{\Delta z_q}^{Qi,v} + \sum_{v=i+1}^{m_U} \Delta A_{\Delta z_q}^{Qi,v} + \sum_{k=1}^{m_z^*} \Delta \tilde{U}_{i,k}^{\circ} \Delta A_{\Delta z_q}^{\Delta z_k} \right) \frac{dz_r}{\delta \Delta z_q}, \\
& r = 1, \bar{m}_z, \quad i = 1, m_U - 1, \tag{3.78}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_{z_j, U_l} = & \sum_{k=1}^{m_z^*} \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \left( \sum_{p=l+1}^{m_U} \Delta A_{Ql,p}^{\Delta z_k} - \sum_{p=1}^{l-1} \Delta A_{Qp,l}^{\Delta z_k} + \sum_{q=1}^{m_z^*} \Delta A_{\Delta z_q}^{\Delta z_k} \Delta \tilde{U}_{l,q}^{\circ} \right), \\
& j = 1, \bar{m}_z, \quad l = 1, m_U - 1, \tag{3.79}
\end{aligned}$$

$$A_{z_j, z_k} = \sum_{q=1}^{m_z^*} \sum_{k=1}^{m_z^*} \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \Delta A_{\Delta z_q}^{\Delta z_k} \frac{dz_r}{\delta \Delta z_q}, \quad j = 1, \bar{m}_z, \quad r = 1, \bar{m}_z. \tag{3.80}$$

Полученная система уравнений (3.77) – (3.80), аналогичная уравнению (1.41), дает возможность перейти от кинетической матрицы, используемой в (3.72) к кинетической матрице, используемой в (3.73) и (3.74). Это важно для проверки корректности приближенного решения [149, 150].

Матрицы восприимчивостей систем потенциально-потокowych уравнений (3.72) – (3.74), как было отмечено выше и в [25, 26, 33, 64], определяются кинетическими свойствами системы. Наличие кинетических свойств системы не вытекает из известных нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики. Поэтому, наличие кинетических свойств следует отнести к кинетической теореме неравновесной термодинамики. Матрицы восприимчивостей в (3.72) – (3.74) определяются кинетическими свойствами системы. Именно они определяют особенности протекания неравновесных процессов, движимых термодинамическими силами [16 – 19, 25, 26, 50, 33, 61 – 64]. Более того, из положительной определенности матриц восприимчивостей следует второе начало термодинамики – убыль свободной энергии [16 – 19]. Таким образом, системы уравнений (3.72) – (3.73) являются математической формой записи кинетической теоремы неравновесной термодинамики.

### 3.1.12. Декомпозиция неравновесной системы

Итак, введя понятия неравновесной температуры [13], координат состояния [5, 6], потенциалов взаимодействия [5, 6], а также записав уравнения первого, второго и четвертого начал термодинамики с использованием введенных величин, мы перейдем к рассмотрению декомпозиции неравновесной системы.

Неравновесные процессы, протекающие в рассматриваемой системе, подразделяются на гомогенные и гетерогенные [15]. Гомогенные процессы протекают в одной фазе, а гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз [15]. Примером гомогенных процессов являются: гомогенные химические реакции [15, 23], материаловедческие процессы, протекающие внутри одной фазы [48], диффузия внутри одной фазы [15], и т.д. Примерами гетерогенных процессов являются: гетерогенные химические реакции [15, 23], фазовые переходы, процессы, растворения, процессы мембранной диффузии [15], и т.д. Гомогенные и гетерогенные процессы, а также процессы, протекающие в различных фазах, могут быть как сопряжены, так и не сопряжены друг с другом. Примером сопряженных гомогенных и гетерогенных процессов могут быть фотохимические реагирующие системы, обменивающихся друг с другом теплотой путем излучения. Примерами несопряженных гомогенных и гетерогенных процессов являются нефотохимические реакции, протекающие в одной фазе и на границе раздела фаз.

Выполняя декомпозицию неравновесной системы, следует сначала декомпоновать на отдельные несопряженные между собой подсистемы. Примерами таких могут быть несопряженные между собой гомогенные и гетерогенные химические реакции, несопряженные между собой процессы, протекающие в различных фазах или на границе раздела различных фаз. В силу несопряженности этих подсистем друг с другом матрица восприимчивостей (3.73), (3.74), записанная для координат и термодинамических сил процессов в этих подсистемах является блочно-диагональной. Отсюда, потенциально-потокосые уравнения могут быть записаны отдельно для



этих подсистем. Рассматриваемые подсистемы могут быть также сложными, т.е. могут декомпоновываться на несопряженные между собой подсистемы. Поэтому мы также выполняем декомпозицию этих подсистем на несопряженные между собой подсистемы, которые уже не могут быть декомпонованы на несопряженные между собой подсистемы. Последние подсистемы называются простыми [18, 19]. Матрица восприимчивостей сложной системы строится, зная матрицы восприимчивостей простых подсистем [18, 19]. [22]

### **3.1.13. Связь величин системы с величинами ее простых подсистем**

Рассмотрим теперь связь между величинами рассматриваемой системы с величинами, входящими в ее простые подсистемы. Рассматривая эту связь, следует сказать несколько слов по поводу обмена теплом между системами частицами и степенями свободы систем частиц. Этот обмен теплом осуществляется двумя путями: путем столкновения частиц и путем увлечения другими термодинамическими координатами. Последняя составляющая для каждой простой подсистемы определяется координатами соответствующих процессов, а первую составляющую можно разложить по простым подсистемам. В каждой простой подсистеме первая составляющая переданной теплоты определяется соударениями молекул, обусловленными процессами, протекающими в этой простой подсистеме. Оставшуюся часть первой составляющей (составляющей переноса теплоты, обусловленной соударениями молекул), можно отнести к простой подсистеме, где никаких процессов, кроме переноса теплоты не происходит. Эта составляющая не сопряжена и с какими другими простыми подсистемами, иначе ее можно было бы отнести к соответствующей простой подсистеме.

Это мы будем в дальнейшем учитывать, выполняя построение матриц восприимчивостей (кинетических матриц) простых подсистем.

Отсюда, разложение величин на приращения в простых подсистемах имеет вид [22]:

$$\delta^{(\text{пер})} Q_{ij} = \sum_{p=1}^{n_c} \delta_p^{(\text{пер})} Q_{ij}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, \quad (3.81)$$

$$\delta \Delta z_k = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \gamma_{k,q,p} \delta \Delta z_{p,q}, k = 1, m_z^*, \quad (3.82)$$

где  $n_c$  - число простых подсистем рассматриваемой сложной системы;  $m_{p,c}$  - число степеней свободы простой подсистемы рассматриваемой сложной системы;  $\delta_p^{(\text{пер})} Q_{ij}$  - переданное количество теплоты в простой подсистеме рассматриваемой сложной системы, аналогичное  $\delta^{(\text{пер})} Q_{ij}$ ;  $\delta_{p,q} \Delta z_k$  - независимое приращение в простой подсистеме -й группы процессов, аналогичное  $\delta \Delta z_k$ ;  $\gamma_{k,q,p}$  - коэффициент баланса (определяемый из уравнений баланса), аналогичный  $\frac{dz_i}{\delta \Delta z_j}$ . Термодинамические силы в простых подсистемах определяются аналогично (3.47). Отсюда имеем:

$$d^{(i)} F = - \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \sum_{p=1}^{n_c} \Delta X_{p,Q_{i,j}} \delta_p^{(\text{пер})} Q_{ij} - \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \Delta X_{\Delta z,p,q} \delta \Delta z_{p,q},$$

где  $\Delta X_{p,Q_{i,j}}$ ,  $\Delta X_{\Delta z,p,q}$  - термодинамические силы в простых подсистемах, аналогичные  $\Delta X_{Q_{i,j}}$ ,  $\Delta X_{\Delta z,j}$ ; отсюда согласно (3.68), (3.81), (3.82) имеем:

$$\begin{aligned} & - \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \Delta X_{Q_{i,j}} \sum_{p=1}^{n_c} \delta_p^{(\text{пер})} Q_{ij} - \sum_{k=1}^{m_z^*} \Delta X_{\Delta z,k} \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \gamma_{k,q,p} \delta_{p,q} \Delta z_k = \\ & = - \sum_{i=1}^{m_U-1} \sum_{j=i+1}^{m_U} \sum_{p=1}^{n_c} \Delta X_{p,Q_{i,j}} \delta_p^{(\text{пер})} Q_{ij} - \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \Delta X_{\Delta z,p,q} \delta \Delta z_{p,q}; \end{aligned}$$

отсюда в силу независимости приращений координат процессов и теплот в простых подсистемах имеем:

$$\Delta X_{p,Q_{i,j}} = \Delta X_{Q_{i,j}}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, p = 1, n_c, \quad (3.83)$$

$$\Delta X_{\Delta z,p,q} = \sum_{k=1}^{m_z^*} \gamma_{k,q,p} \Delta X_{\Delta z,k}, q = 1, m_{p,c}, p = 1, n_c. \quad (3.84)$$

Учитывая несопряженность друг с другом простых подсистем, запишем в соответствие с потенциально-потоквым методом [22]:

$$\frac{\delta_k^{(\text{пер})} Q_{i,j}}{dt} = \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{g=l+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qk,i,j} \Delta X_{k,Q_{l,g}} + \sum_{s=1}^{m_{k,c}} \Delta \bar{A}_{zs}^{Qk,i,j} \Delta X_{\Delta z,k,s}, \quad (3.85)$$

$$j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, k = 1, n_c,$$

$$\frac{\delta \Delta z_{k,q}}{dt} = \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{g=l+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{zk,q} \Delta X_{k,Q_{l,g}} + \sum_{s=1}^{m_{k,c}} \Delta \bar{A}_{zs}^{zk,q} \Delta X_{\Delta z,k,s}, \quad (3.86)$$

$$q = 1, m_{p,c}, k = 1, n_c,$$

где коэффициенты  $\Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qk,i,j}$ ,  $\Delta \bar{A}_{zs}^{Qk,i,j}$ ,  $\Delta \bar{A}_{Ql,g}^{zk,q}$ ,  $\Delta \bar{A}_{zs}^{zk,q}$  аналогичны и имеют фи-

зический смысл соответствующих коэффициентов  $\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j}$ ,  $\Delta A_{\Delta z_k}^{Qi,j}$ ,  $\Delta A_{Ql,g}^{\Delta z_k}$ ,  $\Delta A_{\Delta z_q}^{\Delta z_p}$  соответственно. Согласно (3.81) – (3.86) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\delta^{(\text{неп})} Q_{ij}}{dt} &= \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{g=l+1}^{m_U} \left( \sum_{k=1}^{n_c} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qk,i,j} \right) \Delta X_{Ql,g} + \\ &+ \sum_{m=1}^{m_z^*} \left( \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{s=1}^{m_{k,c}} \gamma_{m,s,k} \Delta \bar{A}_{zs}^{Qk,i,j} \right) \Delta X_{\Delta z_m}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, \\ \frac{\delta \Delta z_k}{dt} &= \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{g=l+1}^{m_U} \left( \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{zp,q} \gamma_{k,q,p} \right) \Delta X_{Ql,g} + \\ &+ \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \sum_{s=1}^{m_{p,c}} \gamma_{k,q,p} \Delta \bar{A}_{zs}^{zp,q} \gamma_{k,s,p} \right) \Delta X_{\Delta z_k}, k = 1, m_z^*; \end{aligned}$$

отсюда получаем связь между коэффициентами  $\Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qk,i,j}$ ,  $\Delta \bar{A}_{zs}^{Qk,i,j}$ ,  $\Delta \bar{A}_{Ql,g}^{zk,q}$ ,  $\Delta \bar{A}_{zs}^{zk,q}$  и коэффициентами  $\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j}$ ,  $\Delta A_{\Delta z_k}^{Qi,j}$ ,  $\Delta A_{Ql,g}^{\Delta z_k}$ ,  $\Delta A_{\Delta z_q}^{\Delta z_p}$ :

$$\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j} = \sum_{k=1}^{n_c} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qk,i,j}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, g = l + 1, m_U, l = 1, m_U - 1, \quad (3.87)$$

$$\Delta A_{\Delta z_m}^{Qi,j} = \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{s=1}^{m_{k,c}} \gamma_{m,s,k} \Delta \bar{A}_{zs}^{Qk,i,j}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, k = 1, m_z^*, \quad (3.88)$$

$$\Delta A_{Ql,g}^{\Delta z_k} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{zp,q} \gamma_{k,q,p}, g = l + 1, m_U, l = 1, m_U - 1, k = 1, m_z^*, \quad (3.89)$$

$$\Delta A_{\Delta z_q}^{\Delta z_p} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \sum_{s=1}^{m_{p,c}} \gamma_{k,q,p} \Delta \bar{A}_{zs}^{zp,q} \gamma_{k,s,p}, k = 1, m_z^*. \quad (3.90)$$

Используя уравнения (3.87) – (3.90), получим коэффициенты восприимчивостей всей системы, зная коэффициенты восприимчивости ее простых подсистем. Эти уравнения будут использованы при построении матрицы восприимчивостей сложной системы и аналогичны (3.52).

### 3.1.14. Учет случайных факторов

Как отмечалось выше и в [27, 28, 34] важнейшую роль в образовании диссипативных структур играют флуктуации. Эти флуктуации, как уже отмечалось выше, можно учесть, как введя случайные силы  $\Delta X_{Ql,g}^{(\text{сл})}$ ,  $\Delta X_{\Delta z_k}^{(\text{сл})}$ , так и введя случайные внешние потоки  $\delta_{\text{сл}}^{(e)} Q_i$ ,  $d_{\text{сл}}^{(e)} z_j$ . С учетом случайных потоков уравнения баланса (3.50) и (3.51) примут вид:

$$\begin{pmatrix} dz_1 \\ \vdots \\ dz_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta \Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta \Delta z_{m_z}^*} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta \Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta \Delta z_{m_z}^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta \Delta z_{m_z}^* \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d^{(e)} z_1 \\ \vdots \\ d^{(e)} z_{m_z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d_{\text{сл}}^{(e)} z_1 \\ \vdots \\ d_{\text{сл}}^{(e)} z_{m_z} \end{pmatrix}; \quad (3.91)$$

$$dU_i = \delta^{(i)} Q_i - \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} dz_j + \delta^{(e)} Q_i + \delta_{\text{сл}}^{(e)} Q_i, \quad i = 1, m_U. \quad (3.92)$$

Потенциально-потокковые уравнения (3.72) – (3.74) запишем с учетом случайных сил  $X_{U_i}^{(\text{сл})}, X_{Z_j}^{(\text{сл})}, \Delta X_{Q_{i,j}}^{(\text{сл})}, \Delta X_{\Delta z_k}^{(\text{сл})}$  (а потенциально-потокковое уравнение

(3.72) с учетом внешних потоков  $\delta_{\text{сл}}^{(e)} Q_i, d_{\text{сл}}^{(e)} z_j$ ):

$$\begin{pmatrix} \frac{dU_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dU_{m_U-1}}{dt} \\ \frac{dz_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dz_{\bar{m}_z}}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{d^{(e)} U_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d^{(e)} U_{m_U-1}}{dt} \\ \frac{d^{(e)} z_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d^{(e)} z_{\bar{m}_z}}{dt} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{d_{\text{сл}}^{(e)} U_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d_{\text{сл}}^{(e)} U_{m_U-1}}{dt} \\ \frac{d_{\text{сл}}^{(e)} z_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d_{\text{сл}}^{(e)} z_{\bar{m}_z}}{dt} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} A_{U_1, U_1} & \dots & A_{U_1, U_{m_U-1}} & A_{U_1, z_1} & \dots & A_{U_1, z_{\bar{m}_z}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{U_{m_U-1}, U_1} & \dots & A_{U_{m_U-1}, U_{m_U-1}} & A_{U_{m_U-1}, z_1} & \dots & A_{U_{m_U-1}, z_{\bar{m}_z}} \\ A_{z_1, U_1} & \dots & A_{z_1, U_{m_U-1}} & A_{z_1, z_1} & \dots & A_{z_1, z_{\bar{m}_z}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{z_{\bar{m}_z}, U_1} & \dots & A_{z_{\bar{m}_z}, U_{m_U-1}} & A_{z_{\bar{m}_z}, z_1} & \dots & A_{z_{\bar{m}_z}, z_{\bar{m}_z}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{U_1} + X_{U_1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ X_{U_{m_U-1}} + X_{U_{m_U-1}}^{(\text{сл})} \\ X_{z_1} + X_{z_1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ X_{z_{\bar{m}_z}} + X_{z_{\bar{m}_z}}^{(\text{сл})} \end{pmatrix}, \quad (3.93)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta^{(\text{неп})} Q_{i,i+1}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta^{(\text{неп})} Q_{i,m_U}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,i+1} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,m_U} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} + \Delta X_{Qj,j+1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} + \Delta X_{Qj,m_U}^{(\text{сл})} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,i+1} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{\bar{m}_z}}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,m_U} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{\bar{m}_z}}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} + \Delta X_{\Delta z_1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{\bar{m}_z}} + \Delta X_{\Delta z_{\bar{m}_z}}^{(\text{сл})} \end{pmatrix}, \quad i = 1, m_U - 1, \quad (3.94)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta z_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta \Delta z_{m_z^*}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{\Delta z_1} & \cdots & \Delta A_{Qj,m_U}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{z_{m_z^*}} & \cdots & \Delta A_{Qj,m_U}^{z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} + \Delta X_{Qj,j+1}^{(сл)} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} + \Delta X_{Qj,m_U}^{(сл)} \end{pmatrix} + \\ + \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{\Delta z_1} & \cdots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{z_{m_z^*}} & \cdots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} + \Delta X_{\Delta z_1}^{(сл)} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}} + \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}}^{(сл)} \end{pmatrix}. \quad (3.95)$$

Итак, потенциально-потокосые уравнения (3.93) – (3.95) позволяют учесть внутренние флуктуации; в уравнение (3.93) входят также и внешние флуктуации (флуктуации внешних потоков).

Уравнение баланса (3.19) перепишем с учетом флуктуаций:

$$\begin{pmatrix} dz_{\bar{m}_z+1} \\ \vdots \\ dz_{m_z} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \frac{\partial y(U, \bar{p}_z, z_1, \dots, z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j} (dz_j - d^{(e)}z_j - d_{сл}^{(e)}z_j) + \begin{pmatrix} d^{(e)}z_{\bar{m}_z+1} + d_{сл}^{(e)}z_{\bar{m}_z+1} \\ \vdots \\ d^{(e)}z_{m_z} + d_{сл}^{(e)}z_{m_z} \end{pmatrix}. \quad (3.96)$$

Уравнение баланса энергии (3.18) перепишем с учетом флуктуаций:

$$\begin{aligned} dU_{m_U} = & \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j}^\circ (dz_j - d^{(e)}z_j - d_{сл}^{(e)}z_j) - \\ & - \sum_{i=1}^{m_U-1} (dU_i - d^{(e)}U_i - d_{сл}^{(e)}U_i) + d^{(e)}U_{m_U} + d_{сл}^{(e)}U_{m_U}. \end{aligned} \quad (3.97)$$

Уравнения баланса (3.96), (3.97) и потенциально-потокосые уравнения (3.93) аналогичны системе (3.99). Уравнения баланса (3.91) и (3.92), а также потенциально-потокосые уравнения (3.94), (3.95) аналогичны системе уравнений (3.102). Система уравнений (3.91), (3.92), (3.94), (3.95) более удобна в практическом применении, чем система (3.93), (3.96), (3.97).

И, наконец, рассмотрим теперь простые подсистемы моделируемой системы. Случайные силы в простых подсистемах связаны со случайными силами всей системы уравнениями, аналогичными (3.83), (3.84):

$$\Delta X_{p,Q_{i,j}}^{(сл)} = \Delta X_{Q_{i,j}}^{(сл)}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, p = 1, n_c, \quad (3.98)$$

$$\Delta X_{\Delta z,p,q}^{(сл)} = \sum_{k=1}^{m_z^*} \gamma_{k,q,p} \Delta X_{\Delta z_k}^{(сл)}, q = 1, m_{p,c}, p = 1, n_c. \quad (3.99)$$

Потенциально-потокосые уравнения для простых подсистем сложной системы аналогично (3.85), (3.86) примут вид:

$$\frac{\delta_k^{(\text{неп})} Q_{i,j}}{dt} = \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{g=l+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qk,i,j} \left( \Delta X_{k,Ql,g} + \Delta X_{k,Ql,g}^{(\text{сл})} \right) + \sum_{s=1}^{m_{k,c}} \Delta \bar{A}_{\Delta z s}^{Qk,i,j} \left( \Delta X_{\Delta z,k,s} + \Delta X_{\Delta z,k,s}^{(\text{сл})} \right), j = i + 1, m_U, i = 1, m_U - 1, k = 1, n_c, \quad (3.100)$$

$$\frac{\delta \Delta z_{k,q}}{dt} = \sum_{l=1}^{m_U-1} \sum_{g=l+1}^{m_U} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{\Delta z k,q} \left( \Delta X_{k,Ql,g} + \Delta X_{k,Ql,g}^{(\text{сл})} \right) + \sum_{s=1}^{m_{k,c}} \Delta \bar{A}_{\Delta z s}^{\Delta z k,q} \left( \Delta X_{\Delta z,k,s} + \Delta X_{\Delta z,k,s}^{(\text{сл})} \right), q = 1, m_{p,c}, k = 1, n_c. \quad (3.101)$$

Уравнения (3.100) и (3.101) позволяют определить скорости неравновесных процессов в простых подсистемах. Для этого необходимо определить случайные силы в простых подсистемах согласно (3.98) и (3.99) и затем согласно (3.100) и (3.101) определить скорости неравновесных процессов в простых подсистемах.

## 3.2. АКСИОМАТИКА И ФОРМАЛИЗМ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В предыдущем параграфе мы рассмотрели связь уравнений потенциально-потокowego метода с современной неравновесной термодинамикой. Также было показано, что потенциально-потокowe уравнения являются математической основой кинетической теоремы неравновесной термодинамики. Как видно из предыдущего параграфа, объединив потенциально-потокowe уравнения с уравнениями современной неравновесной термодинамики, можно получить замкнутый формализм современной неравновесной термодинамики, базирующийся на аксиомах (началах) современной термодинамики.

В настоящем параграфе будут изложены аксиомы (начала) современной термодинамики, затем на основе этих начал, используя изложенное в первом параграфе, будут предложены формализмы математического моделирования неравновесных процессов и формализмы построения кинетической матрицы.

### 3.2.1. Аксиоматика современной термодинамики

Современная термодинамика (в том числе и современная неравновесная) базируется на аксиомах (началах) термодинамики [5 – 7]. В насто-

ящее время существуют нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики. Эти начала полностью описывают неравновесные процессы [7]; однако для описания неравновесных процессов этих начал термодинамики недостаточно [25, 64], т.к. эти начала термодинамики не содержат никакой информации относительно общих особенностей динамики неравновесных процессов в рамках нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики [25, 26, 33, 64]. Для полноты аппарата современной неравновесной термодинамики необходимо к нулевому, первому, второму и третьему началам термодинамики добавить дополнительное положение современной неравновесной термодинамики [25, 26, 33, 64] – кинетическую теорему неравновесной термодинамики.

В настоящем пункте мы рассмотрим эти вышеперечисленные начала термодинамики, в том числе и кинетическую теорему неравновесной термодинамики, более подробно, вместе с их математическим аппаратом. Также приведем формулировки этих начал.

### **3.2.1.1. Нулевое начало термодинамики**

Нулевое начало термодинамики гарантирует наличие равновесного состояния, в которое придет система, находящаяся при фиксированных внешних условиях [7]. Примерами систем, находящихся при фиксированных внешних условиях, являются [5, 7, 95]: изолированная система, изобарно-изотермическая система, изохорно-изотермическая система, изохорно-изоэнтروпийная система, изобарно-изоэнтروпийная система, и т.д. Эти системы эволюционируют в состояние равновесия [5, 7, 95]. Вывести такие системы из состояния равновесия могут только внешние воздействия [5, 7, 95].

Нулевое начало термодинамики помимо констатации факта эволюции неравновесной системы в состояние равновесия характеризует также транзитивность равновесного состояния [5, 7, 21]. Это свойство заключается в том, что если равновесные состояния систем  $A$  и  $B$  при приведении их

в термическое взаимодействие (при котором системы могут обмениваться только теплотой) не нарушатся, а также равновесные состояния систем  $A$  и  $C$  при приведении их в термическое взаимодействие также не нарушатся, то равновесные состояния систем  $B$  и  $C$  при приведении их в термическое взаимодействие также не нарушатся [5, 7, 21]. Это свойство равновесных систем имеет важное значение для равновесной термодинамики [5, 7, 21]: на основе свойства транзитивности была введена равновесная температура. Второе начало термодинамики дает связь равновесной температуры с энтропией; именно аналогично этой связи выше была введена неравновесная температура неравновесных систем, которая имеет свойства равновесной температуры.

Итак, нулевое начало термодинамики состоит из двух частей: равновесной и неравновесной. Неравновесная часть констатирует эволюцию систем, находящихся при фиксированных внешних условиях, в состояние равновесия, а равновесная часть – транзитивность равновесного состояния. Рассмотрим формулировки каждой из этих частей отдельно.

*Неравновесная часть нулевого начала термодинамики*

Нулевое начало термодинамики для неравновесных систем формулируется в виде [7]:

***Для каждой термодинамической системы, находящейся при фиксированных внешних условиях, существуют состояния равновесия (одно или несколько), которых она с течением времени самопроизвольно достигает.***

Таким образом, из неравновесной формулировки нулевого начала термодинамики вытекает классификация термодинамических систем на замкнутые (находящиеся при фиксированных внешних условиях) и незамкнутые (не находящиеся при фиксированных внешних условиях) по стремлению системы эволюционировать в состояние равновесия или от-



существованию этого стремления. Концепция замкнутых и незамкнутых систем используется для дальнейшей разработки формализма современной неравновесной термодинамики.

#### *Равновесная часть нулевого начала термодинамики*

Нулевое начало термодинамики для равновесных систем формулируется в виде [7, 21]:

***Если равновесная термодинамическая система А, находясь поочередно в термическом взаимодействии с равновесными системами В и С, то термическое взаимодействие систем В и С не нарушит их равновесных состояний.***

Нулевое начало термодинамики для равновесных систем дает возможность ввести для этих систем температуру (равновесную) [21]. Введя равновесную температуру, можно для равновесных и неравновесных систем ввести функцию энтропии, сформулировав аппарат равновесной термодинамики [21]. Введя энтропию, можно получить связь температуры (равновесной) с энтропией, а по аналогии – ввести неравновесную температуру в случае отсутствия локального равновесного состояния. Энтропию можно определить и через статистическую теорию.

#### **3.2.1.2. Первое начало термодинамики и законы сохранения**

Как отмечалось выше, законы сохранения накладывают алгебраическую связь координаты состояния неравновесной системы. Частным случаем законов сохранения является закон сохранения энергии – первое начало термодинамики. Именно поэтому математическую формулировку первого начала термодинамики мы будем рассматривать вместе с математической формулировкой законов сохранения.

В предыдущем параграфе мы рассмотрели общий вид законов сохранения. Было показано, что координаты состояния, изменение которых свя-

зано с совершением работы, связаны друг с другом отдельно от внутренних энергий. Внутренние энергии связаны друг с другом посредством уравнений для суммарной внутренней энергии. В общем случае уравнения баланса имеют вид:

$$U = \sum_{i=1}^{m_U} U_i + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \Phi_i(z_1 \dots z_{m_z}), \mathbf{P}_z = \mathbf{P}_z(U, z_1 \dots z_{m_z});$$

в общем случае в приращениях эти уравнения баланса, в том числе и первое начало термодинамики (закон сохранения энергии), могут быть записаны в виде:

$$dU_{m_U} = \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} (dz_j - d^{(e)}z_j) - \sum_{i=1}^{m_U-1} (dU_i - d^{(e)}U_i) + d^{(e)}U_{m_U},$$

$$(dz_{\bar{m}_z+1} \dots dz_{m_z})^T = \sum_{j=1}^{\bar{m}_z} \frac{\partial \mathbf{y}^T(U, \mathbf{P}_z, z_1 \dots z_{\bar{m}_z})}{\partial z_j} (dz_j - d^{(e)}z_j) + (d^{(e)}z_{\bar{m}_z+1} \dots d^{(e)}z_{m_z})^T.$$

#### *Формулировки первого начала термодинамики*

Таким образом, одна из формулировок первого начала термодинамики имеет вид [5, 7]:

***В изолированной системе внутренняя энергия остается неизменной.***

Математической формой записи этой формулировки является система уравнений (3.6), (3.18).

Как отмечалось выше, внутренняя энергия может быть изменена как путем совершения работы, так и путем передачи теплоты. Отсюда, выражение для приращения внутренней энергии примет вид:

$$\delta Q_i = dU_i + \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} dz_j, i = 1, m_U;$$

$$\delta^{(e)}Q_i = d^{(e)}U_i + \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} d^{(e)}z_j, i = 1, m_U;$$

$$\delta Q = dU + \sum_{j=1}^{m_z} \left( \sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j} \right) d^{(e)}z_j, \delta Q = \sum_{i=1}^{m_U} \delta^{(e)}Q_i.$$

Таким образом, другой из формулировок первого начала термодинамики является [5, 7]:

***Приращение внутренней энергии системы (или каждой ее***

*подсистемы, в том числе и каждой степени свободы частиц) равно разности теплоты, полученной системой (или соответственно каждой ее подсистемой, в том числе и каждой степенью свободы частиц), и работе, совершенной системой (или соответственно каждой ее подсистемой, в том числе и каждой степенью свободы частиц).*

Математической формой записи этой формулировки первого начала термодинамики являются уравнения (3.31), (3.33). Эти уравнения могут быть записаны для всей системы, ее простых подсистем, а также для отдельных степеней свободы частиц, из которых состоят вещества в рассматриваемой системе.

*Перенесенная и некомпенсированная теплоты. Приращения координат состояния*

Внутренней энергией подсистемы или степени свободы частиц рассматриваемой системы обмениваются не только с внешними системами, но и друг с другом. Поэтому, эту теплоту, как и приращения координат состояния, можно разложить на внутреннюю и внешнюю составляющие:

$$\delta Q_i = \delta^{(i)} Q_i + \delta^{(e)} Q_i, i = 1, m_U, dz_j = d^{(i)} z_j + d^{(e)} z_j, j = 1, m_Z.$$

Подсистемы могут передавать между собой внутреннюю энергию как путем совершения работы, так и путем теплообмена; более того, возможен переход работы в теплоту и обратно. Поэтому, как и отмечалось выше, теплоту, полученную подсистемой или степенью свободы частиц, можно разложить на перенесенные теплоты и выделившуюся теплоту:

$$\begin{aligned} \delta^{(i)} Q_i = & - \sum_{j=1}^{i-1} \delta^{(\text{пер})} Q_{ji} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} + \\ & + \beta_i \sum_{j=1}^{m_Z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) d^{(i)} z_j, i = 1, m_U. \end{aligned}$$

Приращения координат состояния можно обусловлены как внешними потоками, так и процессами внутри системы. Внутренние составляю-

щие приращений координат состояния можно выразить через координаты процессов, используя соответствующие уравнения баланса:

$$\begin{pmatrix} d^{(i)}z_1 \\ \vdots \\ d^{(i)}z_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta\Delta z_{m_z}^*} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z}^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta\Delta z_{m_z}^* \end{pmatrix}.$$

Отсюда, приращения координат состояния можно связать с приращениями координат процессов в соответствие с этими уравнениями баланса:

$$\begin{pmatrix} dz_1 \\ \vdots \\ dz_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta\Delta z_{m_z}^*} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta\Delta z_{m_z}^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta\Delta z_{m_z}^* \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d^{(e)}z_1 \\ \vdots \\ d^{(e)}z_{m_z} \end{pmatrix}.$$

Отсюда, уравнение первого начала термодинамики в приращениях примет вид:

$$dU_i = -\sum_{j=1}^{i-1} \delta^{(\text{пер})} Q_{ji} + \sum_{j=i+1}^{m_U} \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} + \delta^{(e)} Q_i - \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} d^{(e)} z_j + \\ + \sum_{k=1}^{m_z^*} \left( \left( -Z_{i,j} + \beta_i \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \beta_i \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \sum_{j=1}^{m_z} \frac{dz_j}{\delta\Delta z_k} \right) \delta\Delta z_k, i = 1, m_U.$$

Последние два полученных уравнений баланса наиболее удобны на практике.

### *Декомпозиция системы*

Законы сохранения дают возможность также связать приращения координат состояния и координат процессов всей системы с координатами процессов ее простых подсистем. Эти уравнения баланса имеют вид:

$$\delta^{(\text{пер})} Q_{ij} = \sum_{p=1}^{n_c} \delta_p^{(\text{пер})} Q_{ij}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U,$$

$$\delta\Delta z_k = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \gamma_{k,q,p} \delta\Delta z_{p,q}, k = 1, m_z^*.$$

Приведенные уравнения баланса дают возможность связать процессы в простых подсистемах с процессами во всей системе.

### **3.2.1.3. Второе начало термодинамики**

Первое начало термодинамики и законы сохранения накладывают

рамки на протекание неравновесных процессов. Однако они не указывают направление протекания неравновесных процессов. Это направление в этих рамках указывает второе начало термодинамики [21].

Физически второе начало термодинамики накладывает ограничение на взаимный переход теплоты и работы друг в друга. Согласно второму началу термодинамики накладывается ограничение на переход теплоты в работу – этот переход возможен только при наличии каких-либо других изменений [21]. В то же время возможен полный переход работы в теплоту – при этом какие-либо другие изменения не обязательны [21]. Аналогично невозможен переход теплоты от более низкой температуры к более высокой (равновесной или неравновесной [6, 13, 22]) при отсутствии каких-либо других изменений [21]. В то время как на переход теплоты от более высоких температур к более низким температурам не накладывается никаких ограничений [21]. Это и накладывает ограничения на направления протекания неравновесных процессов [21].

Функцией состояния неравновесной системы, определяющей направление протекания неравновесных процессов, является энтропия (свободная энергия) [5 – 7, 21].

#### *Безэнтропийные формулировки второго начала термодинамики*

Безэнтропийные формулировки второго начала термодинамики констатируют вышеописанные ограничения на переход теплоты в работу и ограничения на переход теплоты от низких температур к высоким температурам (равновесных или неравновесных). В случае нарушения локального термодинамического равновесия эти формулировки справедливы в силу положительности абсолютной неравновесной температуры [6, 14].

Формулировка Томсона-Планка имеет вид [21]:

***Невозможно организовать круговой процесс, единственным результатом которого является совершение положительной работы за счет взятия тепла только от од-***

***ной абсолютной температуры (в общем случае неравновесной).***

Более того, система имеет тенденцию преобразовывать в результате протекания неравновесных процессов теплоту в работу. Но, однако, не запрещен переход теплоты в работу, но только при наличии каких-либо других изменений (в частности, передачи теплоты от более высокой температуры к более низкой). Безэнтропийная формулировка Клаузиуса (тепловая теорема Клаузиуса) имеет вид [21]:

***Невозможно передать теплоту от меньшей абсолютной температуры к большей абсолютной температуре (в общем случае неравновесной) при отсутствии каких-либо других изменений.***

Более того, система имеет тенденцию передавать теплоту от более высоких температур к более низким в результате протекания неравновесных процессов в этой системе. Но, однако, не запрещена передача теплоты от более низких температур к более высоким при условии каких-либо других изменений (в частности, совершения работы).

В работе [21] показывается эквивалентность этих формулировок.

Как в классической, так и в рациональной термодинамике справедливость этих постулатов обуславливается корректным введением температуры (равновесной или неравновесной) в соответствие с (3.2) [6, 14]. В случае некорректного введения абсолютной температуры (абсолютная температура отрицательна [6]) эти постулаты нарушаются [14]. Этим и обуславливается требование корректного (положительного) введения абсолютной температуры [6].

*Формулировки принципов существования и возрастания энтропии.  
Внутренние и внешние составляющие приращения энтропии*

Невозможность полного преобразования теплоты в работу при от-

существовании каких-либо других изменений формально обуславливается существованием функции состояния системы энтропии. Принцип существования энтропии формулируется в виде:

***Для любой макроскопической системы определена функция состояния – энтропия, элементарное приращение которой определяется согласно:***

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

В свете (3.2), вводящей неравновесную температуру, формулировка принципа существования энтропии в случае отсутствия локального термодинамического равновесия может показаться некорректной – ведь мы неравновесную температуру вводим через энтропию. Но температура, в том числе и неравновесная, является потенциалом взаимодействия, который мы можем измерить компенсационным путем. Энтропию с точностью до аддитивного слагаемого в рамках макроскопического (термодинамического) подхода можно определить через первое (используя остальные потенциалы взаимодействия) и второе начало термодинамики (только что приведенный принцип). Именно поэтому приведенный принцип носит название принципа существования энтропии.

Аналогично тому, как мы разложили полученную подсистемой или степенью своды подсистемы теплоту  $\delta Q_i$  на внутреннюю и внешнюю составляющие, разложим, используя принцип существования энтропии, приращение этой величины на внутреннюю и внешнюю составляющие:

$$dS = d^{(i)}S + d^{(e)}S,$$

где

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

Внешняя составляющая приращения энтропии обусловлена теплообменом системы с внешними системами. Внутренняя составляющая приращения энтропии обусловлена теплообменом внутри системы и переходом работы

в теплоту внутри системы.

Как отмечалось выше, в результате протекания неравновесных процессов в системе работа имеет тенденцию переходить в теплоту, а теплота стремится переходить от подсистем или степеней свободы с более высокой температурой к подсистемам или степеням свободы с низкой температурой. Это обуславливает неубываемость внутренней составляющей энтропии – принцип возрастания энтропии. Отсюда, формулировка принципа возрастания энтропии имеет вид:

***Составляющая приращения энтропии, обусловленная протеканием неравновесных процессов внутри системы, не может быть отрицательной:***

$$d^{(i)}S \geq 0.$$

Именно принцип возрастания энтропии, как и тенденция к переходу работы в теплоту в результате неравновесных процессов внутри системы и тенденция к переходу теплоты от более нагретых подсистем или степеней свободы к менее нагретым, определяют направление протекания неравновесных процессов в рамках законов сохранения. Из принципов существования и возрастания энтропии следуют ограничения на переход теплоты в работу и переход теплоты от меньших температур к большим. Принцип возрастания энтропии вбирает в себя тенденцию преобразования теплоты в работу и перехода теплоты от больших температур к меньшим в результате протекания неравновесных процессов. Принцип возрастания энтропии накладывает ограничение на знак некомпенсированной теплоты.

*Инергия (свободная энергия)*

Из принципа существования энтропии вытекает, что не вся внутренняя энергия может быть преобразована в работу, а только ее часть. Эта часть внутренней энергии (которая может быть преобразована в работу) называется свободной энергией (инергией).



Рассмотрим, как можно извлекать работу из системы. Работу из системы можно извлекать двумя способами: путем изменения координат состояния, изменение которых связано с совершением работы, а также, поставив машину Карно и, забирая тепло от системы машиной Карно, и, охлаждая машину Карно на некоторый резервуар с фиксированной температурой, брать работу от машины Карно.

Как видно из принципа существования энтропии, энтропия характеризует часть внутренней энергии, которая не может быть преобразована в работу. Отсюда, свободная энергия (инергия) вводится в виде:

$$F = U - T_{\text{равн}} S.$$

Отсюда, приращение свободной энергии (инергии) в силу первого и второго начал термодинамики:

$$dF = \sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T_{\text{равн}}}{T_i}\right) \delta Q_i - \sum_{j=1}^{m_Z} \left(\sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ\right) dz_j.$$

Из полученного выражения видно, что убыль свободной энергии складывается из работ, совершенной системой или внутри системы, (второе слагаемое) и работой машины Карно, поставленной между системой и тепловым резервуаром (рис. 7).

Свободная энергия расходуется как за счет взаимодействия системы с окружающими системами, так и за счет процессов, протекающих внутри системы. Отсюда приращение свободной энергии  $dF$  раскладывается на внутреннюю  $d^{(i)}F$  и внешнюю  $d^{(e)}F$  составляющие:

$$dF = d^{(i)}F + d^{(e)}F,$$

причем:

$$d^{(i)}F = \sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T_{\text{равн}}}{T_i}\right) \delta^{(i)} Q_i - \sum_{j=1}^{m_Z} \left(\sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ\right) d^{(i)} z_j,$$

$$d^{(e)}F = \sum_{i=1}^{m_U} \left(1 - \frac{T_{\text{равн}}}{T_i}\right) \delta^{(e)} Q_i - \sum_{j=1}^{m_Z} \left(\sum_{i=1}^{m_U} Z_{i,j} + \sum_{i=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ\right) d^{(e)} z_j.$$

С учетом уравнений баланса имеем для внутренней составляющей приращения свободной энергии:

$$d^{(i)}F = - \sum_{i=1}^{m_U} \sum_{j=i+1}^{m_U} \left( \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_j} \right) \delta^{(\text{пер})} Q_{ij} -$$

$$- \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_i T_{\text{равн}}}{T_i} \right) \sum_{k=1}^{m_Z^*} \left( \sum_{j=1}^{m_Z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m_U'} Z_{l,j}^{\circ} \right) \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k} \right) \delta \Delta z_k.$$

Полученное выражение для внутренней составляющей свободной энергии позволяет определить потери свободной энергии в результате протекания неравновесных процессов внутри системы. Согласно второму началу термодинамики составляющая  $d^{(i)}F$  в результате протекания неравновесных процессов в системе монотонно убывает:

$$d^{(i)}F < 0.$$

Полученные выражения для внутренней и внешней составляющей свободной энергии позволяет провести эксергетический анализ.



**Рисунок 3.3. Схема расхода свободной энергии**

Выражение для свободной энергии позволяет определить максимальную работу, которую можно извлечь из системы. Т.к. свободная энергия представляет собой часть внутренней энергии, которая может быть

преобразована в работу. Максимальную работу можно извлечь из системы только в случае равновесных процессов (если они возможны). Реально же часть внутренней энергии расходуется на протекание неравновесных процессов.

Следует отметить, что свободная энергия определяется относительно резервуара с фиксированной температурой  $T_{\text{равн}}$ . Действительно, как и показано на рисунке 7, чем ниже температура теплового резервуара, тем больше свободной энергии с помощью машины Карно можно получить из системы.

### *Термодинамические силы*

Приращение свободной энергии в изолированной системе совпадает с приращением свободной энергии в результате протекания неравновесных процессов внутри системы. Эта составляющая свободной энергии убывает и в состоянии равновесия принимает локальный минимум. Отсюда ее приращение в силу уравнений баланса в равновесном состоянии равно нулю:

$$d^{(i)}F = 0.$$

Отсюда, термодинамические силы  $\Delta X_{Q_{i,j}}$ ,  $\Delta X_{\Delta z_j}$ , введенные в соответствие с:

$$\Delta X_{Q_{i,j}} = \frac{T_{\text{равн}}}{T_i} - \frac{T_{\text{равн}}}{T_j}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U,$$

$$\Delta X_{\Delta z_j} = \left( \sum_{i=1}^{m_U} \frac{\beta_i T_{\text{равн}}}{T_i} \right) \sum_{j=1}^{m_Z} \left( \sum_{l=1}^{m_U} Z_{l,j} + \sum_{l=1+m_U}^{m'_U} Z_{l,j}^\circ \right) \frac{dz_j}{\delta \Delta z_k}, j = 1, m_Z^*,$$

являются причиной и необходимым условием протекания неравновесных процессов. Также термодинамические силы характеризуют расход свободной энергии.

### **3.2.1.4. Третье начало термодинамики**

Третье начало термодинамики характеризует поведение системы в области низких температур. Качественное отличие поведения системы в области низких температур объясняется стремление энтропии к нулю при стремлении абсолютной температуры к нулю.

Рациональная неравновесная термодинамика исследует неравновесные системы, далекие от локального термодинамического равновесия. Поэтому там лучше говорить, что согласно третьему началу термодинамики энтропия стремится к нулю в результате стремления внутренней энергии системы к минимуму.

Отсюда, формулировка третьего начала термодинамики имеет вид:

***Энтропия неравновесной системы при стремлении ее абсолютной температуры к нулю (или внутренней энергии к минимуму) стремится к нулю***

Третье начало термодинамики является началом отсчета энтропии (более подробно об этом речь пойдет в следующем параграфе).

Из второго и третьего начал термодинамики следует недостижимость абсолютного нуля [7]. Также третье начало термодинамики накладывает ограничения на свойства веществ и процессов.

### **3.2.1.5. Кинетическая теорема неравновесной термодинамики**

Первое начало термодинамики наряду с законами сохранения устанавливает рамки, в которых могут протекать неравновесные процессы. Однако оно не указывает направления, в котором протекают неравновесные процессы в этих рамках. Второе начало термодинамики указывает направление протекания неравновесных процессов в рамках, определяемых первым началом термодинамики и законами сохранения. Второе начало термодинамики наряду с первым началом термодинамики и законами сохранения позволяют определить термодинамические силы, являющиеся причиной и необходимым условием протекания неравновесных процессов. Но, однако, второе начало термодинамики не дает ответа на вопрос, а как неравновесные процессы протекают, движимые термодинамическими силами, в направлении, указываемом вторым началом термодинамики в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения. Определяют ли термодинамические силы (наряду с внешними потоками)

однозначно динамику неравновесных процессов?

Ответ на этот вопрос дает предложенная в настоящей работе кинетическая теорема неравновесной термодинамики. Эта теорема постулирует, что термодинамические силы (наряду с внешними потоками) однозначно не определяют всей динамики протекания неравновесных процессов, помимо этих сил независимо от последних существуют еще и кинетические свойства неравновесных систем, которые определяют динамику неравновесных процессов. Учет этих кинетических свойств дает возможность полностью (наряду с термодинамическими силами внутри системы и внешними потоками) описать динамику неравновесных систем.

*Кинетическая формулировка кинетической теоремы термодинамики*

Итак, динамику неравновесных процессов наряду с термодинамическими силами определяют еще и кинетические свойства неравновесной системы независимо от последних. Термодинамические силы дают лишь возможность системе эволюционировать (в случае замкнутой системы в состояние равновесия), в то время как кинетические свойства определяют картину этой эволюции, а также в случае незамкнутых систем результат этой эволюции (возникнут ли автоколебания, или стационарное состояние, устойчивость автоколебаний или стационарных состояний, и т.д.). Таким образом, обладание любой системой этими кинетическими свойствами является основой кинетического постулата кинетической теоремы неравновесной термодинамики:

***Любая неравновесная система обладает такими свойствами, называемыми кинетическими, которые определяют особенности протекания неравновесных процессов, движимых термодинамическими силами, в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения и***

**от которых не зависят термодинамические силы, движущие эти неравновесные процессы**

Правильное задание кинетических свойств неравновесных систем является залогом требуемой эволюции неравновесной системы.

*Кинетическая матрица – шкала кинетических свойств*

Для учета влияния кинетических свойств на динамику протекания неравновесных процессов необходимо ввести соответствующие величины. В соответствие с описанным физическим смыслом кинетических свойств неравновесных систем эти величины должны характеризовать восприимчивость неравновесных процессов к термодинамическим силам (сопряженным или перекрестным). Эту восприимчивость характеризуют коэффициенты кинетической матрицы. Главные коэффициенты (коэффициенты на главной диагонали) кинетической матрицы характеризуют восприимчивости неравновесных процессов к соответствующим сопряженным силам. Перекрестные коэффициенты кинетической матрицы характеризуют восприимчивости неравновесных процессов к перекрестным силам – перекрестные эффекты.

Кинетическая матрица связывает термодинамические силы со скоростями в соответствии с уравнениями (**потенциально-потокное условие кинетической матрицы**):

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta^{(\text{пер})} Q_{i,i+1}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta^{(\text{пер})} Q_{i,m_U}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,i+1} & \cdots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,m_U} & \cdots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} \end{pmatrix} + \\ + \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,i+1} & \cdots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,m_U} & \cdots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix}, i = 1, m_U - 1,$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta z_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta \Delta z_{m_z^*}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{\Delta z_1} & \cdots & \Delta A_{Qj,m_U}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{z_{m_z^*}} & \cdots & \Delta A_{Qj,m_U}^{z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} \end{pmatrix} + \\ + \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{\Delta z_1} & \cdots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{z_{m_z^*}} & \cdots & \Delta A_{\Delta z_{m_z^*}}^{z_{m_z^*}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{m_z^*}} \end{pmatrix}.$$

Именно эти уравнения связи позволяют получить замкнутую систему уравнений динамики неравновесных процессов.

Кинетическая матрица, входящая в эти уравнения связи термодинамических сил со скоростями, определяется кинетическими свойствами неравновесной системы и является «шкалой» этих свойств.

### *Кинетическая матрица сложной системы*

В подавляющем большинстве случаев неравновесных систем исследователю приходится иметь дело со сложными системами. В этом случае сложные системы декомпонуются на простые подсистемы. Простыми подсистемами называется совокупность сопряженных между собой неравновесных процессов, каждый из которых не сопряжен с другими процессами, протекающих в рассматриваемой системе. Для всей сложной системы и ее простых подсистем справедливы уравнения баланса (получаемые на основе законов сохранения):

$$\delta^{(\text{пер})} Q_{ij} = \sum_{p=1}^{n_c} \delta_p^{(\text{пер})} Q_{ij}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U,$$

$$\delta \Delta z_k = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \gamma_{k,q,p} \delta \Delta z_{p,q}, k = 1, m_z^*.$$

Используя коэффициенты  $\gamma_{k,q,p}$ , кинетическую матрицу сложной системы определим согласно (**связь кинетической матрицы сложной системы с кинетическими матрицами ее простых подсистем**):

$$\Delta A_{Ql,g}^{Qi,j} = \sum_{k=1}^{n_c} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{Qk,i,j}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U, g = l + 1, m_U, l = 1, m_U,$$

$$\Delta A_{\Delta z_m}^{Qi,j} = \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{s=1}^{m_{k,c}} \gamma_{m,s,k} \Delta \bar{A}_{zs}^{Qk,i,j}, j = i + 1, m_U, i = 1, m_U, k = 1, m_z^*,$$

$$\Delta A_{Ql,g}^{\Delta z_k} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \Delta \bar{A}_{Ql,g}^{zp,q} \gamma_{k,q,p}, g = l + 1, m_U, l = 1, m_U, k = 1, m_z^*,$$

$$\Delta A_{\Delta z q}^{\Delta z p} = \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=1}^{m_{p,c}} \sum_{s=1}^{m_{p,c}} \gamma_{k,q,p} \Delta \bar{A}_{zs}^{zp,q} \gamma_{k,s,p}, k = 1, m_z^*.$$

Выражения, дающие связь матрицы восприимчивостей сложной системы с матрицами восприимчивостей ее простых подсистем, дают возможность, имея банк данных матриц восприимчивостей простых подсистем, которые могут входить в различные сложные системы, определять матрицу восприимчивостей сложной системы, в которую входят эти простые подсистемы.

### *Обратимые и необратимые составляющие кинетической матрицы*

Перекрестные коэффициенты кинетической матрицы определяются обратимыми составляющими неравновесных процессов<sup>1</sup>: увлечением одних термодинамических координат другими и эквивалентностью термодинамических сил. Так, например, в случае термодиффузии тепловой поток увлекается диффузионным потоком, а разность температур, движущая наряду с разностями химических потенциалов диффузионный поток, эквивалентна «внешней» разности химических потенциалов. Проанализировав обратимые составляющие неравновесных процессов, можно определять, зная скорости и термодинамические силы, матрицу восприимчивостей.

### *Матричная формулировка кинетической теоремы термодинамики*

Итак, введенная кинетическая матрица, являющаяся шкалой кинетических свойств, позволяет связать термодинамические силы со скоростями, определяется кинетическими свойствами неравновесных систем. Поэтому, на основе введенной кинетической матрицы можно сформулировать матричную формулировку кинетической теоремы неравновесной термодинамики:

***Для любого состояния неравновесной системы существует положительно-определенная кинетическая матрица,***

---

<sup>1</sup> В настоящем пункте, как и в пункте 3.1.15, полагается, что из скоростей протекания неравновесных процессов вычтена инерционная обратимая составляющая.



*характеризующая особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемым вторым началом термодинамики, в общем случае зависящая от состояния системы, определяемая свойствами системы независимо от термодинамических сил, а также удовлетворяющая условиям:*

- 1) потенциально-потокосому условию;*
- 2) условию положительной определенности;*
- 3) условиям связи с матрицами увлечения термодинамических координат, матрицами эквивалентности термодинамических сил и необратимыми составляющими;*
- 4) условию связи кинетической матрицы сложной системы с кинетическими матрицами простых подсистем;*
- 5) в некоторой околоравновесной области кинетическая матрица постоянна.*

Введенная матричная формулировка кинетической теоремы неравновесной термодинамики позволяет замкнуть математический аппарат первого, второго и третьего начал термодинамики на случай неравновесных процессов. Кинетическая же формулировка кинетической теоремы неравновесной термодинамики представляет собой физический смысл этого замыкания.

Таким образом, кинетическая матрица (шкала кинетических свойств) играет для кинетической теоремы неравновесной термодинамики ту же роль, что и энтропия для второго начала термодинамики.

### **3.2.1.6. Среднестатистический характер нулевого и второго начал термодинамики**

В отличие от первого, третьего и четвертого начал термодинамики

нулевое и второе начала термодинамики являются среднестатистическими. Это объясняется случайной природой взаимодействия микрочастиц, составляющих систему. Именно поэтому в макроскопической динамике неравновесных процессов имеют место случайные факторы, которые в случае устойчивых движений создают шумы, а в случае неустойчивых движений эти факторы определяют дальнейшую судьбу неравновесной системы. Именно поэтому, выполняя описание неравновесных процессов, необходимо ввести характеристики случайных факторов. Такими характеристиками являются внутренние случайные силы, случайные составляющие внешних потоков, а также случайные изменения условий протекания неравновесных процессов. Поэтому, выполняя описания неравновесных процессов, необходимо эти случайные величины включить в уравнения баланса и потенциально-потоковые уравнения:

$$\begin{pmatrix} dz_1 \\ \vdots \\ dz_{m_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dz_1}{\delta \Delta z_1} & \dots & \frac{dz_1}{\delta \Delta z_{m_z}^*} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{dz_{m_z}}{\delta \Delta z_1} & \dots & \frac{dz_{m_z}}{\delta \Delta z_{m_z}^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \Delta z_1 \\ \vdots \\ \delta \Delta z_{m_z}^* \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d^{(e)} z_1 \\ \vdots \\ d^{(e)} z_{m_z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d_{\text{сл}}^{(e)} z_1 \\ \vdots \\ d_{\text{сл}}^{(e)} z_{m_z} \end{pmatrix},$$

$$dU_i = \delta^{(i)} Q_i - \sum_{j=1}^{m_z} Z_{i,j} dz_j + \delta^{(e)} Q_i + \delta_{\text{сл}}^{(e)} Q_i, \quad i = 1, m_U,$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta^{(\text{неп})} Q_{i,i+1}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta^{(\text{неп})} Q_{i,m_U}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,i+1} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{Qi,m_U} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} + \Delta X_{Qj,j+1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} + \Delta X_{Qj,m_U}^{(\text{сл})} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,i+1} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z}}^{Qi,i+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{Qi,m_U} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z}}^{Qi,m_U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} + \Delta X_{\Delta z_1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{m_z}} + \Delta X_{\Delta z_{m_z}}^{(\text{сл})} \end{pmatrix}, \quad i = 1, m_U - 1,$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta \Delta z_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{\delta \Delta z_{m_z}^*}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{m_U-1} \begin{pmatrix} \Delta A_{Qj,j+1}^{\Delta z_1} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{Qj,j+1}^{\Delta z_{m_z}^*} & \dots & \Delta A_{Qj,m_U}^{\Delta z_{m_z}^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{Qj,j+1} + \Delta X_{Qj,j+1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ \Delta X_{Qj,m_U} + \Delta X_{Qj,m_U}^{(\text{сл})} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} \Delta A_{\Delta z_1}^{\Delta z_1} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z}}^{\Delta z_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta A_{\Delta z_1}^{\Delta z_{m_z}^*} & \dots & \Delta A_{\Delta z_{m_z}}^{\Delta z_{m_z}^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_{\Delta z_1} + \Delta X_{\Delta z_1}^{(\text{сл})} \\ \vdots \\ \Delta X_{\Delta z_{m_z}} + \Delta X_{\Delta z_{m_z}}^{(\text{сл})} \end{pmatrix}.$$

Приведенные потенциально-потокковые уравнения и уравнения баланса со случайными составляющими дают возможность полного описания динамики неравновесных процессов, т.к. учитывают случайные факторы.

Именно внутренние случайные силы являются виновниками случайных нарушений нулевого и второго начал термодинамики. Однако вероятность значительных значений случайных сил, как и случайных составляющих внешних потоков, при которых становится заметным нарушение нулевого и второго начал термодинамики пренебрежимо мала. Но случайные силы, случайные составляющие внешних потоков, случайные факторы необходимо учитывать при описании систем вдали от равновесия.

### **3.2.2. Формализм описания неравновесных процессов потенциально-потокковым методом с использованием величин современной неравновесной термодинамики**

Итак, мы рассмотрели аксиоматику современной неравновесной термодинамики. Математический аппарат современной неравновесной термодинамики, основанный на приведенных выше началах, является замкнутым и позволяет полностью описать динамику системы.

Приступая к описанию динамики неравновесных систем, необходимо представлять структуру исследуемой неравновесной системы и процессов, в ней происходящих. Для этого необходимо представлять структуру исследуемой системы и процессы, в ней происходящие. Графически структуру исследуемой системы и процессы, в ней происходящие, можно представить, как показано на рисунке 8. Действительно, любая неравновесная система состоит из фаз и межфазных границ. Фаза в свою очередь состоит из веществ. Однако, в свете того, что мы при рассмотрении неравновесных процессов отказываемся от гипотезы локального термодинамического равновесия, в точках одной фазы может быть две и более температур – разные реагенты или разные группы реагентов или разные степени одного и того же реагента имеют различные температуры. Поэтому, в фазах мы отдельно выделяем вещества или группы веществ (подфазы), имеющие разные тем-

пературы (в общем случае неравновесные), а также отдельные вещества, температуры степеней свободы которых различаются.

Процессы, протекающие в неравновесной системе, можно подразделить на две группы:

- гомогенные (протекающие в одной фазе);
- гетерогенные, протекающие на границе раздела фаз.

Гомогенные процессы, протекающие внутри одной фазы, можно подразделить на:

- межподфазные процессы,
- на процессы между подфазами и отдельными веществами,
- на процессы между отдельными веществами в подфазе.

Описанные группы процессов показаны на рисунке 3.4.

Для анализа физико-химических процессов в системе необходимо иметь качественные знания в области физико-химических процессов, а также иметь банк данных химических превращений для веществ, используемых в системе.

Сформулировав список процессов, протекающих в системе, переходим к составлению уравнений этих процессов, используя описанную в предыдущем пункте аксиоматику современной неравновесной термодинамики. Для этого сперва задаем с координаты состояния неравновесной системы и координаты процессов, протекающих в неравновесной системе. Затем пишем уравнения баланса, связывающие координаты состояния с координатами процессов неравновесной системы (в соответствии с первым началом термодинамики и законами сохранения). Затем в соответствии со вторым началом термодинамики определяем термодинамические силы, движущие неравновесные процессы (в соответствии со вторым началом термодинамики, используя уравнения баланса). Для определения термодинамических сил необходимо знать потенциалы взаимодействия. Затем определяем матрицу восприимчивостей, используя кинетическую теорему неравновесной термодинамики и в соответствии с этим началом строим

потенциально-потокосые уравнения неравновесных процессов в системе, определив внешние потоки и случайные факторы. Затем выполняем численное решение полученной системы уравнений и рассчитываем выходные параметры, которые нужно определить в соответствии с поставленной задачей.



**Рисунок 3.4. Структура неравновесной системы и процессы, в ней происходящие**

Вышеописанная схема описания неравновесных процессов показана на рисунке 3.5. Если исследуемая система представляет собой систему с распределенными параметрами, то эту систему необходимо представить в виде системы взаимодействующих между собой элементов среды и для этих элементов среды записать систему уравнений в соответствии с вышеописанным формализмом. Если имеет место механическое движение (помимо физико-химических процессов), то необходимо полученную систему уравнений добавить уравнениями механики (в частности, механики сплошной среды). В случае, если имеют место электродинамические процессы – уравнениями электродинамики.

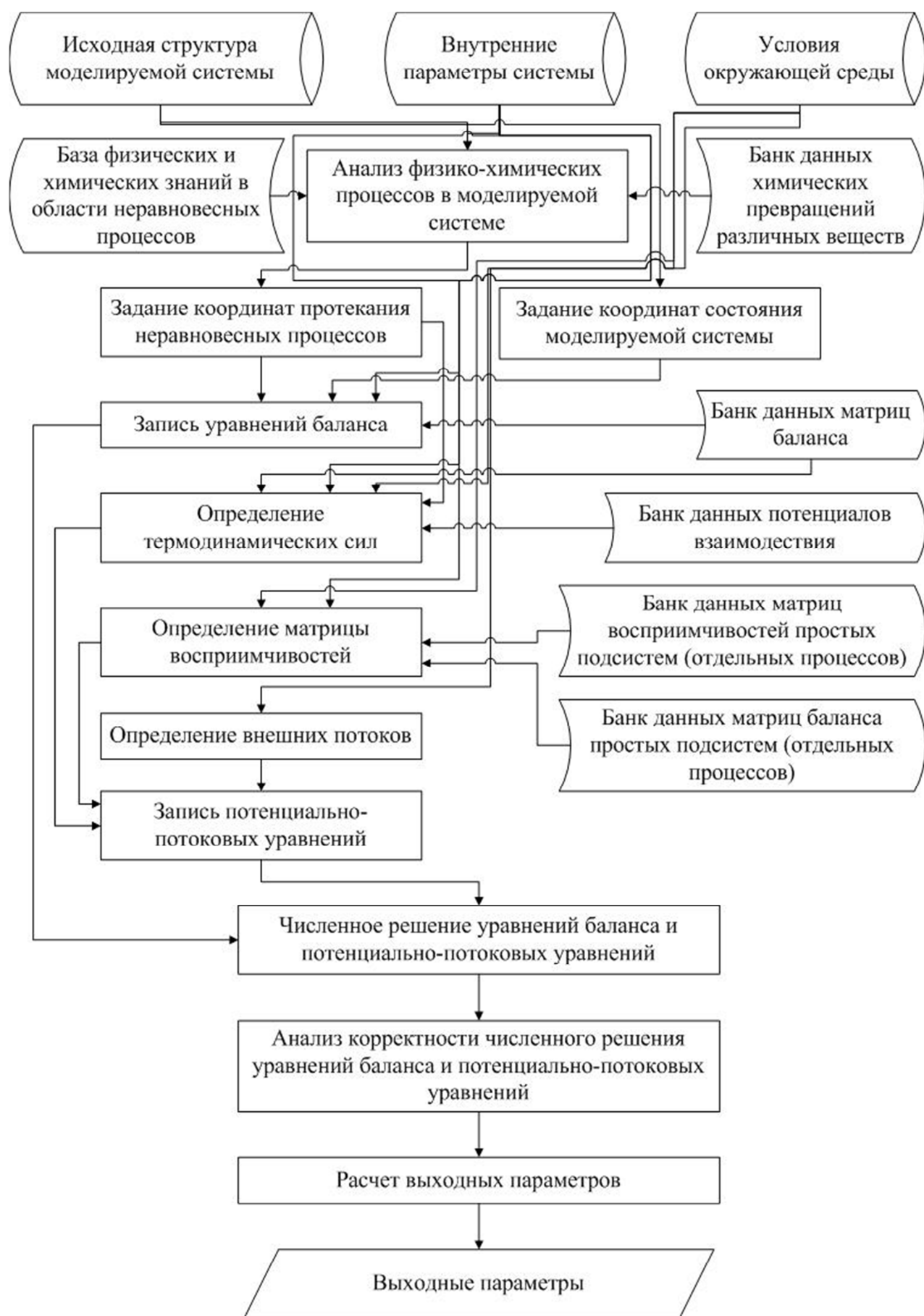


Рисунок 3.5. Формализм описания неравновесных процессов в замкнутой системе

Таким образом, в соответствие с вышеизложенным формализмом мы получим систему дифференциальных или интегро-дифференциальных уравнений в частных производных исследуемой неравновесной системы. Уравнения физико-химических процессов в соответствие со схемой, показанной на рисунке 9, которая была получена на основе потенциально-потокowego метода, формализм которого приведен в п. 1.5.5 первого раздела.

Для решения полученной системы динамических уравнений используются соответствующие численные методы. Для проверки корректности приближенного решения используются методы, изложенные в [149, 150].

### **3.2.3. Формализм определения кинетической матрицы с использованием величин современной неравновесной термодинамики**

Итак, мы рассмотрели формализм описания неравновесных процессов в рамках современной неравновесной термодинамики. Для описания неравновесных процессов в соответствие с этим формализмом необходимо знать из экспериментальных данных кинетические матрицы простых подсистем. Поэтому, в настоящем разделе мы рассмотрим формализм построения кинетической матрицы из ее обратимых составляющих, а также скоростей протекания неравновесных процессов и термодинамических сил, движущих эти процессы.

Построение кинетической матрицы простых подсистем осуществляется в соответствие с условиями связи матрицы восприимчивостей с матрицами увлечения термодинамических координат, матрицами эквивалентности термодинамических сил и необратимых составляющих матриц восприимчивостей. Это условие является частью кинетической теоремы неравновесной термодинамики.

Формализм построения кинетической матрицы потенциально-потокowych уравнений был разработан в пункте 1.5.2. В настоящем разделе были рассмотрены дополнительные обратимые составляющие кинетической матрицы и была получена связь между обратимыми составляющими

кинетической матрицы, используемыми в формализме построения кинетических матриц, изложенном в пункте 1.5.2, и этими дополнительными составляющими. Таким образом, после записи потенциально-поточковых уравнений в величинах, используемых в современной неравновесной термодинамике, в формализм построения кинетической матрицы необходимо внести некоторые коррективы.

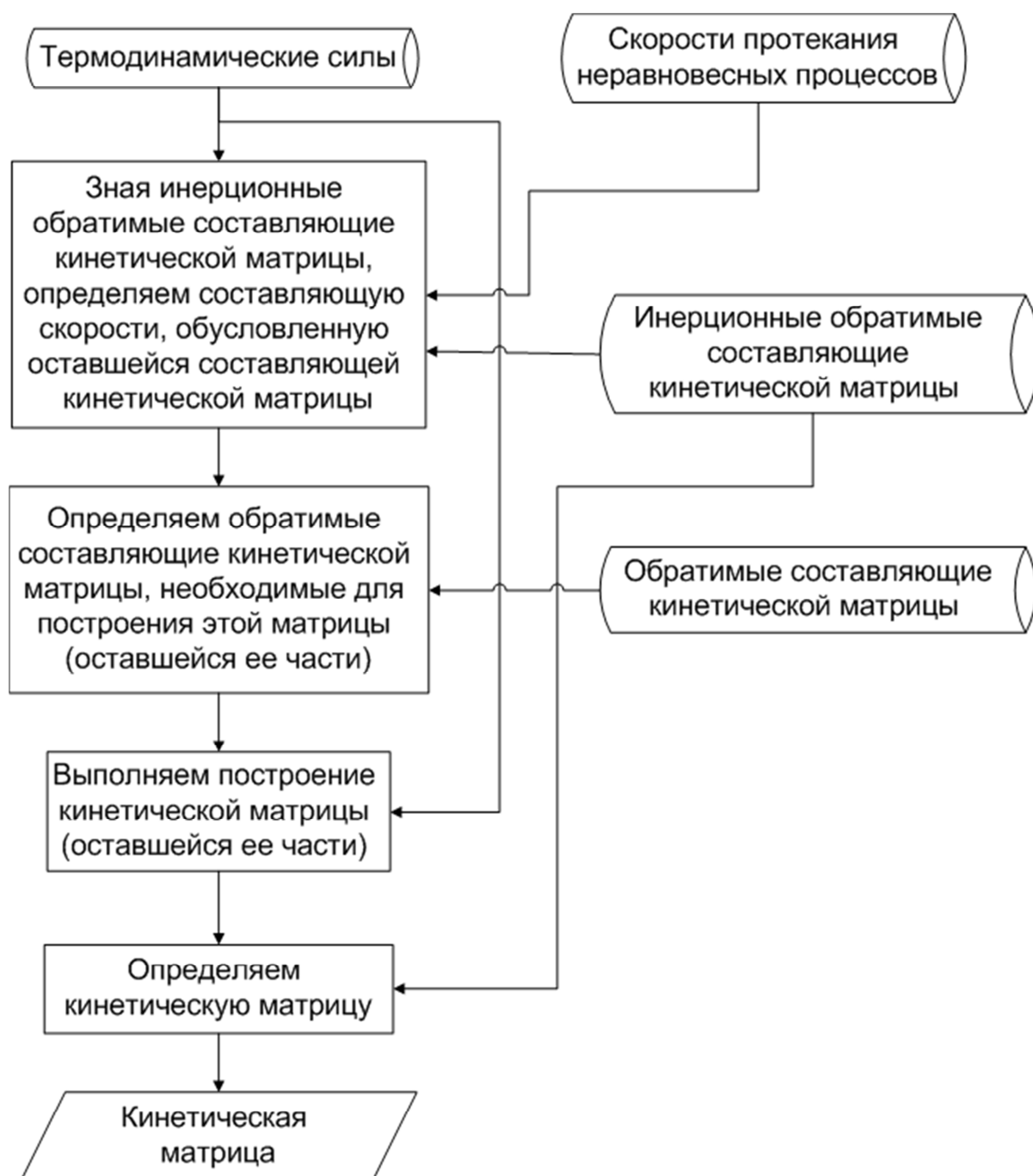


Рисунок 3.6. Схема построения кинетической матрицы простых подсистем из экспериментальных данных



Схема формализма построения кинетической матрицы показана на рисунке 3.6. В соответствие с этим формализмом мы также, используя известную инерционную обратимую составляющую, мы из скоростей протекания неравновесных процессов вычитаем составляющую скоростей протекания неравновесных процессов, обусловленную инерционной составляющей кинетической матрицы (пункт 1 формализма построения кинетической матрицы, изложенного в п. 1.5.2).

Затем, зная остальные обратимые составляющие матрицы восприимчивостей, мы определяем обратимые составляющие матрицы восприимчивостей, необходимые для построения этой матрицы в соответствии с пунктом 2 формализма построения кинетической матрицы, изложенного в п. 1.5.2, строим составляющую кинетической матрицы, зная скорости протекания неравновесных процессов и термодинамические силы, движущие эти неравновесные процессы. Затем к полученной составляющей кинетической матрицы прибавляем известную инерционную составляющую кинетической матрицы.

Выше отмечалось, что в случае систем с распределенными параметрами исследуемая система разбивается на элементы среды и записываются уравнения формализма для этих элементов. Затем осуществляется переход к пространственным величинам (тензорным) и дифференциальным и интегродифференциальным уравнениям в частных производных. Таким образом, показанная схема построения кинетических матриц справедлива и для систем с распределенными параметрами, только величины, используемые в этом формализме, будут пространственные (тензорные).

### **3.3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ**

Как отмечалось во введении, современная неравновесная термодинамика является макроскопическим подходом исследования неравновесных процессов. Поэтому эта наука в силу того, что она не вникает в молекулярно-кинетический механизм неравновесных процессов, основана на

макроскопических свойствах веществ и процессов, снимаемых из экспериментальных данных. В разных состояниях системы эти свойства веществ и процессов различны, поэтому для анализа динамики макроскопических (термодинамических) процессов необходимо иметь зависимость этих свойств веществ и процессов от состояния системы – уравнения состояния.

### **3.3.1. Кинетические уравнения состояния неравновесных систем**

В классической равновесной термодинамике термодинамические величины можно определить, зная термические и калорические уравнения состояния. Термическими уравнениями состояния являются уравнения состояния для потенциалов взаимодействия кроме температуры. Калорическими уравнениями состояния являются уравнения состояния для удельных теплоемкостей. Температуру в равновесных системах используют, как параметр состояния. Имея эти уравнения состояния, можно полностью описать равновесную систему и равновесные процессы в этой системе. [5, 7]

Классическая неравновесная термодинамика изучает системы, для которых применима гипотеза локального термодинамического равновесия (т.е. состоящие из равновесных подсистем, равновесных элементах среды, равновесных подсистем элемента среды (в случае химических реакций в потоке газа или жидкости, например)). Состояние каждой равновесной подсистемы такой системы описывается с использованием вышеперечисленных уравнений состояния. Термодинамические силы, движущие неравновесные процессы, определяются с использованием потенциалов взаимодействия, которые определяются из термических уравнений состояния, а температуры – параметры состояния подсистем. Но как многократно отмечалось выше, одни только термодинамические силы однозначно не определяют всей динамики протекания неравновесных процессов; эту динамику определяют еще и кинетические свойства неравновесных систем. Для учета кинетических свойств неравновесных систем в настоящей работе была введена кинетическая матрица, определяемая этими кинетическими

свойствами. Выше также многократно отмечалось, что кинетическая матрица сложной системы определяется через кинетические матрицы ее простых подсистем (отдельных совокупностей сопряженных между собой процессов и несопряженных с другими). Поэтому, для описания неравновесных процессов в классических неравновесных системах необходимо знать также кинетические матрицы простых подсистем в разных состояниях системы – кинетические уравнения состояния. Таким образом, для описания неравновесных процессов необходимы: термические уравнения состояния, калорические уравнения состояния и кинетические уравнения состояния.

Рациональная неравновесная термодинамика характеризуется в первую очередь отказом от гипотезы локального термодинамического равновесия. Как и в классических неравновесных системах для описания неравновесных процессов необходимо знать термодинамические силы и кинетические матрицы простых подсистем (видно из аксиоматики и формализма, приведенного в предыдущем параграфе). Термодинамические силы также определяются через потенциалы взаимодействия. Однако, как и видно из настоящей работы и из [22], в рациональной термодинамике теплоемкости не вводятся; там неравновесная температура не как параметр состояния, а как потенциал взаимодействия<sup>1</sup>. В классической равновесной термодинамике показывается, что удельная теплоемкость, определяемая как частная производная внутренней энергии по температуре при фиксированных координатах состояния, является положительной [7]. Это дает возможность однозначного перехода от внутренних энергий к температурам. В рациональной термодинамике в настоящей работе не доказывалась возможность такого перехода от неравновесных температур к внутренним

---

<sup>1</sup> В классической термодинамике равновесная температура тоже потенциал взаимодействия; однако она там используется как параметр состояния. В рациональной термодинамике целесообразно использовать внутренние энергии. Как координаты состояния. а температуру – как потенциал взаимодействия.

энергиям, поэтому зависимость неравновесной температуры от состояния системы отнесем к калорическим уравнениям состояния, зависимость остальных потенциалов взаимодействия от состояния системы отнесем к термическим уравнениям состояния, а зависимость кинетических матриц простых подсистем – к кинетическим уравнениям состояния. В предыдущем параграфе из формализма моделирования динамики неравновесных процессов видно, что для моделирования динамики неравновесных процессов необходимо и достаточно знать следующие экспериментальные данные:

- уравнения для матриц баланса;
- уравнения для потенциалов взаимодействия;
- уравнения для кинетических матриц простых подсистем.

Уравнения для матриц баланса получаются из соответствующих законов сохранения для конкретных явлений (из законов сохранения массы, законов стехиометрии, законов сохранения энергии). В уравнениях баланса также фигурируют потенциалы взаимодействия. Таким образом, для моделирования неравновесных процессов в системах, где гипотеза локального термодинамического равновесия неприменима, необходимо и достаточно знать термические, калорические и кинетические уравнения состояния.

Таким образом, для описания неравновесных процессов (в классической и рациональной неравновесной термодинамике) необходимы следующие уравнения состояния:

- калорические уравнения состояния (уравнения состояния для неравновесных температур или теплоемкостей);
- термические уравнения состояния (уравнения состояния для всех потенциалов взаимодействия, кроме неравновесных температур);
- кинетические уравнения состояния (уравнения состояния для кинетических матриц простых подсистем (отдельных сопряженных между собой процессов, не сопряженных с другими процессами)).

Эти уравнения состояния снимаются из экспериментальных данных.

### **3.3.2. Особенности экспериментальных исследований свойств веществ и процессов**

В предыдущем разделе отмечалось, что для описания систем, в которых протекают неравновесные процессы, необходимо знать термические, калорические и кинетические уравнения состояния. Эти уравнения состояния исследуются экспериментально. Экспериментальные данные необходимо получать в процессах, где эти свойства веществ проявляются. Процессы такие осуществляются в системах, наиболее оснащенных датчиками. Такие системы называются лабораторными [154]. Остальные системы называются эксплуатационными [154].

В разделе 1 был приведен формализм определения из экспериментальных данных кинетических матриц. В соответствие с этим формализмом для определения кинетических матриц из экспериментальных данных необходимо знать:

- скорости протекания неравновесных процессов;
- термодинамические силы;
- характеристики обратимых и необратимых составляющих кинетической матрицы.

Как многократно отмечалось выше, термодинамические силы определяются через потенциалы взаимодействия. Скорости протекания неравновесных процессов, как нетрудно видеть из приведенной в предыдущем параграфе аксиоматики и формализма современной неравновесной термодинамики, определяются из динамических кривых координат состояния и уравнений баланса. Обратимые и необратимые составляющие кинетической матрицы определяются путем модификаций исследуемой лабораторной системы, таких, при которых эти обратимые составляющие проявятся, также экспериментальных исследований соответствующих режимов этих систем. Например, термодиффузия обуславливается разностью напоров молеку-

лярных потоков вследствие разных температур по обе стороны поверхности диффузии. Поэтому, коэффициент эквивалентности разности температур разности химических потенциалов можно определить, создав по обе стороны диффундирующей поверхности такие концентрации при заданных температурах, при которых диффузионный поток отсутствует. Затем эту разность химических потенциалов делим на рассматриваемую разность температур и получаем коэффициент эквивалентности разности температур разности химических потенциалов (коэффициент эквивалентности термодинамических сил). Аналогично поступаем и в случае других неравновесных систем. Для каждой неравновесной системы свой алгоритм определения обратимых и необратимых составляющих матрицы восприимчивостей, т.к. физическая природа увлечения одних координат другими и коэффициентов эквивалентности термодинамических сил различна.

Таким образом, для экспериментальных исследований кинетической матрицы необходимо определить из экспериментальных данных потенциалы взаимодействия и координаты состояния. Для экспериментальных исследований потенциалов взаимодействия и координат состояния используются соответствующие датчики [160, 161]. Затем после экспериментальных исследований координат состояния определяем обратимые и составляющие матрицы восприимчивостей, а затем матрицу восприимчивостей.

Для экспериментального определения координат состояния и потенциалов взаимодействия используются различные физические и физико-химические методы. В соответствие с этими методами эти величины определяются путем косвенных измерений (с использованием этих физико-химических методов). Поэтому, для определения этих величин необходимы уравнения связи показаний, снимаемых с датчиков лабораторной установки, с экспериментально исследуемыми величинами. [160 – 163].

### **3.3.3. Представление свойств веществ и процессов**

Итак, как было установлено в настоящем параграфе, для моделирования динамики неравновесных процессов необходимо снять из экспери-

ментальных данных свойства веществ и процессов (потенциалы взаимодействия и матрицы восприимчивостей простых подсистем). Т.е. термические, калорические и кинетические уравнения состояния. Эти свойства веществ и процессов (уравнения состояния) можно представить следующими способами:

- аналитические выражения (явные или неявные);
- таблицы, в которых приводятся эти свойства веществ и процессов для различных состояний неравновесной системы и различных условиях протекания неравновесных процессов;
- комбинированный подход (использование аналитических выражений для уравнений состояния, в эти аналитические выражения входят задаваемые таблично зависимости некоторых величин от состояния системы).

Рассмотрим каждый из этих подходов отдельно.

Использование уравнений состояния в виде аналитических выражений возможно только в ограниченном числе случаев. Как правило, это идеальные системы [23]. Также возможны некоторые классы неидеальных систем. В подавляющем же большинстве случаев приходится пользоваться табличным заданием уравнений состояния.

Табличное задание уравнений состояния представляет собой приведение значений потенциалов взаимодействия и кинетических матриц для состояний системы из заданной области. Объем любой таблицы конечен, а множество состояний представляет собой континуум. Поэтому, при использовании табличным заданием уравнений состояния необходимо пользоваться кусочно-интерполяционными зависимостями. Поэтому, чем больше состояний приведено в таблице, тем больше ее объем.

Табличное задание уравнений состояния позволяет задать уравнения состояния любой термодинамической системы. В этом заключается ее преимущество перед аналитическим заданием уравнений состояния. Однако использование больших по объему таблиц, задающих уравнения состо-

яния, имеет очевидный недостаток, т.к. в силу большого объема доступ к тем или иным значениям характеристик свойств веществ и процессов превращается в отдельную проблему. Поэтому целесообразным является комбинированный подход задания уравнений состояния с использованием таблиц и аналитических выражений. При таком подходе объем таблиц минимизируется, т.к. часть информации зашивается в аналитические выражения. Именно такой подход представления уравнений состояний является наиболее приемлемым.

В классической термодинамике (в том числе и в классической неравновесной термодинамике) все используемые величины подразделяются на экстенсивные (аддитивные), значение которых прямо пропорционально массе, объему, и интенсивные (неаддитивные), значение которых не зависит от объема, массы, (принцип аддитивности) [5, 21]. От экстенсивных величин можно перейти к интенсивным (удельным), разделив экстенсивные величины на массу или объем. Поэтому, в случае классической термодинамики в виде таблиц следует задавать только зависимости удельных величин (или интенсивных величин) от других удельных (или других интенсивных величин). Таким образом, принцип аддитивности в классической термодинамике (в том числе и классической неравновесной термодинамике) дает возможность, используя задание уравнений состояния в таблично-аналитическом виде, сократить объем таблиц.

В рациональной неравновесной термодинамике принцип аддитивности в общем случае не выполняется [6]. Поэтому, в этом случае необходимы другие подходы задания таблично-аналитических зависимостей.

Также для задания таблично-аналитической зависимости свойств веществ и процессов (уравнений состояния) можно воспользоваться аналитическими зависимостями, получаемыми из микроскопической теории.

Таким образом, при задании уравнений состояния надо использовать принцип: больше аналитических выражений, меньше таблиц.



### 3.4. ФИЗИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ФОРМАЛИЗМА СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВОГО МЕТОДА

Во введении было отмечено, что существуют два подхода описания систем из большого числа частиц – макроскопический и микроскопический. Макроскопический подход является предметом современной термодинамики (рациональной термодинамики), а микроскопический подход – предметом статистической физики и кинетической теории. Термодинамика и статистическая физика — не всеобщая наука. Область ее применимости достаточно четко ограничена исследованием *термодинамических систем* (или *статистических систем* — равнозначный предыдущему термин, который может быть использован наравне с первым). Это понятие определяется не каким-то одним главным признаком таких систем, а целой совокупностью их основных физических особенностей. При этом они являются не просто характерными чертами, а скорее обязательными признаками тех систем, которые называются термодинамическими [5 – 7].

Рассмотрим их в удобной для нас последовательности [5 – 7]:

1. системы из большого числа взаимодействующих друг с другом и внешними полями частиц;
2. временные интервалы превышают время столкновения частиц и время свободного пробега;
3. для рассматриваемых систем выполняется нулевое начало термодинамики, согласно которому для каждой термодинамической системы существует равновесное состояние, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает, причем равновесные состояния обладают свойством транзитивности;
4. для рассматриваемых систем выполняются первое, второе и третье начала термодинамики.

Рассмотрим три вышеперечисленных признака более подробно. Го-

воря о пункте 1, под большим числом частиц понимается такое число частиц, при котором система проявляет статистические свойства. Решение на ЭВМ задачи для десятка-сотни упругих шариков дает поразительный результат [7]: в системе, состоящей из сотни упругих шаров, за время свободного пробега в системе устанавливается практически равновесное распределение шариков по скоростям и по координатам. Для системы, состоящей из десятка частиц, уже проявляются характерные статистические свойства [7]. Именно поэтому системы из большого числа частиц являются макроскопическими системами. [6, 7]

Также в пункте 1 говорится об ограниченности размеров системы – этим и объясняется парадокс тепловой смерти Вселенной. Вселенную нельзя рассматривать как макроскопическую изолированную систему, в которой энтропия является возрастающей функцией. [6, 7, 21]

Из сказанного следует вывод, что с помощью аппарата механики (классической или квантовой) не имеет смысла пытаться целиком описывать поведение систем *из большого числа частиц*, причем не только потому, что это технически неосуществимо (в механике аналитически решается задача двух тел; трех — уже в приближениях), но и вследствие того, что для описания макроскопического состояния макроскопической системы естественно использовать и макроскопические параметры, т.е. величины, измеряемые макроскопическими приборами и характеризующие какие-либо из свойств всей системы в целом (или свойства ее макроскопических частей). Чтобы «собрать» такую информацию о системе с микроскопической точки зрения (с точки зрения чисто механического подхода), такой прибор должен успеть за время измерения провзаимодействовать, естественно, с большим числом частиц системы. Этим и объясняется целесообразность требования пункта 2. Действительно, макроскопический подход рассматривает свойства большого числа частиц, а не каждой частицы; эти свойства меняются в результате взаимодействия всех этих частиц, а не одной пары частиц, поэтому и целесообразно рассматривать промежутки време-

ни, большие времена взаимодействия частиц и большие времена свободного пробега частиц, что и указано в пункте 2. [6, 7]

Одним из главных особенностей системы из большого числа частиц – наличие беспорядочного взаимодействия, что и объясняет эволюцию статистических распределений или, что эквивалентно, эволюцию значений макроскопических параметров, к равновесным в случае фиксированных внешних условий. Это и прописано в пункте 3. Именно беспорядочным взаимодействием микрочастиц, составляющих макросистему, объясняется наибольшая вероятность эволюции системы к равновесию. Состояние равновесия динамическое – каждая микрочастица совершает движение, а в целом свойства всей системы частиц остаются неизменными. Из беспорядочного характера взаимодействия следует также транзитивность равновесного состояния. [9, 21]

Именно стремление системы к равновесному состоянию равновесия в случае фиксированных внешних условий делает целесообразным выделение замкнутых и незамкнутых систем, вытекаемое из нулевого начала термодинамики. Именно благодаря стремлению неравновесных систем к равновесному состоянию возможно ввести для любой макроскопической системы функцию состояния системы – термодинамическую функцию Ляпунова, монотонно убывающую в случае замкнутости системы в силу ее эволюции, а через эту функцию определить термодинамические силы, движущие неравновесные процессы, что и было сделано в разделе 1 главе 1.1. Именно поэтому пункт 3, вытекающий из свойств систем из большого числа частиц, был положен в одну из основ разрабатываемого в разделе 1 главе 1.1 потенциально-потокowego метода моделирования неравновесных процессов.

Т.к. взаимодействие систем из большого числа частиц хаотично, то целесообразно способы передачи энергии подразделить на упорядоченную передачу энергии (совершение работы) и беспорядочную передачу (передачу теплоты). Об этих двух способах передачи энергии речь шла в разде-

ле 1 главе 1.1. Как и отмечалось в разделе 1 главе 1.1, работы могут быть разных видов, что связано с физической природой взаимодействия микро-частиц и особенностями движения микрочастиц в пространстве (работа расширения, работа по переносу диффузионного потока, и т.д.) [5, 6]. Поэтому, как и отмечалось в разделе 1 главе 1.1 и в [5, 6], в качестве параметров состояния выбираются внутренние энергии систем частиц и/или степеней свободы этих систем частиц и параметры состояния, изменение которых связано с совершением определенного вида работы. Такие параметры состояния, как и было отмечено в разделе 1 главе 1.1 и в [5, 6], являются координатами состояния.

Связь между теплотами, внутренними энергиями и работами в силу определения этих понятий дает закон сохранения энергии, принимающий здесь форму первого начала термодинамики. Второе начало термодинамики накладывает ограничение на преобразование теплоты в работу – полного преобразования теплоты в работу невозможно, в то время как полное преобразование работы в теплоту возможно. Это является также следствием хаотического взаимодействия микрочастиц, в результате которого наиболее вероятным течением процесса является такое течение, при котором степень беспорядочности распределения механических характеристик частиц увеличивается, т.е. имеет место переход упорядоченного движения в беспорядочное [21]. Т.е. переход работы в теплоту согласно определению работы и теплоты. Также второе начало термодинамики дает ограничение на перенос теплоты. Более того, из второго начала термодинамики следует стремление системы преобразовывать работу в теплоту, а также ликвидировать возможности для преобразования теплоты в работу. Третье же начало термодинамики характеризует поведение системы в области значений энергий, близких к основному состоянию (с точки зрения квантовой механики). Это поведение в системах из большого числа частиц определяется квантовой механикой этих частиц [7 – 9, 21].

Как было показано в главе 2.1, именно благодаря возможности пере-

дачи энергии путем беспорядочных взаимодействий, в уравнения баланса координат состояния, изменения которых связано с совершением работы, не входят внутренние энергии отдельных систем частиц или степеней свободы систем частиц.

Таким образом, беспорядочное взаимодействие микрочастиц включено в пункт 4.

Хаотическое взаимодействие большого числа частиц может быть разным – энергия взаимодействия микрочастиц, а также внутренние свойства микрочастиц разные. Именно этими свойствами (кинетическими свойствами) и определяются вероятности перехода [8, 9]; в случае макроскопического подхода эти кинетические свойства в полном объеме учитываются в матрице восприимчивостей [25, 64] (видно из 1.1). Как отмечалось выше и в [25, 64] именно кинетические свойства и определяют эволюцию неравновесной системы в направлении, указываемом вторым началом термодинамики в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения. Поэтому наличие кинетических свойств, определяющих эволюцию системы в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, постулируется в [25, 64] как кинетическая теорема неравновесной термодинамики. Матрица же восприимчивостей уравнений потенциально-потокowego метода, полностью вбирающая в себя все кинетические свойства системы, а потому называемая кинетической матрицей, имеет, таким образом, то же значение для кинетической теоремы неравновесной термодинамики, что и введенная Клаузиусом энтропия для второго начала термодинамики [25, 64]. Таким образом, кинетическая теорема неравновесной термодинамики может быть включена в пункт 4.

Нулевое, первое, второе, третье начала термодинамики являются следствием беспорядочного взаимодействия микрочастиц, а кинетическая теорема неравновесной термодинамики – разнообразием характеристик этого беспорядочного взаимодействия этих микрочастиц. Отсюда, зависимость кинетических матриц, как и было отмечено в предыдущей главе и в

[25, 64], для каждой системы своя – кинетическое уравнение состояния.

Следует также отметить, что в результате хаотического взаимодействия микрочастиц имеют место флуктуации макроскопических параметров. Поэтому в вышеприведенном формализме вводятся случайные силы и случайные составляющие внешних потоков, обусловленные этими флуктуациями. Распределение вероятностей этих случайных сил можно отнести к стохастическому уравнению состоянию.

Таким образом, подытоживая сказанное выше, можно вышеприведенные четыре пункта объединить в один, согласно которому вышеприведенный формализм может быть применен к системе из большого числа частиц, хаотически взаимодействующих, на промежутках времени, больших времени взаимодействия и свободного пробега микрочастиц. Беспорядочность взаимодействия микрочастиц вытекает из механики микрочастиц (классической или квантовой) [7]. Если бы существовали микрочастицы, взаимодействие которых не было бы беспорядочным, то рассматриваемый формализм к таким системам в общем случае был бы неприменим.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были рассмотрены общие особенности протекания неравновесных процессов с точки зрения макроскопического (термодинамического) подхода. Были проанализированы особенности протекания неравновесных процессов, вытекающие из нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики. Так нулевое начало термодинамики подразделяет термодинамические (макроскопические) системы на замкнутые (системы, находящиеся при фиксированных внешних условиях [7], например, изолированные системы, изобарно-изотермические системы, изохорно-изотермические системы, и т.д.) и незамкнутые. В соответствие с нулевым началом термодинамики замкнутые системы эволюционируют в состояние термодинамического равновесия, из которого самопроизвольно выйти не могут. На поведение незамкнутых систем нулевое начало термодинамики ограничений не накладывает. Первое начало термодинамики и другие законы сохранения накладывают связь на координаты состояния термодинамической (макроскопической) системы. Этим самым эти законы сохранения (в том числе и первое начало термодинамики) накладывают рамки на протекание неравновесных процессов. Второе начало термодинамики определяет направление, в котором протекают неравновесные процессы в рамках законов сохранения. Оно определяет функцию свободной энергии – часть внутренней энергии, которая согласно второму началу термодинамики может быть преобразована в работу. Согласно второму началу термодинамики неравновесные процессы в замкнутой системе протекают в рамках законов сохранения в направлении уменьшения свободной энергии. В незамкнутую систему свободная энергия может вноситься или выноситься с внешними потоками (путем совершения работы над системой или системой). Через функцию свободной энергии второе начало термодинамики с учетом законов сохранения позволяет определить термодинамические силы, движущие неравновесные процессы внутри системы.

Третье начало термодинамики накладывает дополнительные ограничения на протекание неравновесных процессов в области низких температур (в области внутренних энергий, близких к минимуму). Однако ни одно из этих начал не дает исчерпывающей информации относительно всех общих особенностей эволюции неравновесной системы (в то время как для анализа равновесных состояний нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики дают исчерпывающую информацию).

С целью выявления всех общих особенностей протекания неравновесных процессов был проведен обзор особенностей протекания неравновесных процессов. На основе этого обзора было показано, что термодинамические силы не определяют всех общих особенностей протекания неравновесных процессов. Помимо термодинамических сил эти особенности определяются еще и кинетическими свойствами неравновесных систем, причем от кинетических свойств не зависят термодинамические силы, движущие неравновесные процессы. Учет всех кинетических свойств дает наряду с термодинамическими силами и законами сохранения, а также с внешними потоками исчерпывающую информацию относительно детерминированной составляющей протекания неравновесных процессов в конкретной рассматриваемой системе. Для учета кинетических свойств вводится кинетическая матрица, определяемая этими свойствами. Наличие кинетических свойств неравновесных систем, определяющих особенности протекания неравновесных процессов независимо от термодинамических сил, является кинетической теоремой неравновесной термодинамики.

Любая реальная макроскопическая система является детерминировано-стохастической. Стохастическая составляющая имеет важное значение вдали от равновесия в неустойчивых состояниях. В этих состояниях флуктуации определяют дальнейшую эволюцию системы; в то время как в устойчивых состояниях флуктуации не нарушают динамической картины, а лишь создают шум. Поэтому, выполняя моделирование неравновесных систем, необходимо учитывать флуктуации, введя случайные силы и слу-



чайные составляющие внешних потоков.

Для математического описания неравновесных систем кинетическая матрица в настоящей работе вводится таким образом, что ее коэффициенты характеризуют восприимчивость неравновесных процессов к термодинамическим силам, движущим эти процессы. Это дает возможность записать потенциально-потокосые уравнения, описывающие динамику неравновесных процессов с учетом флуктуаций (как в замкнутой, так и в незамкнутой системе). В настоящей работе было проведено сопоставление потенциально-потокосого метода с существующими методами современной неравновесной термодинамики, а также с математическими моделями динамики отдельных неравновесных процессов (эти модели вбирают в себя термодинамические величины, например, химические потенциалы, абсолютные температуры). Было показано, что потенциально-потокосый метод часть методов современной неравновесной термодинамики вбирает в себя, а остальной части эквивалентен, но имеет некоторые преимущества. Математические модели динамики отдельных неравновесных процессов приводятся к потенциально-потокосой форме записи, а значит могут быть получены из потенциально-потокосого метода. При сведении этих моделей к потенциально-потокосой форме записи они вырождаются в уравнения состояния для кинетической матрицы – кинетические уравнения состояния. Таким образом, любая математическая модель любого неравновесного процесса может быть получена из потенциально-потокосого метода при кинетических уравнениях состояния, записанных с учетом тех или иных ограничений.

В общем случае кинетические уравнения состояния могут быть получены с использованием декомпозиции сложной системы на ее простые подсистемы. Кинетические уравнения состояния простых подсистем могут быть получены из экспериментальных данных с выделением в неравновесных процессах в исследуемой простой подсистеме обратимой и необратимой составляющей. Для построения кинетической матрицы простых под-

систем из экспериментальных данных вышеописанным способом в настоящей работе был разработан формализм. Матрица восприимчивостей сложной системы строится через матрицы восприимчивостей ее простых подсистем.

Для численной реализации математической модели любой конкретной неравновесной системы необходимы следующие экспериментальные данные (свойства веществ и процессов):

- зависимость потенциалов взаимодействия от состояния неравновесной системы – термические и калорические уравнения состояния;
- зависимость кинетических матриц простых подсистем (отдельных процессов, сопряженных между собой и несопряженных с другими процессами) от состояния системы – кинетические уравнения состояния;
- зависимость матриц баланса системы от ее состояния – получается из законов сохранения.

Таким образом, потенциально-поточный метод может быть в общем случае использован для моделирования динамики протекания неравновесных процессов. Причем как для систем с сосредоточенными параметрами, так и для систем с распределенными параметрами. В случае распределенных параметров исследуемая система разбивается на элементы среды и для этой системы элементов среды записываются потенциально-поточные уравнения плюс уравнения механики и электродинамики сплошной среды. Затем переходим к частным производным и выполняем численное моделирование динамики сплошной среды. Именно поэтому потенциально-поточный метод был положен в математическую основу кинетической теоремы неравновесной термодинамики и формализма современной неравновесной термодинамики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Старостин И.Е., Халютин С.П.** Потенциально-потокковый метод - инструмент качественного анализа и моделирования динамики неравновесных процессов // X Всероссийская научно-техническая конференция «Научные чтения по авиации, посвященные памяти Н.Е. Жуковского»: материалы X Всероссийская научно-техническая конференция «Научные чтения по авиации, посвященные памяти Н.Е. Жуковского». – М.: Издательский дом Академии им. Н.Е. Жуковского, 2013. – с. 40 – 45.
2. **Зарубин В.С.** Математическое моделирование в технике / Под ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко. - 2-е изд., стереотип. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 496 с. (Сер. Математика в техническом университете; Вып. XXI, заключительный).
3. **Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н.** Математическое моделирование механики и электродинамики сплошной среды. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана. – 2008. – 511 с.
4. **Гроот С.Р.** Термодинамика необратимых процессов. – М.: Гос.изд.техничко-теоретической литературы, 1956. – 281 с.
5. **Крутов В.И., Исаев С.И., Кожин И.А.** Техническая термодинамика./ Под ред. Крутова. – М.: Высшая школа, 1991 – 384 с.: ил.
6. **Эткин В.А.** Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). – СПб: Наука, 2008. – 409 с.
7. **Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика. Т.1: Теория равновесных систем: Термодинамика. – Изд. 2-е, суц. перераб. и доп. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 240 с. В 3-х т.
8. **Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика. Т.2: Теория равновесных систем: Статистическая физика. – Изд. 2-е, суц. перераб. и доп. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 432 с. В 3-х т.
9. **Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Тео-

- рия неравновесных систем. Изд. 2-е, суц. перераб. и доп. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 448 с. В 3-х т.
10. **Айзеншиц Р.** Статистическая теория необратимых процессов. – М.: Изд-во Иностр. лит., 1963. – 127 с.
  11. **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. М.: Мир, 1978. – 405 с. – В 2-х т.
  12. **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. М.: Мир, 1978. – 400 с. – В 2-х т.
  13. **Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж.** Расширенная необратимая термодинамика. — Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. — 528 с.
  14. **Базаров И.П.** Термодинамика. – М.: Изд-во «Высшая школа», 1991. – 376 с.
  15. **Агеев Е.П.** Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 136 с.
  16. **Старостин И.Е.** Математическое моделирование необратимых процессов. Квазиградиентный подход // Труды «ВВА им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина». Авиационное оборудование. – М.: Издательство ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», 2010. – С.176 – 181.
  17. **Старостин И.Е.** Потенциально-потокковые (квазиградиентные) имитационные математические модели неравновесных процессов // Моделирование неравновесных систем. Материалы тринадцатого всероссийского семинара. – Красноярск, 2010. – С. 187 – 192.
  18. **Халютин С.П., Старостин И.Е.** Потенциально-потокковый квазиградиентный метод моделирования неравновесных процессов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – Пенза: Издательство ПГУ, 2012. Т. 2. – С. 25 – 35.
  19. **Халютин С.П., Тюляев М.Л., Жмуров Б.В., Старостин И.Е.** Мо-

- делирование сложных электроэнергетических систем летательных аппаратов. – М.: Изд-во ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», 2010. – 188 с.
20. **Таганова А.А., Бубнов Ю.И., Орлов С.Б.** Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: Справочник. – СПб.:Химиздат, 2005. – 264с.: ил.
  21. **Сивухин Д.В.** Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Изд-во «Наука», 1990. – 591 с. В 5-ти т.
  22. **Быков В.И., Старостин И.Е., Халютин С.П.** Потенциально-поточковый метод и современная неравновесная термодинамика // Сложные системы. – М.: Изд-во МГУ, 2014. – № 1(10). – С. 4 – 30.
  23. **Пригожин И., Дефей Р.** Химическая термодинамика. – Новосибирск: Изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1966. – 500 с.
  24. **Полак Л.С.** Неравновесная химическая кинетика и ее применение. – М.: Изд-во «Наука», 1979. – 248 с.
  25. **Быков В.И., Старостин И.Е., Халютин С.П.** Кинетические свойства неравновесных систем. Четвертое начало термодинамики // Сложные системы. – М.: Изд-во МГУ, 2013. – № 4(9). – С. 68 – 86.
  26. **Старостин И.Е., Халютин С.П., Быков В.И.** Потенциально-поточковый метод – математическая основа четвертого начала термодинамики // Сборник материалов XXXVIII Дальневосточной математической школы-семинара им. Академика Золотова (1 – 5 сентября 2014). – Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2014. – с. 587 – 594.
  27. **Пригожин И., Кондепуди Д.** Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. – 462 с.
  28. **Эбелинг В.** Образование структур при необратимах процессах: введение в теорию диссипативных структур. – М.: Мир, 1979. – 280 с.
  29. **Быков В.И., Старостин И.Е., Халютин С.П.** Построение матрицы

- восприимчивостей потенциально-поточковых уравнений для простых подсистем сложной системы // Сложные системы. – М.: Изд-во МГУ, 2013. – № 3(8). – С. 66 – 86.
30. **Демидович Б.П.** Лекции по математической теории устойчивости. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1967. – 470 с.
  31. **Красовский И.Н.** Некоторые задачи теории устойчивости. – М.: Государственное изд-во физико-математической литературы, 1959. – 211 с.
  32. **Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н.** Химия. – М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – 778 с.
  33. **Старостин И.Е., Халютин С.П., Быков В.И.** Связь матрицы восприимчивостей потенциально-поточковых уравнений с физическими свойствами неравновесной системы // Инновации на основе информационных и коммуникационных технологий: Материалы X международной научно-практической конференции «Инфо-2013». – М.: МИЭМ НИУ ВШЭ, 2013. – С. 260 – 262.
  34. **Николис Г., Пригожин И.** Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
  35. **Жаботинский А.М.** Концентрационные автоколебания. – М.: Наука, 1974. – 179 с.
  36. **Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э., и др.** Основы биохимии. Т.1. – М.: Мир, 1981. – 539 с. В 3-х т.
  37. **Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э., и др.** Основы биохимии. Т.2. – М.: Мир, 1981. – 619 с. В 3-х т.
  38. **Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э., и др.** Основы биохимии. Т.3. – М.: Мир, 1981. – 731 с. В 3-х т.
  39. **Уэйн Р.** Основы и применения фотохимии. – М.: Мир, 1991. – 305 с.
  40. **Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.** Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. –

478 с.

41. **Рубин А.Б.** Биофизика. Т. 1. Теоретическая биофизика. – М.: Высшая школа, 1997. – 443 с. – в 2-х т.
42. **Исаев С.И., Кожин И.А., Кофанов В.И.** и др. Теория тепломассобмена: учебник для вузов. / Под ред. А.И. Леонтьева. – М.: Высш. шк., 1979. – 496 с.
43. **Зигель Р., Хауэл Дж.** Теплообмен излучением. – М.: Мир, 1975. – 935 с.
44. **Чандрасекар С.** Перенос лучистой энергии. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1953. – 432 с.
45. **Багоцкий В.С.** Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
46. Химическая энциклопедия. Т. 3. / Под ред. гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Изд-во «Большая российская энциклопедия», 1992. – 623 с. В 5-ти т.
47. Химическая энциклопедия. Т. 4. / Под ред. гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Изд-во «Большая российская энциклопедия», 1992. – 591 с. В 5-ти т.
48. **Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф.** Материаловедение. /под ред. Арзамасова Б. Н. 2-е изд. испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
49. **Ролов Б.Н., Юркевич В.Э.** Физика размытых фазовых переходов. / Под ред. Р.Е. Пасынкова. – Ростов: Изд-во Ростовского университета, 1983. – 320 с.
50. **Халютин С.П., Старостин И.Е.** Потенциально-потокосые математические модели необратимых процессов в электроэнергетике // XXXV Дальневосточная математическая школа-семинар имени академика Е.В. Золотова: материалы XXXV Дальневосточной математической школы-семинара имени академика Е.В. Золотова. – Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2010. – С. 398 – 403.
51. **Канатников А.Н., Крищенко А.П.** Линейная алгебра. – М.: Изда-

- тельство МГТУ имени Баумана. – 2003. – 336 с.
52. **Сена Л.А.** Единицы физических величин и их размерности. – М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. – 304 с.
  53. **Димов Ю.В.** Метрология, стандартизация и сертификация.– СПб.: Питер, 2005. – 432 с.
  54. **Старостин И.Е., Халютин С.П.** Единицы измерения коэффициентов кинетической матрицы потенциально-потокowych уравнений // Труды международного симпозиума «Надежность и качество»: в 2 т. – Пенза: ПГУ, 2014. – 1 т. – С. 134 – 136.
  55. **Старостин И.Е.** Построение для простых подсистем неравновесных систем матриц восприимчивостей потенциально-потокowych уравнений // Моделирование неравновесных систем: Материалы XVI всероссийского семинара, / Под. ред. М.Г. Садовского; отв. за вып. М.Ю. Сенашов; - Красноярск: Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук, 2013. – С. 151 – 156.
  56. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Квазиградиентные модели динамики сложных химических превращений в закрытых системах // Сложные системы. М.: Изд-во МГУ, 2012, № 3(4), С. 59 – 77.
  57. **Хванг С.Т., Каммермейер К.** Мембранные процессы разделения. – М.: Химия, 1981.–470 с.
  58. **Бахарева И.Ф.** Нелинейная неравновесная термодинамика. – Саратов: Издательство саратовского университета. 1976. – 150 с.
  59. **Старостин И.Е.** Учет случайных факторов при моделировании неравновесных процессов потенциально-потокowym методом // Инновационные информационные технологии: Материалы международной научно-практической конференции. Т. 2. – М.: МИЭМ НИУ ВШЭ, 2013. – С. 378 – 384.
  60. **Волков И.К., Зуев С.М., Цветкова Г.М.** Случайные процессы. / Под ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко. – 3-е изд. испр. – М.: Изд-во



- МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 448 с. (Сер. Математика в техническом университете; Вып. XVIII).
61. **Быков В.И., Старостин И.Е., Халютин С.П.** Анализ формирования диссипативных структур в сложных сосредоточенных системах на основе потенциально-потокowego метода. Кибернетический подход // Сложные системы, 2012. – № 4(5). – С. 72 – 89.
  62. **Быков В.И., Старостин И.Е., Халютин С.П.** Качественный анализ динамики процессов в неравновесных системах на основе потенциально-потокowego метода методом обратной связи // Информатика и системы управления: кибернетическая физика, 2013. – № 3(37). – С. 75 – 89.
  63. **Быков В.И., Халютин С.П., Старостин И.Е.** Качественный анализ динамики переходных процессов в неравновесных системах на основе потенциально-потокowego метода // Инновации на основе информационных и коммуникационных технологий: материалы международной научно-практической конференции «Инфо-2012» (Сочи, 1–10 октября 2012 г.). – М.: МИЭМ, 2012. – С. 232–238.
  64. **Старостин И.Е., Халютин С.П., Быков В.И.** Кинетические свойства неравновесных систем и связь их с уравнениями потенциально-потокowego метода // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2014. Т. 4. – С. 176 – 188.
  65. **Левин А.И.** Теоретические основы электрохимии. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – 1963.
  66. **Дамаснин Б.Б., Петрий О.А.** Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983.
  67. **Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф.** Электрохимические генераторы. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 448 с. ил.:
  68. **Хрусталеv Д.А.** Аккумуляторы. – М.: Изумруд, 2003. – 224 с. ил.:

69. **Юсти Э., Визиль А.** Топливные элементы. – М.: Мир, 1964
70. **Чечик Н.О.** Фотоэлементы и их применение. – М.: Гос. энергоиздат. 1955
71. **Френкс Р.** Математическое моделирование в химической технологии. // Химическая кибернетика. М.: Изд-во «Химия», 1971
72. **Мухленов И. П., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., и др.** Общая химическая технология. Ч.1. Теоретические основы химической технологии. – М.: Высшая школа, 1984
73. **Мухленов И. П., Авербух А. Я., Кузнецов Д. А., и др.** Общая химическая технология. Ч.1. Важнейшие химические производства. Изд. третье, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1977
74. **Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г.** Общая химическая технология: Учеб. для технических вузов. – 2-е изд. испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1990 - 520с.; ил.
75. **Мецлер Д.** Биохимия. Химические реакции в живой клетке. Т.1. – М.: Мир, 1980
76. **Рубин А.Б.** Биофизика. Т. 2. Биофизика клеточных процессов. – М.: Высшая школа, 1997. – 443 с. – в 2-х т.
77. **Хромов С. П., Петросянц М. А.** Метеорология и климатология: - Учебник. – 5-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 528с. ил.:
78. **Яковлев А.М.** Авиационная метеорология. – М.: Изд-во «Транспорт», 1971
79. **Харчян А. С., Морозов К. А., Луканин В. Н., и др.** Двигатели внутреннего сгорания. – М.: Всш. шк. 1985. – 311с.
80. **Феттер К.** Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967
81. **Соколова И. В., Веснеболоцкий К. И.** Электрохимические процессы: Лаб. практикум. – Балтийский государственный технический университет «Восинмех». СПб., 2001. 34с.
82. **Академия наук СССР: институт нефтехимического синтеза им.**

- Топчева А. В.** Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. – М.: Наука, 1969
83. **Архаров А. М., Исаев С. И., Кожин И. А., и др.** Теплотехника: Учеб. для студентов ВУЗов. – М.: Машиностроение, 1986. – 432с. ил.:
84. **Малахов А.И., Жуков А. П.** Основы металловедения и теории коррозии: Учебник для машиностроительных техникумов. – М.: Высшая школа, 1978. – 192с. ил.:
85. **Прейс Г. А., Сологуб Н. А., Рожнецкий И. А., и др.** Технология конструкционных материалов. – 2-е изд. перераб. и доп. – К.: Вышш. шк., 1991. – 391с. ил.:
86. **Фетисов Г. П., Карпман М. Г., Матюнин В. М., и др.** Материаловедение и технология металлов. – М.: Вышш. шк., 2001.
87. **Судзуки К., Фудеимори Х., Хасимото К.** Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987
88. **Бакастов С. С., Маркеллов П. П.**Авиационное материаловедение. – М.: Военное изд-во народного комиссариата обороны союза ССР, 1941
89. **Стратонович Р.Л.** Нелинейная неравновесная термодинамика. – М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1985. – 480 с.
90. **Агафонов С. А., Герман А. Д., Муратова Г. В.** Дифференциальные уравнения. Т VIII. М. – Издательство МГТУ им. Баумана. – 2006.
91. **Пармон В.Н.** Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков. Учеб. пособие. – Новосибирск: НГУ, 2004. – 296 с.
92. **Быков В.И.** Моделирование критических явлений в химической кинетике. – М.: КомКнига, 2007. – 328 с.
93. **Горбань А.Н.** Обход равновесия. Уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ. – Новосибирск: Наука, 1984. – 226 с.
94. **Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С.** Очерки о химической релаксации. – Новосибирск: Наука, 1986. – 320 с.

95. **Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П.** Термодинамические равновесия и экстремумы. Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах. – Новосибирск: Наука, 2001. – 296 с.
96. **Уэй Дж., Претер Ч.** // Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. 1965. С. 68–280.
97. **Быков В.И., Цыбенова С.Б.** // ДАН. 2010. С. 207–210.
98. **Быков В.И., Цыбенова С. Б.** // ДАН. 2010. С. 207–210.
99. **Димитров В.И.** Простая кинетика. – Новосибирск: Наука, 1982.
100. **Красноперов Л.Н.** Химическая кинетика. – Новосибирск: 1988.
101. **Трусов Б.Г.** // Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. «Естественные науки». 2005. № 3. С. 26-38.
102. **Циглер Г.** Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механики сплошной среды. – М.: «Мир», 1966. – 136 с.
103. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Квазиградиентные модели динамики закрытых химических систем // Химическая физика, 2012. Т. 31, № 1: № 1. – С. 38-42
104. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Квазиградиентные модели динамики процессов горения в закрытых системах // Доклады АН. 2013. Т. 451, № 1. с. 53 – 56.
105. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Описание динамики закрытых химических систем квазиградиентными моделями// Журнал физической химии, 2013, Т. 87, № 5. – С. 744 – 750.
106. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Применение потенциально-потокowego метода к моделированию процессов горения в закрытых системах//Одиннадцатая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. – Черноголовка, 2013. – с. 47 – 49.
107. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Моделирование процессов горения и взрыва потенциально-потокowym методом//Горение и взрыв. Выпуск

7. / Под общ. ред. С. М. Фролова. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2014. – С. 63 – 67.
108. **Мамаш Е.А.** Математическое моделирование критических явлений каталитических процессов с учетом неидеальности. / дисс. канд. физ.-мат. наук. КЫЗЫЛ, 2004, 200 с.
109. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Модели традиционной химической кинетики и потенциально-потоковые уравнения для закрытой системы // Вестник МИТХТ, 2014, т. 9, № 2. – С. 80 – 86.
110. **Печинкин А.В., Тескин О.И., Цветкова Г.М.** и др. Теория вероятностей. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2004. – 456 с.
111. **Коровин Н.В., Скундин А.М.** Химические источники тока: справочник. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
112. **Снегирев А.Ю., Курчакова А.С., Ермоленко Н.В., Кудрявцев Н.А., Быстров Ю.А.** Расчет электрохимических и тепловых процессов в литий-ионной ячейке с помощью диффузионной модели // Труды Четвертой Российской национальной конференции по теплообмену РНКТ-4 (Москва, 23 – 27 октября 2006г.), Т. 3. – М.: МЭИ, 2006. – С. 312 – 315.
113. **Кедринский И.А., Яковлев В.Г.** Литий-ионные аккумуляторы. – Красноярск: «Платина», 2002. – 268 с.
114. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Компьютерное моделирование активных слоев двойного суперконденсатора: гальваностатика, определение эффективных коэффициентов, расчет габаритных характеристик // Электрохимия, 2014, т. 50, № 1. – С. 16 – 29.
115. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Компьютерное моделирование активных слоев двойного суперконденсатора: оптимизация режимов заряда и структуры активного слоя, расчет габаритных характеристик // Электрохимия, 2014, т. 50, № 3. – С. 235 – 249.
116. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом: моделирование зерен под-

- ложки, расчет габаритных характеристик катода// Электрохимия, 2013, т. 49, № 2. – С. 165 – 176.
117. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: полноценные комбинированные зерна углеродистой подложки, расчет габаритных характеристик// Электрохимия, 2013, т. 49, № 5. – С. 480 – 492.
118. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Литий-ионный аккумулятор, гальваностатика: компьютерное моделирование и расчет характеристик активных слоев анода произвольной толщины с низкими значениями коэффициента диффузии атомов лития// Электрохимия, 2013, т. 49, № 6. – С. 614 – 625.
119. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Компьютерное моделирование работы положительного электрода литий-ионного аккумулятора: оптимизация состава активной массы// Электрохимия, 2012, т. 48, № 9. – С. 981 – 990.
120. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Компьютерное моделирование работы литий-ионного аккумулятора: гальваностатика, центральная проблема теории, расчет характеристик тонких активных слоев с низкими значениями коэффициента диффузии// Электрохимия, 2011, т. 47, № 11. – С. 1323 – 1333.
121. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: гальваностатический разряд, активные зерна интеркалятора, роль диффузионных ограничений // Электрохимия, 2011, т. 47, № 3. – С. 310 – 320.
122. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: гальваностатический разряд, модель пористого электрода и пленочная модель // Электрохимия, 2011, т. 47, № 3. – С. 321 – 331.

123. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: модель равновеликих зерен, гальванический режим разряда, расчет характерных параметров// *Электрохимия*, 2011, т. 47, № 1. – С. 65 – 76.
124. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Компьютерное моделирование работы положительного электрода литий-ионного аккумулятора: модель равновеликих зерен, перколяционные расчеты// *Электрохимия*, 2011, т. 47, № 1. – С. 77 – 89.
125. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: гальваностатика, проблема расчета рабочих параметров// *Электрохимия*, 2011, т. 47, № 7. – С. 820 – 832.
126. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Расчет оптимальных толщин активного слоя кислородного и воздушного катодов топливного элемента с нафилем и платиной // *Электрохимия*, 2009, т. 45, № 2. – С. 193 – 202.
127. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Щелочной топливный элемент: расчет и сравнение габаритных токов гидрофобизированных катодов с тонким активным слоем регулярной структуры и с тонким активным слоем стохастической структуры// *Электрохимия*, 2008, т. 44, № 11. – С. 1311 – 1320.
128. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Водородно-кислородный (воздушный) топливный элемент с нафилем и платиной: расчет габаритных характеристик, сравнение механизма действия катода с полимерным электролитом и гидрофобизированным катодом и жидким электролитом // *Электрохимия*, 2008, т. 44, № 11. – С. 1321 – 1332.
129. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Расчет габаритных характеристик катода топливного элемента с нафилем и платиной с учетом процессов газо- и парообмена в газодиффузионном слое // *Электрохимия*,

2008, т. 44, № 8. – С. 981 – 992.

130. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Гидрофобизированный кислородный катод топливного элемента с жидким электролитом: оценка габаритных токов и толщин // *Электрохимия*, 2007, т. 43, № 2. – С. 154 – 164.
131. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: расчет габаритных токов при наличии газодиффузионного слоя // *Электрохимия*, 2007, т. 43, № 1. – С. 27 – 35.
132. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Активный слой катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом: влияние концентрации паффона на габаритные характеристики // *Электрохимия*, 2006, т. 42, № 7. – С. 799 – 805.
133. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Теория пористых электродов: расчет габаритных характеристик катода для случая, когда поляризационная кривая имеет участки с различными наклонами // *Электрохимия*, 2006, т. 42, № 7. – С. 806 – 812.
134. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Расчет характерной объемной плотности тока в катоде водородно-кислородного топливного элемента с твердым полимерным электролитом // *Электрохимия*, 2005, т. 41, № 9. – С. 1109 – 1119.
135. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Катод водородно-кислородного топливного элемента с твердым полимерным электролитом: влияние затопления пор водой на характеристики активного слоя // *Электрохимия*, 2005, т. 41, № 1. – С. 35 – 47.
136. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Компьютерное моделирование структуры пористых электродов с иммобилизованным ферментом и наноразмерными частицами носителя // *Электрохимия*, 2005, т. 41, № 6. – С. 738 – 747.
137. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Расчет электрохимической активности пористых электродов регулярной структуры с иммобилизованным



- ферментом // Электрохимия, 2004, т. 40, № 1. – С. 34 – 44.
138. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Компьютерное моделирование пористых электродов с иммобилизованным ферментом: подложки с частично регулярной структурой // Электрохимия, 2003, т. 39, № 12. – С. 1476 – 1486.
139. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: учет процесса диффузии кислорода в зернах подложки//Альтернативная энергетика и экология, 2014, № 6(146). – С. 8 – 15.
140. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: формирование полноценных зерен углеродной подложки, расчет габаритных характеристик// Альтернативная энергетика и экология, 2012, № 2. – С. 132 – 145.
141. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.** Литий-ионный аккумулятор, гальваностатический режим разряда: расчет рабочих параметров анода с высокими и низкими значениями коэффициента диффузии атомов лития// Альтернативная энергетика и экология, 2012, № 9. – С. 142 – 151.
142. **Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.** Литий-ионный аккумулятор, гальваностатический режим разряда: расчет рабочих параметров анода с высокими и низкими значениями коэффициента диффузии атомов лития // Известия высших учебных заведений: физика, 2010, т. 53, № 3-2. – С. 205 – 210.
143. **Ewans R.B., Watson G.M., Truitt J.** //Journ. Appl. Phys., 1963, 233(9), P.2682-2688; 234(7), pp. 2020 - 2026.
144. **Фольмер М.** Кинетика образования новой фазы. М.: Изд-во «Наука», 1986. – 208 с.
145. **Гудилин Е.А., Алексеев А.А.** Процессы кристаллизации в химиче-

- ском материаловедении: методическая разработка к курсу лекций «Функциональные материалы». М.: Изд-во МГУ, 2006. – 90 с.
146. **Бессонов Л.А.** Теоретические основы электротехники: электрические цепи. – М.: Высшая школа, 1996. – 638 с.
147. **Сидоров А.В., Кузнецов Д.В., Зайцев А.А.** Моделирование нестационарных термодиффузионных потоков в вязкой электропроводящей жидкости // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки, 2014, № 4(32). – С. 142 – 153.
148. **Колесников К.С.** Курс теоретической механики. – М.: МГТУ им. Баумана, 2005. – 736 с.
149. **Старостин И.Е., Халютин О.С.** Анализ корректности численного решения потенциально-потокowych уравнений в сосредоточенных параметрах // Труды международного симпозиума «Надежность и качество»: в 2 т. – Пенза: ПГУ, 2014. 1 т. – С. 126 – 130.
150. **Старостин И.Е.** Алгоритм численного интегрирования потенциально-потокowych уравнений в сосредоточенных параметрах с контролем корректности приближенного решения//Компьютерные исследования и моделирование, 2014, т. 6, № 4. – С. 479 – 493.
151. **Ванько В.И., Ермошина О.В., Кувыркин Г.Н.** Вариационное исчисление и оптимальное управление: Учеб. для вузов.– М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 488 с.
152. **Боресков Г.К.** Катализ: вопросы теории и практики: избр. тр. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1987. – 536 с.
153. **Быков В.И., Старостин И.Е.** Анализ потенциально-потокowym методом химических превращений в изолированной гомогенной системе в случае разных температур реагентов // Инновации на основе информационных и коммуникационных технологий: материалы международной научно-практической конференции «Инфо-2012» (Сочи, 1–10 октября 2012 г.). – М. : МИЭМ, 2012. – С. 226–231.
154. **Старостин И.Е., Степанкин А.Г.** Об идентификации в лаборатор-

- ных установках входящих в потенциально-потокосые уравнения характеристик свойств веществ и процессов // Труды международного симпозиума «Надежность и качество», Т.1, 2015. – С. 161 – 164.
155. **Норенков И.П.** Основы автоматизированного проектирования: Учеб. для вузов. - М.: Изд-во МІТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. - 336 с.
156. **Старостин И.Е., Степанкин А.Г., Быков В.И.** Концепция программного комплекса имитационного моделирования неравновесных систем и определения свойств веществ и процессов из экспериментальных данных // Труды международного симпозиума «Надежность и качество», Т.2, 2015. – С. 207 – 209.
157. **Старостин И.Е., Степанкин А.Г., Быков В.И.** Концепция программно-аппаратного комплекса имитационного моделирования и экспериментального определения свойств веществ и процессов неравновесных систем // Компьютерные измерительные технологии. Материалы I международного симпозиума, 2015. – С. 316 – 318.
158. **Старостин И.Е.** Выбор шага интегрирования по времени при численном решении потенциально-потокосых уравнений неравновесных процессов в сосредоточенных параметрах // Труды международного симпозиума «Надежность и качество», Т.1, 2015. – С. 156 – 160.
159. **Старостин И.Е., Быков В.И.** Оценка допустимости погрешности измерения свойств веществ и процессов для моделирования неравновесных процессов потенциально-потокосым методом // Труды международного симпозиума «Надежность и качество», Т.2, 2015. – С. 203 – 206.
160. **Васильев Б.П.** Аналитическая химия. В 2-х ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
161. **Васильев Б.П.** Аналитическая химия. В 2-х ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
162. **Шишкин И.Ф.** Теоретическая метрология. Часть 1. Общая теория

измерений/ И.Ф. Шишкин. – СПб., Питер, 2010. – 192 с.

163. **Шишкин, И.Ф.** Теоретическая метрология. Часть 2. Обеспечение единства измерений / И.Ф. Шишкин. – СПб., Питер, 2012. – 240 с.

***И. Е. Старостин, В. И. Быков***  
**Кинетическая теорема современной  
неравновесной термодинамики**

***I. E. Starostin, V. I. Bykov***  
**Kinetic theorem of modern  
non-equilibrium thermodynamics**

Published in the author's edition

Assigned to print 20.12.2017. Format 60x84/16.  
CPP 13, 74. Order 24. Circulation 500

Open Science Publishing,  
Lulu Press, Inc.,  
3101 Hillsborough St., Raleigh,  
North Carolina 27607, USA

Printed in Open Science Publishing  
217-109 Socialisticheskii St.,  
Barnaul, 656049, Russia,  
+7 (3852) 57-75-92  
+7 (923) 657-75-92  
info@openscience.su  
www.openscience.su