КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ И СВЯЗЬ ИХ С УРАВНЕНИЯМИ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВОГО МЕТОДА

Аннотация.

Актуальность и цели. В последние годы становится известным все большее число сравнительно простых примеров (в физике, химии, биологии) спонтанного возникновения в неупорядоченных системах пространственных и временных структур, т.е. самоорганизации при необратимых процессах. Опыт показывает, что самоорганизация не является универсальным свойством материи, а существует лишь при особых внутренних и внешних условиях; вместе с тем это свойство не связано с каким-то особым классом веществ. Целью настоящей работы является рассмотрение физических и физико-химических свойств неравновесных систем, которые определяют особенности протекания этих процессов в этих системах, в том числе возникновения диссипативных структур и процессов перехода к ним, связь этих свойств с уравнениями потенциально-потоккового метода, разработанного авторами ранее, а также связи потенциально-потокковых уравнений с современной неравновесной термодинамикой.

Материалы и методы. Рассмотрение особенностей протекания неравновесных процессов в неравновесных системах, связь их с физическими и физико-химическими свойствами этих систем проводится на основе литературного обзора различных неравновесных процессов. Рассмотрение связи этих свойств с уравнениями потенциально-потоккового метода проводится на основе ранее опубликованных авторами статей, посвященных этому методу. Связь потенциально-потокковых уравнений с современной неравновесной термодинамикой проводится на основе сопоставления нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики с потенциально-потокковым методом.

Результаты. На основе литературного обзора особенностей протекания неравновесных процессов в различных неравновесных системах в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, был сделан вывод, что эти особенности определяются такими физическими и физико-химическими свойствами системы, называемыми кинетическими, от которых не зависят термодинамические силы, движущие эти неравновесные процессы. Это следует из экспериментальных данных относительно большого числа неравновесных систем и кинетической теории. Было показано, что кинетическими свойствами определяется матрица восприимчивостей неравновесной системы, входящая в потенциально-потокковые уравнения, характеризующая восприимчивость системы к термодинамическим силам. Наличие кинетических свойств неравновесных систем не следует из нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики, а потому является некоторым положением, дополняющим нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики, а потенциально-потокковые уравнения – математической формулировкой этого положения.

Выводы. Особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, определяется кинетическими свойствами неравновесной системы, от которых не зависят термодинамические силы в этой системе и которые определяют матрицу восприимчивостей потенциально-потокковых уравнений. Это является положением, дополняющим нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики. Потенциально-потокковые уравнения – математическая формулировка этого положения.

Ключевые слова: самоорганизация, неравновесная система, диссипативная структура, уравнения потенциально-потокowego метода, термодинамика.

I. E. Starostin, S. P. Khalyutin, V. I. Bykov

KINETIC PROPERTIES OF NONEQUILIBRIUM SYSTEMS AND THEIR RELATIONSHIP WITH EQUATIONS OF POTENTIAL-STREAMING METHOD

Abstract.

Background. In recent years it has been discovered more relatively simple examples (in physics, chemistry, biology) of spontaneous formation of disordered systems of spatial and temporal structures, i.e., self-organization in irreversible processes. The experience shows that self-organization is not a universal property of matter, and exists only in specific internal and external conditions, however, this property is not associated with any particular class of substances. The purpose of this paper is to examine physical and physico-chemical properties of non-equilibrium systems that determine the characteristics of these processes in these systems, including the formation of dissipative structures and processes of transition thereto, the relationship of these properties with the equations of the potential-streaming method developed earlier by the authors, and communication of the potential-streaming equations with modern non-equilibrium thermodynamics.

Materials and methods. Consideration of the characteristics of the flow of non-equilibrium processes in nonequilibrium systems, their relationship with the physical and physico-chemical properties of these systems is based on a literary review of various non-equilibrium processes. Consideration of these properties' connection with the equations of the potential-streaming method is based on the articles devoted to this method, previously published by the authors. The connection of the potential-streaming equations with modern nonequilibrium thermodynamics is drawn on the basis of comparing the zero, first, second and third laws of thermodynamics with the potential-streaming method.

Results. Based on the literary review of the features of non-equilibrium processes in various non-equilibrium systems in directions indicated by the second law of thermodynamics, it was concluded that these features are determined by the physical and physico-chemical properties of the system, called kinetical, which do not depend on the thermodynamic forces driving these non-equilibrium processes. It follows from the experimental data on a large number of equilibrium systems and kinetic theory. It is shown that the kinetic properties determine the matrix of susceptibilities of a non-equilibrium system, included in the potential-streaming equations, characterizing the susceptibility of the system to the thermodynamic forces. The presence of the kinetic properties of non-equilibrium systems does not follow from the zero, first, second and third laws of thermodynamics, and in fact is some supplementary provision to the zero, first, second and third law of thermodynamics - and the potential-streaming equations are a mathematical formulation of this provision.

Conclusions. Special features of the non-equilibrium processes in the direction, indicated by the second law of thermodynamics, are determined by the kinetic properties of a non-equilibrium system, which do not depend on the thermodynamic forces in the system, and determine the matrix of susceptibilities of the potential-streaming equations. This is a position supplementing the zero, first, second and third law of thermodynamics. The potential-streaming equations are a mathematical formulation of this provision.

Key words: self-organization, non-equilibrium system, dissipative structure, equations of the potential-streaming method, thermodynamics.

Введение

В настоящее время для исследования неравновесных процессов существует два подхода: микроскопический и макроскопический [1–9].

Микроскопический подход описания неравновесных процессов основан на неравновесной статистической механике и кинетической теории, основывающихся на уравнениях движения частиц [6–9]. Эти теории базируются на известных моделях молекул и применяются для определенных классов необратимых процессов [6–9]. Поэтому эти теории, несмотря на то, что дают глубокое физическое описание явлений [7], не нашли широкого применения для моделирования неравновесных процессов [1–3].

Макроскопический подход основан на современной термодинамике [1–4, 10–12]. 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 телами [2–4, 10–12]. Поэтому термодинамика имеет **всеобщее методологическое значение** [2–4, 10–12].

В настоящей статье рассматриваются на основе литературного обзора общие особенности протекания неравновесных процессов с точки зрения макроскопического подхода, связанные с физическими и физико-химическими свойствами неравновесных систем, а также связь этих свойств с уравнениями потенциально-потокowego метода, разработанного в [10, 11], который может быть применен в общем случае для анализа и моделирования особенностей динамики протекания неравновесных процессов.

1. Постановка задачи

Как известно из неравновесной термодинамики, причиной и необходимым условием протекания неравновесных процессов являются термодинамические силы, действующие в рассматриваемой системе [1, 3, 6, 12–15]. Но для анализа и моделирования динамики протекания неравновесных процессов необходимо знать связь этих сил со скоростями протекания неравновесных процессов [3]. В общем случае неравновесных процессов эта связь выражается через уравнения потенциально-потокowego метода, предложенного в [10, 11], посредством введения в [10, 11] матрицы восприимчивостей к термодинамическим силам. Уравнения потенциально-потокowego метода имеют вид [10, 11]:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) + \frac{d^e \mathbf{x}}{dt}, \quad \mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = -(\nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}), \mathbf{U}))_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})},$$
$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \left(\frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P})}{\partial x_m} \right)_{\mathbf{P}=\mathbf{P}(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \left(\frac{d\mathbf{x}}{dt} - \frac{d^e \mathbf{x}}{dt} \right) + \frac{d^e \mathbf{y}}{dt}, \quad (1)$$

где $\mathbf{U}$ – параметры, характеризующие условия протекания неравновесных процессов в неравновесной системе (например, геометрия камеры сгорания, число молей катализатора и т.д.); $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ – координаты состояния системы, причем $\mathbf{x}$ – независимые координаты состояния, а $\mathbf{y}$ выражаются через $\mathbf{x}$

и параметры баланса $\mathbf{P}$ (например, суммарная масса системы, суммарная внутренняя энергия системы) посредством уравнений баланса:

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{P}); \quad (2)$$

$\frac{d^e \mathbf{x}}{dt}$, $\frac{d^e \mathbf{y}}{dt}$ – составляющие скоростей протекания неравновесных процессов $\frac{d\mathbf{x}}{dt}$, $\frac{d\mathbf{y}}{dt}$, обусловленные взаимодействием рассматриваемой системы с внешними системами (потоки извне); $\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ – термодинамические силы, движущие неравновесные процессы в рассматриваемой системе; $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ – положительно определенная матрица восприимчивостей, коэффициенты которой характеризуют восприимчивости системы к термодинамическим силам [10, 11]; $F(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ – свободная энергия системы, определяемая методами классической или рациональной термодинамики [1–4, 6, 10–15]. Построение матриц восприимчивостей освещено в работах [10, 16].

Задачами, решаемыми в настоящей работе, являются:

– рассмотрение общих особенностей протекания неравновесных процессов, а также связи физических и физико-химических свойств с этими особенностями и потенциально-потокowymi уравнениями (1);

– рассмотрение связи физических и физико-химических свойств системы, а также потенциально-потокowych уравнений (1) с современной термодинамикой.

2. Особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемом вторым началом термодинамики. Кинетические свойства

Одним из необходимых условий возникновения диссипативных структур является удаленность открытой термодинамической системы от состояния равновесия. Но опыт показывает, что удаленности системы от равновесного состояния, наличия больших отклонений от равновесия еще недостаточно для возникновения диссипативных структур, необходимы также особые условия и взаимодействия – кооперативности характера поведения микроскопических процессов [15, 17, 18].

Условие кооперативности характера поведения отражает причинность этих процессов на микроскопическом уровне. Только в том случае, когда микропроцессы в силу наличия особых связей являются кооперативными (в противоположность обычной тенденции к хаотическому поведению), в природе наблюдается спонтанное возникновение структур [15, 17, 18].

Рассмотрим примеры диссипативных структур. Рассмотрение мы начнем с химических автоколебаний, подробно рассмотренных в [15, 17–19]. Рассмотрим колебательную реакцию Белоусова – Жаботинского [19]. Автоколебания в этой колебательной реакции основаны на ингибиторном действии иона брома. Ингибирующий эффект ионов брома и является причиной и необходимым условием возникновения колебаний в реакции Белоусова-Жаботинского [19]. Также в зависимости от типа катализатора в колебательных химических системах, подобных системе Белоусова – Жаботинского, наблюдаются изменение частоты этих колебаний.

Особенности химических колебаний в системе гликолиза также определяются активностью ферментов – биохимических катализаторов [19–22]. 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 [20–22]. Генерация нервного импульса происходит за счет изменения проводимостей для соответствующих ионов [19–22], которая определяется их подвижностью [23].

С точки зрения неравновесной термодинамики протекание химических превращений в химически-реагирующей системе вызывается химическими средствами – термодинамическими силами, движущими эти химические реакции [1, 12, 13]. Но помимо термодинамических сил, движущих эти превращения, скорости этих превращений определяются также энергией активации, частотой столкновений молекул, от которых не зависят химические потенциалы, а значит, и химические средства [12, 13, 23]. Наличие катализатора или ингибитора, влияя на энергию активации отдельных стадий, 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) [23]. Энергия активации и частота столкновений являются, таким образом, кинетическими свойствами химически реагирующей системы, характеризующими динамику протекания химических превращений в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, независимо от химических средств.

Но, как видно из приведенных выше и в [19–22] примеров, число молей катализатора качественно влияет на динамику протекания химических превращений, в частности, на автоколебания. Таким образом, условия возникновения химических автоколебаний и их свойства определяются не только термодинамическими условиями, но и ее кинетическими условиями, например числами молей катализатора или ингибитора, энергией активации, зависящей от рода реагентов.

Реальные химически реагирующие системы не описываются моделью идеального перемешивания. Этому условию удовлетворяют, например, процессы горения [24], а также химические реакции в живых организмах [25]. В работах [17, 24, 25] показано, что диссипативные структуры, возникающие в таких системах, определяются не только кинетическими условиями химических превращений, но и подвижностями молекул реагентов – кинетическими условиями диффузионных процессов. Если же в таких системах имеется градиент температуры, то еще и интенсивностью энергообмена между молекулами, которая определяется частотой столкновений молекул, их эффективным диаметром и их соотношением масс (при одном и том же градиенте температур) – кинетическими характеристиками процессов теплопереноса. Кинетическими свойствами процессов диффузии, теплопроводности, определяющих коэффициенты диффузии и теплопроводности соответственно, определяются особенности течения многокомпонентных смесей, в том числе и с химическими превращениями [24, 26]. Таким образом, кинетические свойства в вышеперечисленных системах играют важную роль в процессах образования диссипативных структур.

В работе [27] 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 [27, 28]. Именно этими свойствами, являющимися кинетическими для процессов переноса излучения, от которых не зависит энтропия системы, 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 [17, 26, 27].

Особенности протекания фотохимических реакций, флуоресценции, фосфоресценция определяются свойствами молекул поглощать или испускать излучение, а также межмолекулярными столкновениями в системе (частотой столкновений) [29]. От этих свойств молекул не зависит энтропия, а значит, и термодинамические силы, движущие в этих системах неравновесные процессы, а потому эти свойства являются кинетическими. Таким образом, и в случае фотохимических реакций кинетические свойства определяют особенности фотохимических превращений.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае электрохимии – особенности протекания электрохимических реакций определяются такими свойствами электродов, как число молей легированного катализатора и растворенными катализаторами, которые понижают энергию активации – кинетические свойства [23, 30].

Некоторые химические превращения сопровождаются явлением релаксации – теплообменом между реагентами в гомогенной смеси, имеющими разные температуры [31]. Особенности протекания таких превращений определяются соотношением масс молекул, длиной свободного пробега молекул [32, с. 426–427; 33, с. 462–463]. Этими особенностями объясняется более медленный обмен теплом внутри фазы между реагентами, имеющими сильно различающуюся массу, а также обмен энергией между степенями свободы внутри фазы [31; 32, с. 426–427; 33, с. 462–463]. Таким образом, и в случае химических превращений с релаксацией особенности этих процессов определяются кинетическими свойствами системы [31; 32, с. 426–427; 33, с. 462–463].

Фазовые переходы в системе связаны с соответствующими центрами (например, кристаллизации, конденсации, намагниченности и т.д.) [34, 35]. Такими центрами могут быть и примеси [34, 35]. Например, пылинки в кристаллизующейся жидкости могут быть дополнительными центрами кристаллизации в этой жидкости [34]. Аналогичное касается и процессов конденсации пара. Таким образом, и в случае фазовых переходов особенности фазовых переходов определяются кинетическими свойствами системы, претерпевающей фазовые переходы.

Итак, мы рассмотрели различные классы необратимых процессов. Как было видно из вышеприведенного обзора, особенности протекания этих процессов определяются кинетическими свойствами системы, от которых не зависят термодинамические силы в этой системе. Наличие кинетических свойств неравновесных систем, определяющих особенности протекания

неравновесных процессов, установлено во всех перечисленных выше случаях экспериментально.

С кинетической точки зрения динамика неравновесных процессов определяется движением и взаимодействием микрочастиц, из которых состоит рассматриваемая система. В работе [6] 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, так как с микроскопической точки зрения состояние системы и определяется заданием распределения вероятностей микросостояний системы [6]. Динамику же протекания неравновесных процессов определяют вероятности перехода между микросостояниями, которые зависят от характера взаимодействия микрочастиц. Таким образом, в общем случае неравновесных процессов характер динамики протекания неравновесных процессов определяется вероятностями перехода (кинетическими свойствами системы), от которых не зависит энтропия [6], а значит, и термодинамические силы – частные производные энтропии или других термодинамических потенциалов по термодинамическим координатам [1, 3, 12–15, 17, 36]. Последнее утверждение основывается на уравнениях движения микрочастиц, полученного экспериментально; отсюда следует, что оно имеет экспериментальную основу [6].

Таким образом, на основе опытных данных установлена справедливость следующего утверждения: «Любая неравновесная система обладает такими свойствами, называемыми кинетическими, которые определяют особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, и от которых не зависят термодинамические силы, движущие эти неравновесные процессы». С микроскопической точки зрения, как отмечалось выше и в [13], особенности протекания неравновесных процессов определяются вероятностями перехода, входящими в кинетическое уравнение Паули. Именно это распределение вероятностей перехода и определяет микроскопическую кооперативность, о которой речь шла выше и в [15, 17, 18], являющуюся причиной возникновения диссипативных структур [17].

3. Связь кинетических свойств с матрицей восприимчивостей неравновесной системы

Итак, на основе литературного обзора, а также на основе молекулярно-кинетической теории, мы установили, что особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, определяются кинетическими свойствами, от которых не зависят термодинамические силы. Из определения матрицы восприимчивостей $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$, входящей в потенциально-потокосые уравнения (1) [10, 11], видно

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) = \left(\frac{d\mathbf{x}}{dt} - \frac{d^e \mathbf{x}}{dt} \quad \mathbf{q}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \right) \times \\ \times (\mathbf{X}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \mathbf{p}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}) \quad \cdots \quad \mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U}))^{-1}, \quad (3)$$

где $\{\mathbf{q}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$, $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})\}_{i=1}^{m-1}$ – некоторые системы векторов, подобранные таким образом, что матрица восприимчивостей $\mathbf{A}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{U})$ положительно определена [10]. Из определения (3) следует, что матрица восприимчивостей и вбирает в себя все кинетические свойства системы, так как скорость протекания неравновесных процессов, входящая в (3), определяется, как было сказано выше, кинетическими свойствами системы, от которых не зависят термодинамические силы. Более того, из положительной определенности матрицы восприимчивостей следует, как видно из (1), убыль свободной энергии системы в случае замкнутости последней – второе начало термодинамики. Таким образом, определяемость матрицы восприимчивостей кинетическими свойствами системы, а также положительная определенность этой матрицы делает матрицу восприимчивостей величиной, характеризующей особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемом вторым началом термодинамики. Поэтому в силу сказанного выше матрицу восприимчивостей можно называть кинетической матрицей.

Кинетическая матрица (матрица восприимчивостей) сложной системы определяется как сумма кинетических матриц простых подсистем, умноженных справа и слева на матрицы, определяемые из соответствующих уравнений баланса [10]. Как отмечалось выше, кинетическая матрица включает в себя все кинетические свойства системы. Таким образом, суммируя в случае сложной системы кинетические матрицы простых подсистем, определяемых кинетическими свойствами каждой подсистемы, мы «суммируем» кинетические свойства простых подсистем – ведь кинетические свойства всей сложной системы, это совокупность кинетических свойств ее простых подсистем.

Как отмечалось в [16], кинетическая матрица простых подсистем строится на основе анализа скоростей протекания неравновесных процессов в простой подсистеме и термодинамических сил в этой простой подсистеме [16]. Такой формализм построения, как видно из [16], также основан на анализе кинетических свойств простых подсистем.

Таким образом, как и следует из сказанного выше, матрица восприимчивостей (кинетическая матрица) является шкалой кинетических свойств неравновесной системы.

4. Связь потенциально-потокковых уравнений с современной неравновесной термодинамикой

Современная неравновесная термодинамика (макроскопический подход) базируется на аксиомах – началах термодинамики, на которых строится весь аппарат современной термодинамики, в том числе и математический [3]. В настоящее время известны нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики [4]. В соответствии с нулевым началом термодинамики любая неравновесная система, находящаяся при фиксированных внешних условиях (например: изолированная, изобарно-изотермическая, изохорно-изотермическая, закрытая система, обменивающаяся энергией с постоянной температуры окружающей средой, и т.д.) [4], т.е. замкнутая система [10, 11], стремится в состояние термодинамического равновесия, причем термодинамические равновесия обладают свойством транзитивности [3, 4]. Первое начало термодинамики – баланс приращения внутренней энергии с количеством теплоты,

полученным системой и работой, совершенной системой [3, 4, 13]. Наряду с законами сохранения оно накладывает связь (2) на параметры состояния системы [3, 4, 13]. Второе начало термодинамики характеризует направление, в котором протекают неравновесные процессы [3, 4, 13]. Третье начало термодинамики характеризует поведение системы в области низких температур [3, 13]. Но ни одно из этих начал термодинамики не дает указаний относительно особенностей протекания неравновесных процессов в направлении, указываемом вторым началом термодинамики. На основе литературного обзора особенностей протекания неравновесных процессов было установлено в настоящей работе, что эти особенности определяются кинетическими свойствами системы; кинетическая матрица, входящая в потенциально-потокосые уравнения (1), определяемая этими свойствами, является величиной, характеризующей эти особенности. Таким образом, наличие кинетических свойств, присущих любой неравновесной системе, является положением, дополняющим нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики. Такое дополнение этих начал термодинамики дает возможность полного анализа динамики протекания неравновесных процессов. Потенциально-потокосые уравнения, записанные на основе этого дополнительного положения, замыкают математический аппарат нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики в случае неравновесных процессов [10, 11] (в случае равновесных процессов нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики дают замкнутый математический аппарат описания неравновесных процессов [4]).

Заключение

В настоящей статье на основе литературного обзора были рассмотрены особенности протекания неравновесных процессов в направлении, указываемом вторым началом термодинамики – в частности, что эти особенности при одних и тех же термодинамических силах определяются кинетическими свойствами системы. Величиной, характеризующей влияние кинетических свойств системы на особенности протекания неравновесных процессов, является положительно-определенная кинетическая матрица, входящая в потенциально-потокосые уравнения. Наличие кинетических свойств, присущих любой неравновесной системе, было установлено экспериментально и не вытекает из известных в настоящее время нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики.

В работе [8] также рассматривается эволюция открытых неравновесных систем, в частности диссипативные структуры и их возникновение в этих системах на основе микроскопического подхода. Однако макроскопический подход имеет вышеописанные возможности перед микроскопическим подходом. Таким образом, введение кинетической матрицы – шкалы кинетических свойств неравновесной системы, дает возможность анализа эволюции неравновесной системы, в частности диссипативных структур и их возникновения, с точки зрения макроскопического подхода [10].

Список литературы

1. **Гроот, С. Р.** Термодинамика необратимых процессов / С. Р. Гроот. – М. : Гос. изд-во технико-теор. лит-ры, 1956. – 281 с.
2. **Крутов, В. И.** Техническая термодинамика / В. И. Крутов, С. И. Исаев, И. А. Кожин ; под ред. Крутова. – М. : Высшая школа, 1991. – 384 с.

3. **Эткин, В. А.** Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) / В. А. Эткин. – СПб. : Наука, 2008. – 409 с.
4. **Квасников, И. А.** Термодинамика и статистическая физика : в 3-х т. Т. 1. Теория равновесных систем: Термодинамика / И. А. Квасников. – Изд. 2-е, суц. перераб. и доп. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 240 с.
5. **Квасников, И. А.** Термодинамика и статистическая физика : в 3-х т. Т. 2. Теория равновесных систем: Статистическая физика / И. А. Квасников. – Изд. 2-е, суц. перераб. и доп. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 432 с.
6. **Квасников, И. А.** Термодинамика и статистическая физика : в 3-х т. Т. 3. Теория неравновесных систем / И. А. Квасников. – Изд. 2-е, суц. перераб. и доп. – М. : Едиториал УРСС, 2003. – 448 с.
7. **Айзеншиц, Р.** Статистическая теория необратимых процессов / Р. Айзеншиц. – М. : Изд-во Иностран. лит., 1963. – 127 с.
8. **Балеску, Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика : в 2-х т. / Р. Балеску. – М. : Мир, 1978. – Т. 1. – 405 с.
9. **Балеску, Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика : в 2-х т. / Р. Балеску. – М. : Мир, 1978. – Т. 2. – 400 с.
10. **Халютин, С. П.** Потенциально-потокный метод моделирования неравновесных процессов / С. П. Халютин, И. Е. Старостин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 2 (22). – С. 25–35.
11. **Старостин, И. Е.** Потенциально-потокные (квазиградиентные) имитационные математические модели неравновесных процессов / И. Е. Старостин // Моделирование неравновесных систем : материалы 13 Всерос. семинара. – Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2010. – С. 187–192.
12. **Агеев, Е. П.** Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах / Е. П. Агеев. – М. : Едиториал УРСС, 2001. – 136 с.
13. **Пригожин, И.** Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1966. – 500 с.
14. **Бахарева, И. Ф.** Нелинейная неравновесная термодинамика / И. Ф. Бахарева. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1976. – 150 с.
15. **Пригожин, И.** Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди – М. : Мир, 2002. – 461 с.
16. **Быков, В. И.** Построение для простых подсистем сложной системы матрицы восприимчивостей потенциально-потокных уравнений / В. И. Быков, И. Е. Старостин, С. П. Халютин // Сложные системы. – М. : Изд-во МГУ, 2013. – № 3 (8). – С. 83–106.
17. **Эбелинг, В.** Образование структур при необратимых процессах: Введение в теорию диссипативных структур / В. Эбелинг. – М. : Мир, 1979. – 279 с.
18. **Николис, Г.** Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин. – М. : Мир, 1979. – 512 с.
19. **Жаботинский, А. М.** Концентрационные автоколебания / А. М. Жаботинский. – М. : Наука, 1974. – 179 с.
20. **Уайт, А.** Основы биохимии : в 3-х т. / А. Уайт, Ф. Хендлер, Э. Смит, Р. Хилл, И. Леман. – М. : Мир, 1981. – Т. 1. – 532 с.
21. **Уайт, А.** Основы биохимии : в 3-х т. / А. Уайт, Ф. Хендлер, Э. Смит, Р. Хилл, И. Леман. – М. : Мир, 1981. – Т. 2. – 620 с.
22. **Уайт, А.** Основы биохимии : в 3-х т. / А. Уайт, Ф. Хендлер, Э. Смит, Р. Хилл, И. Леман. – М. : Мир, 1981. – Т. 3. – 520 с.
23. **Гуров, А. А.** Химия / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповал. – М. : Изд-во МГТУ им. Баумана, 2004. – 770 с.

24. **Зельдович, Я. Б.** Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. – М. : Наука, 1980. – 478 с.
25. **Рубин, А. Б.** Биофизика : в 2-х т. / А. Б. Рубин. – М. : Изд-во МГУ, 2004. – Т. 1. – 468 с.
26. **Исаев, С. И.** Теория тепломассобмена : учебник для вузов / С. И. Исаев, И. А. Кожинов, В. И. Кофанов / под ред. А. И. Леонтьева. – М. : Высш. шк., 1979. – 495 с.
27. **Зигель, Р.** Теплообмен излучением / Р. Зигель, Дж. Хауэлл. – М. : Мир, 1975. – 935 с.
28. **Чандрасекар, С.** Перенос лучистой энергии / С. Чандрасекар. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1953. – 431 с.
29. **Уэйн, Р.** Основы и применение фотохимии / Р. Уэйн. – М. : Мир, 1991. – 300 с.
30. **Багоцкий, В. С.** Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – М. : Химия, 1988. – 400 с.
31. **Полак, Л. С.** Неравновесная химическая кинетика и ее применение / Л. С. Полак. – М. : Наука, 1979. – 248 с.
32. Химическая энциклопедия : в 5-ти т. / под ред. гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Большая российская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 640 с.
33. Химическая энциклопедия : в 5-ти т. / под ред. гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Большая российская энциклопедия, 1992. – Т. 4. – 640 с.
34. **Арзамасов, Б. Н.** Материаловедение / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов / под ред. Б. Н. Арзамасова. – 2-е изд. испр. и доп. – М. : Машиностроение, 1986. – 384 с.
35. **Ролов, Б. Н.** Физика размытых фазовых переходов / Б. Н. Ролов, В. Э. Юркевич ; под ред. Р. Е. Пасынкова. – Ростов н/Д : Изд-во Ростовского университета, 1983. – 320 с.
36. **Жоу, Д.** Расширенная необратимая термодинамика / Д. Жоу, Х. Касас-Баскес, Дж. Лебон. – Москва ; Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика» ; Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.

References

1. Groot S. R. *Termodinamika neobratimyykh protsessov* [Thermodynamics of irreversible processes]. Moscow: Gos. izd-vo tekhniko-teor. lit-ry, 1956, 281 p.
2. Krutov V. I., Isaev S. I., Kozhinov I. A. *Tekhnicheskaya termodinamika* [Engineering thermodynamics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1991, 384 p.
3. Etkin V. A. *Energodinamika (sintez teoriiy perenosa i preobrazovaniya energii)* [Energodynamics (synthesis of theories of energy transfer and conversion)]. Saint Petersburg: Nauka, 2008, 409 p.
4. Kvasnikov I. A. *Termodinamika i statisticheskaya fizika: v 3-kh t. T. 1. Teoriya ravnovesnykh sistem: Termodinamika* [Thermodynamics and statistical physics: in 3 volumes. Vol. 1. Theory of equilibrium systems: Thermodynamics]. Moscow: Editorial URSS, 2002, 240 p.
5. Kvasnikov I. A. *Termodinamika i statisticheskaya fizika: v 3-kh t. T. 2. Teoriya ravnovesnykh sistem: Statisticheskaya fizika* [Thermodynamics and statistical physics: in 3 volumes. Vol. 2. Theory of equilibrium systems: Statistical physics]. Moscow: Editorial URSS, 2002, 432 p.
6. Kvasnikov I. A. *Termodinamika i statisticheskaya fizika: v 3-kh t. T. 3. Teoriya neravnovesnykh sistem* [Thermodynamics and statistical physics: in 3 volumes. Vol. 3. Theory of equilibrium systems]. Moscow: Editorial URSS, 2003, 448 p.
7. Ayzenshits R. *Statisticheskaya teoriya neobratimyykh protsessov* [Statistical theory of irreversible processes]. Moscow: Izd-vo Inostr. lit., 1963, 127 p.

8. Balesku R. *Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mekhanika: v 2-kh t.* [Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics: in 2 volumes]. Moscow: Mir, 1978, vol. 1, 405 p.
9. Balesku R. *Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mekhanika: v 2-kh t.* [Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics: in 2 volumes]. Moscow: Mir, 1978, vol. 2, 400 p.
10. Khalyutin S. P., Starostin I. E. *Izvestiya vysshikh ucheb-nykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki* [University proceedings. Volga region. Physical and mathematical sciences]. 2012, no. 2 (22), pp. 25–35.
11. Starostin I. E. *Modelirovanie neravnovesnykh sistem: materialy 13 Vseros. seminar* [Modeling of non-equilibrium systems: proceedings of 13 All-Russian seminar]. Krasnoyarsk: Sibirskiy federal'nyy universitet, 2010, pp. 187–192.
12. Ageev E. P. *Neravnovesnaya termodinamika v voprosakh i otvetakh* [Non-equilibrium thermodynamics in questions and answers]. Moscow: Editorial URSS, 2001, 136 p.
13. Prigozhin I., Defey R. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Novosibirsk: Nauka, Sibirskoe otdelenie, 1966, 500 p.
14. Bakhareva I. F. *Nelineynaya neravnovesnaya termodinamika* [Non-linear non-equilibrium thermodynamics]. Saratov: Izd-vo Saratov. un-ta, 1976, 150 p.
15. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika: ot teplovykh dvigateley do dissipativnykh struktur* [Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures]. Moscow: Mir, 2002, 461 p.
16. Bykov V. I., Starostin I. E., Khalyutin S. P. *Slozhnye sistemy* [Complex systems]. Moscow: Izd-vo MGU, 2013, no. 3 (8), pp. 83–106.
17. Ebeling V. *Obrazovanie struktur pri neobratimyykh protsessakh: Vvedenie v teoriyu dissipativnykh struktur* [Formation of structures at irreversible processes: Introduction into theory of dissipative structures]. Moscow: Mir, 1979, 279 p.
18. Nikolis G., Prigozhin I. *Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh: ot dissipativnykh struktur k uporyadochennosti cherez fluktuatsii* [Self-organization in non-equilibrium systems: from dissipative structures to order via fluctuations]. Moscow: Mir, 1979, 512 p.
19. Zhabotinskiy A. M. *Kontsentratsionnye avtokolebaniya* [Concentration auto-fluctuations]. Moscow: Nauka, 1974, 179 p.
20. Uayt A., Khendler F., Smit E., Khill R., Leman I. *Osnovy biokhimii: v 3-kh t.* [Fundamentals of biochemistry: in 3 volumes]. Moscow: Mir, 1981, vol. 1, 532 p.
21. Uayt A., Khendler F., Smit E., Khill R., Leman I. *Osnovy biokhimii: v 3-kh t.* [Fundamentals of biochemistry: in 3 volumes]. Moscow: Mir, 1981, vol. 2, 620 p.
22. Uayt A., Khendler F., Smit E., Khill R., Leman I. *Osnovy biokhimii: v 3-kh t.* [Fundamentals of biochemistry: in 3 volumes]. Moscow: Mir, 1981, vol. 3, 520 p.
23. Gurov A. A., Badaev F. Z., Ovcharenko L. P., Shapoval V. N. *Khimiya* [Chemistry]. Moscow: Izd-vo MGTU im. Bauman, 2004, 770 p.
24. Zel'dovich Ya. B., Barenblatt G. I., Librovich V. B., Makhviladze G. M. *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva* [Mathematical theory of combustion and explosion]. Moscow: Nauka, 1980, 478 p.
25. Rubin A. B. *Biofizika: v 2-kh t.* [Biophysics: in 2 volumes]. Moscow: Izd-vo MGU, 2004, vol. 1, 468 p.
26. Isaev S. I., Kozhinov I. A., Kofanov V. I. *Teoriya teplomassobmena: uchebnyk dlya vuzov* [Theory of heat-mass exchange: textbook for universities]. Moscow: Vyssh. shk., 1979, 495 p.
27. Zigel' R., Khauel Dzh. *Teploobmen izlucheniem* [Heat exchange via irradiation]. Moscow: Mir, 1975, 935 p.
28. Chandrasekar S. *Perenos luchistoy energii* [Transfer of radiant energy]. Moscow: Izd-vo inostr. lit-ry, 1953, 431 p.

29. Ueyn R. *Osnovy i primeneniye fotokhimii* [Implementation fundamentals of photochemistry]. Moscow: Mir, 1991, 300 p.
30. Bagotskiy V. S. *Osnovy elektrokhimii* [Fundamentals of electrochemistry]. Moscow: Khimiya, 1988, 400 p.
31. Polak L. S. *Neravnovesnaya khimicheskaya kinetika i ee primeneniye* [Non-equilibrium chemical kinetics and applications thereof]. Moscow: Nauka, 1979, 248 p.
32. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5-ti t.* [Chemical encyclopedia: in 5 volumes]. Ed. by I. L. Knunyants. Moscow: Bol'shaya rossiyskaya entsiklopediya, 1992, vol. 3, 640 p.
33. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5-ti t.* [Chemical encyclopedia: in 5 volumes]. Ed. by I. L. Knunyants. Moscow: Bol'shaya rossiyskaya entsiklopediya, 1992, vol. 4, 640 p.
34. Arzamasov B. N., Sidorin I. I., Kosolapov G. F. *Materialovedeniye* [Materials science]. Moscow: Ma-shinostroeniye, 1986, 384 p.
35. Rolov B. N., Yurkevich V. E. *Fizika razmytykh fazovykh perekhodov* [Physics of smeared phase transitions]. Rostov-on-Don: Izd-vo Rostovskogo universiteta, 1983, 320 p.
36. Zhou D., Kasas-Baskes Kh., Lebon Dzh. *Rasshirennaya neobratimaya termodinamika* [Extended irreversible thermodynamics]. Moscow; Izhevsk: NITs «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika»; Institut komp'yuternykh issledovaniy, 2006, 528 p.

Старостин Игорь Евгеньевич

кандидат технических наук, научный сотрудник, ООО Экспериментальная мастерская «НаукаСофт» (Россия, г. Москва, 4-я улица 8 марта, 6А)

E-mail: starostinigo@yandex.ru

Starostin Igor' Evgen'evich

Candidate of engineering sciences, researcher, Experimental workshop "NaukaSoft" Llc. (6a fourth street 8 marta street, Moscow, Russia)

Халютин Сергей Петрович

доктор технических наук, генеральный директор, ООО Экспериментальная мастерская «НаукаСофт» (Россия, г. Москва, 4-я улица 8 марта, 6А)

E-mail: skhalutin@xlab-ns.ru

Khalyutin Sergey Petrovich

Doctor of engineering sciences, general manager, CEO of Experimental workshop "NaukaSoft" Llc. (6a fourth street 8 marta street, Moscow, Russia)

Быков Валерий Иванович

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН (Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4)

E-mail: vibykov@mail.ru

Bykov Valeriy Ivanovich

Doctor of physical and mathematical sciences, leading researcher, Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4 Kosygina street, Moscow, Russia)

УДК 536-12

Старостин, И. Е.

Кинетические свойства неравновесных систем и связь их с уравнениями потенциально-поточкового метода / И. Е. Старостин, С. П. Халютин, В. И. Быков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2014. – № 4 (32). – С. 176–188.