ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫЙ КВАЗИГРАДИЕНТНЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Аннотация. Рассматриваются системы, которые характеризуются неравновесностью протекаемых в них процессов. В таких системах протекают процессы диффузии, теплопереноса, химических, электрохимических, фотохимических и фотоэлектрохимических реакций и др. Предлагается потенциально-потокосый метод математического моделирования неравновесных процессов, основанный на использовании известных или определяемых из эксперимента физико-химических свойств этих процессов.

Ключевые слова: неравновесные процессы, термодинамические силы, потенциально-потокосое уравнение.

Abstract. The article considers systems characterized by non-equilibrium processes occurring in them. Such systems undergo the processes of diffusion, heat, chemical, electrochemical, photochemical and photoelectrochemical reactions, etc. The potential-stream method of mathematical modeling of nonequilibrium processes, based on the use of known or determined from experimental physical and chemical properties of these processes is proposed.

Key words: nonequilibrium processes, thermodynamic forces, the potential-streaming equation.

Постановка задачи

В соответствии с положениями термодинамики протекание процессов диффузии, теплопереноса, химических, электрохимических, фотохимических, фотоэлектрохимических реакций, переноса, поглощения и испускания излучения, переноса электрического заряда вызывается термодинамическими силами [1–4]. Если в системе все термодинамические силы равны нулю, то система находится в состоянии термодинамического равновесия [1–8].

Неравновесные процессы могут протекать как под действием сопряженных [1–4], так и под действием несопряженных сил [1–4]. В системе, где протекает несколько неравновесных процессов, возможно возникновение перекрестных эффектов – протекание процессов под действием несопряженных сил [1–4]. Примерами таких перекрестных эффектов являются: термодиффузия – возникновение диффузионного потока под действием разности температур; сопряженные химические реакции, в которых одна реакция протекает в термодинамически невозможном для нее направлении благодаря протеканию другой реакции [1]. Испускание излучения под действием электрического тока (электролюминесценция), фотохимических реакций (хемилюминесценция) также являются перекрестными эффектами [1–4].

Из неравновесной термодинамики также известно, что термодинамические силы определяются как частные производные функции свободной энергии (энтропии) [1–9]. В соответствии с энергетическим смыслом свободная энергия – это та часть внутренней энергии системы, которая тратится на протекание неравновесных процессов и совершение системой полезной работы над внешними системами [6]. Поэтому работа термодинамических сил равна убыли свободной энергии, расходуемой на протекание неравновесных процессов.

Скорость убыли свободной энергии и характер протекания неравновесных процессов определяется восприимчивостью к термодинамическим силам.

Рассматриваемые системы могут обладать эффектом памяти, причиной этого является протекание соответствующих неравновесных процессов [10, 11]. Например, эффект памяти никель-кадмиевого аккумулятора вызывается химической реакцией никелевой основы кадмиевого электрода с кадмиевым напылением.

В работе рассмотрены следующие вопросы:

- потенциально-поточковый метод моделирования неравновесных процессов;
- замена переменных;
- декомпозиция систем;
- потенциально-поточковый метод для незамкнутых систем
- потенциально-поточковый метод для систем с распределенными параметрами.

Потенциально-поточковый метод моделирования

Рассмотрение неравновесных процессов в технических системах мы начнем с рассмотрения систем с сосредоточенными параметрами. Показано [11–15], что в случае обладания этими системами эффекта памяти можно ввести динамические величины $\vec{h}(t)$, характеризующие накопленный опыт системы, сведя тем самым математическое описание этих систем к математическому описанию систем, не обладающих эффектом памяти. Действительно [11–15], если система обладает памятью, то скорость изменения динамических величин в текущем состоянии системы равна

$$\frac{d\vec{x}(t)}{dt} = \vec{u}(\vec{x}(t), t)[\vec{x}(t)]. \quad (1)$$

Введением величины $\vec{h}(t)$ система (1) сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (задаче Коши):

$$\begin{pmatrix} \frac{d\vec{x}(t)}{dt} \\ \frac{d\vec{h}(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{w}(\vec{x}(t), \vec{h}(t), t) \\ \vec{v}(\vec{x}(t), \vec{h}(t), t) \end{pmatrix}, \vec{x}(t_0) = \vec{x}_0, \vec{h}(t_0) = t_0. \quad (2)$$

Если система автономна, то полученную систему обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) можно свести к автономной системе ОДУ введением дополнительной величины [16].

Величины $\vec{h}(t)$ имеют физический смысл, так как они являются характеристиками физических и физико-химических процессов, приводящих к эффекту памяти. Например, в случае никель-кадмиевого аккумулятора одной из таких величин является число молей прореагировавшего кадмиевого напыления с никелевой основой [9]. Набор величин $\vec{h}(t)$ включаем в вектор $\vec{x}(t)$, который будет характеризовать состояние системы с учетом накопленного опыта.

Неравновесные процессы могут обладать инерционностью [11], например: нелинейная теплопроводность, нелинейная электропроводность, нели-

нейная диффузия [11]. Поэтому в вектор $\vec{x}(t)$ также добавляем дополнительные величины, учитывающие инерционность.

Величины $\vec{x}(t)$ связаны между собой законами сохранения, в число которых входит первое начало термодинамики. Выделив из них независимые величины, не связанные законами сохранения, мы можем выразить остальные через законы сохранения. Поэтому под $\vec{x}(t)$ мы будем понимать вектор независимых величин, не связанных законами сохранения. Остальные величины (далее $\vec{y}(t)$) выражаем из законов сохранения $\vec{P}(\vec{x}, \vec{y}) = \vec{P}$, где $\vec{P}$ – сохраняющиеся величины, например: внутренняя энергия, импульс, масса, в виде

$$\vec{y} = \vec{y}(\vec{x}, \vec{P}). \quad (3)$$

Законы сохранения $\vec{P}(\vec{x}, \vec{y}) = \vec{P}$ позволяют снизить порядок системы (2) (сведенной к автономной), описывающей неравновесные процессы. Они представляют собой алгебраическую связь между величинами $\vec{x}(t)$ и $\vec{y}(t)$. Далее полагаем, что порядок системы (2) понижен с помощью (3), в систему (2) входят только независимые величины $\vec{x}(t)$ и параметры сохранения $\vec{P}$. Обозначим через m число независимых величин, не связанных законами сохранения $\vec{P}(\vec{x}, \vec{y}) = \vec{P}$, т.е. число степеней свободы системы.

Протекание неравновесных процессов зависит также и от фиксированных условий протекания неравновесных процессов $\vec{U}$ (например, температуры окружающей среды, влажности и др.), поэтому правая часть системы (2) зависит также от $\vec{U}$.

Согласно нулевому началу термодинамики любая замкнутая система¹ приходит в состояние равновесия [17]. Поэтому в соответствии с физическим смыслом для замкнутой системы с памятью показатели накопленного опыта вводятся таким образом, что зависимость этих функций от времени асимптотически устойчива [18]. Это обеспечит асимптотическую устойчивость системы (2). Для любой асимптотически устойчивой системы ОДУ (2) существует функция Ляпунова [19], которая согласно своему определению выпуклая в окрестности состояния устойчивого равновесия и монотонно убывающая в силу системы (2) [18], а значит, является по определению функцией свободной энергии (термодинамическим потенциалом) [1–6, 11, 17]. Примерами термодинамических потенциалов являются энтропия в изолированной системе, умноженная на минус единицу, энергия Гельмгольца в изохорно-изотермической системе, энергия Гиббса в изобарно-изотермической системе, потенциал Ω в открытой системе при фиксированных параметрах окружающей среды [17], а в случае сильно неравновесных систем – соответствующие нелинейные величины [10]. Убывание термодинамического потенциала является содержанием второй части второго начала термодинамики [6, 17].

¹ Замкнутой системой [12] будем называть систему, находящуюся при фиксированных внешних условиях (изолированная система, изобарно-изотермическая система, изохорно-изотермическая система, открытая система при фиксированных параметрах окружающей среды) [17].

Функция Ляпунова системы (2) также определяется параметрами сохранения $\vec{P}$, поэтому она также зависит от параметров $\vec{P}$, а значит, в силу $\vec{P}(\vec{x}, \vec{y}) = \vec{P}$ функция Ляпунова $\vec{F}(\vec{x}, \vec{P})$ системы (2) является функцией $\vec{x}$ и $\vec{y}$. Функция Ляпунова $F(\vec{x}, \vec{y})$, имеющая, как было отмечено выше, смысл термодинамического потенциала, монотонно убывает в силу (2) и (3). Далее введенная функция $F(\vec{x}, \vec{y})$ будет называться функцией свободной энергии (термодинамическим потенциалом). Термодинамический потенциал $F(\vec{x}, \vec{y})$ в частных случаях является термодинамическими функциями (потенциалами), описанными в предыдущем абзаце, т.е. является их обобщением. Также термодинамический потенциал зависит и от фиксированных условий протекаемости неравновесного процесса $\vec{U}$. Но в замкнутой системе при фиксированных параметрах сохранения и фиксированных условиях протекаемости неравновесного процесса эти факторы постоянны, и поэтому мы полагаем $F(\vec{x})$.

В состоянии устойчивого равновесия замкнутой системы термодинамический потенциал $F(\vec{x})$ принимает минимальное значение (т.е. термодинамический потенциал $F(\vec{x}, \vec{y})$ при условии законов сохранения $\vec{P}(\vec{x}, \vec{y}) = \vec{P}$ принимает минимальное значение [6, 17]), а значит, $dF(\vec{x}) = 0$. Отсюда термодинамические силы [1–3]

$$\vec{X}(\vec{x}) = -\vec{\nabla}F(\vec{x}), \quad (4)$$

где $\vec{\nabla}$ – оператор Набла $\left(\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \dots \frac{\partial}{\partial x_m} \right)^T \right)$, являются причиной и необхо-

димым условием протекания неравновесных процессов, так как условие $dF(\vec{x}) = 0$ эквивалентно условию $\vec{\nabla}F(\vec{x}) = 0$ (дифференцирование свободной энергии производится при фиксированных условиях протекания неравновесных процессов и фиксированных параметрах сохранения). Работа δW термодинамических сил согласно (4)

$$\delta W = \vec{X}^T(\vec{x})d\vec{x} = dF(\vec{x})$$

равняется расходу свободной энергии. Термодинамические силы зависят от $\vec{x}$, $\vec{y}$ и фиксированных условий протекания неравновесных процессов $\vec{U}$. Однако в замкнутой системе в силу постоянства параметров $\vec{P}$ и $\vec{U}$ динамические силы полагаем $\vec{X}(\vec{x})$.

Однако, как отмечалось при постановке задачи, одни только термодинамические силы не дают возможности анализировать и моделировать неравновесные процессы – помимо термодинамических сил нужны величины восприимчивостей каждого процесса к термодинамическим силам. В работах [12–15] показано, что коэффициенты матрицы

$$A(\vec{x}) = \left(\frac{d\vec{x}}{dt} \vec{q}_1(\vec{x}) \dots \vec{q}_{m-1}(\vec{x}) \right) \cdot \left(\vec{X}(\vec{x}) \vec{p}_1(\vec{x}) \dots \vec{p}_{m-1}(\vec{x}) \right)^{-1}, \quad (5)$$

где произвольная система векторов $\{\bar{p}_i(\bar{x})\}_{i=1}^{m-1}$ в состоянии $(\bar{x})$ выбрана таким образом, что $\det(\bar{X}(\bar{x}) \bar{p}_1(\bar{x}) \dots \bar{p}_{m-1}(\bar{x})) \neq 0$ для любого состояния $(\bar{x})$, а система векторов $\{\bar{p}_i(\bar{x})\}_{i=1}^{m-1}$ произвольная, а также эти системы векторов выбираются таким образом, что матрица (5) положительно определена (возможность такого выбора показана в [12–15]), характеризуют восприимчивость неравновесных процессов к термодинамическим силам, а потому их можно ввести как величины восприимчивости. Согласно (5)

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = A(\bar{x})\bar{X}(\bar{x}). \quad (6)$$

Матрица $A(\bar{x})$ в общем случае носит название *матрицы восприимчивостей*.

В силу положительной определенности матрицы $A(\bar{x})$ ее диагональные элементы положительны. Они характеризуют восприимчивость протекаемых процессов (изменений каждой координаты x_i) к сопряженным силам. Перекрестные коэффициенты матрицы $A(\bar{x})$ могут быть как положительными, так и отрицательными – они характеризуют восприимчивость процессов (изменений каждой координаты x_i) к несопряженным им силам. Несопряженные силы могут как способствовать процессу, так ему и препятствовать. С помощью матрицы восприимчивостей удобно анализировать перекрестные явления (например, термодиффузию, сопряженные химические реакции).

Следует также отметить, что системы векторов $\{\bar{p}_i(\bar{x})\}_{i=1}^{m-1}$ и $\{\bar{q}_i(\bar{x})\}_{i=1}^{m-1}$ в (8) выбираются при фиксированных параметрах сохранения $\bar{P}$ и фиксированных условиях протекаемости неравновесного процесса $\bar{U}$. Но в замкнутой системе параметры $\bar{P}$ и $\bar{U}$ неизменны, поэтому в замкнутой системе для простоты далее матрица восприимчивостей будет записываться как $A(\bar{x})$.

Из положительной определенности матрицы $A(\bar{x})$ следует удовлетворимость системы уравнений второму началу термодинамики. Отсюда полученная математическая модель необратимых процессов отражает физическое содержание моделируемых явлений, обусловленное вторым законом термодинамики (а значит, и не противоречит ему!).

Замена переменных

До сих пор в качестве динамических переменных использовались параметры состояния [6], характеризующие физические состояния системы (например, число молей реагента, число молей вещества в данной области пространства, внутренняя энергия). Однако на практике и при теоретическом анализе удобно пользоваться величинами, не обязательно являющимися параметрами состояния системы (например, число молей прореагировавшего вещества, число молей продиффундировавшего вещества, количество перешедшего тепла), приращения которых связаны с приращениями параметров состояния:

$$\delta\Delta\bar{x} = \left(\frac{\delta\Delta\bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta\Delta\bar{x}}{dx_m} \right) d\bar{x}, \quad (7)$$

где якобиан $\det \left(\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right) \neq 0$ в силу взаимной однозначности приращений $\delta \Delta \bar{x}$.

Матрица (7) $\left(\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right)$ определяется уравнениями сохранения.

Приращение свободной энергии равно

$$dF\bar{x} = -\bar{X}^T(\bar{x}) \left(\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right)^{-1} \delta \Delta \bar{x};$$

отсюда термодинамические силы, сопряженные этим приращениям $\delta \Delta \bar{x}$, аналогично (4) определяются выражением

$$\begin{aligned} \Delta \bar{X}(\bar{x}) &= - \left(\frac{dF(\bar{x})}{\delta \Delta x_1} \dots \frac{dF(\bar{x})}{\delta \Delta x_m} \right)^T = \\ &= \left(\frac{\delta \Delta(\bar{x})}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right)^{-1T} \bar{X}(\bar{x}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\frac{dF(\bar{x})}{\delta \Delta x_1}$ – отношение приращения свободной энергии $dF(\bar{x})$, вызванного приращением координаты $\delta \Delta x_1$ при условии $\delta \Delta x_j = 0, j \neq i, j = \overline{1, m}$, к приращению $\delta \Delta x_i$ этой координаты.

Используя (7) и (8), нетрудно получить уравнение для скоростей $\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dt}$, аналогичное (6). Действительно, в силу (6)–(8) справедливо следующее выражение:

$$\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dt} = \left(\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right) A(\bar{x}) \left(\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right)^T \Delta \bar{X}(\bar{x}); \quad (9)$$

матрица восприимчивостей для системы приращений $\delta \Delta \bar{x}$ равна

$$\tilde{A}(\bar{x}) = \left(\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right) A(\bar{x}) \left(\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_1} \dots \frac{\delta \Delta \bar{x}}{dx_m} \right)^T,$$

отсюда получим уравнения для $\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dt}$:

$$\frac{\delta \Delta \bar{x}}{dt} = \tilde{A}(\bar{x}) \Delta \bar{X}(\bar{x}). \quad (10)$$

Уравнение (10) является более практичным в использовании, чем уравнение (6), так как на практике и при теоретическом анализе пользуются, как отмечалось выше, именно величинами $\delta \Delta \bar{x}$, а не $d\bar{x}$. Замена переменных (7) широко используется в работах [2, 12, 20] при проведении теоретического анализа неравновесных процессов.

Декомпозиция систем

В сложных системах имеют место процессы различной физической природы, перечисленные в постановке задачи. Как правило, при исследовании сложных систем прибегают к декомпозиции [14]. Поэтому необходимо каждую совокупность перекрестных процессов, не перекрестных с другими процессами, не входящую в эту совокупность, рассмотреть отдельно, записав для нее систему (10). Затем, пользуясь уравнениями (10), записанными для каждой совокупности перекрестных процессов, получить систему (6) для всей системы.

Приращение $d\bar{x}$ можно представить следующим образом:

$$d\bar{x} = \sum_{j=1}^N d\bar{x}_j, \quad (11)$$

где $d\bar{x}_j$ – изменение параметра $\bar{x}$ в j -й совокупности перекрестных процессов; N – число совокупностей перекрестных процессов.

Каждый процесс имеет свои законы сохранения. Поэтому законы сохранения накладывают связь на величины $d\bar{x}_j$ [14]. Пусть $\delta\Delta\bar{x}_j$ – вектор независимых величин (размерность вектора $\delta\Delta\bar{x}_j$ m_j , где m_j – число степеней свободы j -й совокупности перекрестных процессов), остальные величины $d\bar{x}_j$ равны

$$d\bar{x}_j = \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \quad \dots \quad \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_j j}} \right) \delta\Delta\bar{x}_j, \quad j = \overline{1, N}. \quad (12)$$

Система уравнений (12) аналогична системе уравнений (7), ранг матрицы $\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \quad \dots \quad \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_j j}}$ максимален. Матрица (12), как и матрица (7), определяется уравнениями сохранения j -й совокупности перекрестных процессов. Согласно (11) и (12) можно записать

$$d\bar{x} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \quad \dots \quad \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_j j}} \right). \quad (13)$$

Приращение свободной энергии согласно (4) и (13) равно

$$dF(\bar{x}) = - \sum_{j=1}^N \bar{X}^T(\bar{x}) \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \quad \dots \quad \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_j j}} \right) \delta\Delta\bar{x}_j;$$

отсюда термодинамические силы j -й совокупности перекрестных процессов, сопряженные этим приращениям $\delta\Delta\bar{x}_j$, аналогично (4) определяются следующим образом:

$$\Delta\bar{X}_j(\bar{x}) = - \left(\frac{dF(\bar{x})}{\delta\Delta x_{1j}} \quad \dots \quad \frac{dF(\bar{x})}{\delta\Delta x_{m_j j}} \right)^T = \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \quad \dots \quad \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_j j}} \right)^T \bar{X}(\bar{x}), \quad j = \overline{1, N}, \quad (14)$$

где $\frac{dF(\bar{x})}{\delta\Delta x_{1j}}$ – отношение приращения свободной энергии, вызванного приращением координаты $\delta\Delta x_{1j}$ при условии $\delta\Delta x_{kj} = 0, k \neq i, k \neq \overline{1, m}$, к приращению $\delta\Delta x_{ij}$ этой координаты. Уравнение (14) аналогично уравнению (8); термодинамические силы $\Delta\bar{X}_j(\bar{x})$ в каждой j -й совокупности перекрестных процессов однозначно определяются силами $\bar{X}(\bar{x})$ системы.

Для каждой j -й совокупности перекрестных процессов в силу отсутствия сопряженности с другими процессами, не входящими в эту совокупность, можно записать

$$\frac{\delta\Delta\bar{x}_j}{d} = A_j(\bar{x})\Delta\bar{X}_j(\bar{x}), j = \overline{1, N}. \quad (15)$$

Уравнение (15) аналогично уравнению (10). Используя (13)–(15), получим уравнение для скорости $\frac{d\bar{x}}{dt}$:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \left(\sum_{j=1}^N \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \dots \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_jj}} \right)^T A_j(\bar{x}) \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \dots \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_jj}} \right)^T \right) \bar{X}(\bar{x});$$

матрица восприимчивостей сложной системы равна

$$A(\bar{x}) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \dots \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_jj}} \right)^T A_j(\bar{x}) \left(\frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{1j}} \dots \frac{d\bar{x}_j}{\delta\Delta x_{m_jj}} \right)^T, \quad (16)$$

отсюда получим уравнение (6) сложной системы:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = A(\bar{x})\bar{X}(\bar{x}).$$

Таким образом, зная из эксперимента матрицы восприимчивостей $A_j(\bar{x})$ (15) простых подсистем, нетрудно с помощью (16) определить матрицу восприимчивостей $A(\bar{x})$ всей системы. Таким образом, рассмотренный принцип декомпозиции дает возможность анализировать сложную систему, зная из эксперимента матрицы восприимчивостей каждой j -й совокупности перекрестных процессов и свободную энергию системы.

Итак, мы ввели величину матрицы восприимчивостей системы и на ее основе создали модель (6), разработали метод замены переменных, дающий возможность работать с удобными для практики и теоретического анализа переменными, а также разработали принцип декомпозиции системы. Такой метод моделирования и анализа системы назван потенциально-потокосым, так как анализ и моделирование системы подразумевают знание термодинамических сил – потенциальных величин [2, 20] и матрицы восприимчивостей системы к этим силам. Матрицы восприимчивостей определяют реакцию си-

стемы на действующие в ней силы – восприимчивость системы к этим силам. Этой реакцией являются скорости протекания неравновесных процессов – потоковые величины [2, 21]. Отсюда и название описанного метода анализа и моделирования неравновесных процессов.

Потенциально-потоковый метод для незамкнутых систем

В незамкнутых системах нарушаются законы сохранения (3), где $\vec{P}$ – сохраняющаяся величина, например, внутренняя энергия, импульс, масса. Поэтому переменные $\vec{y}$, связанные с величинами $\vec{x}$ законами сохранения (3), также следует рассматривать наравне с $\vec{x}$. В случае незамкнутой системы скорость протекания необратимых процессов можно разложить на две составляющие: внутреннюю $\left(\frac{d\vec{x}}{dt}\right)_{\text{внутр}}$, $\left(\frac{d\vec{y}}{dt}\right)_{\text{внутр}}$ – скорость протекания не-

обратимых процессов в текущем состоянии рассматриваемой системы (при условии, что рассматриваемая система замкнутая), и внешнюю $\left(\frac{d\vec{x}}{dt}\right)_{\text{внутр}} = \frac{d\vec{x}}{dt} - \left(\frac{d\vec{x}}{dt}\right)_{\text{внутр}}$, $\left(\frac{d\vec{y}}{dt}\right)_{\text{внутр}} = \frac{d\vec{y}}{dt} - \left(\frac{d\vec{y}}{dt}\right)_{\text{внутр}}$ – составляющая,

обусловленная взаимодействием с внешними системами. Внешняя составляющая определяется как текущим состоянием системы, так и взаимодействием с внешними системами. Учитывая, что законы сохранения нарушаются, а также что внешние условия также могут меняться, а потому матрица восприимчивостей в модели незамкнутых систем уже не $A(\vec{x})$, а $A(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U})$, аналогично свободная энергия и термодинамические силы уже не $F(\vec{x})$ и $\vec{X}(\vec{x})$ а $F(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U})$ и $\vec{X}(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U})$, получим модель незамкнутой системы:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{x}}{dt} &= A(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U})\vec{X}(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U}) + \left(\frac{d\vec{x}}{dt}\right)_{\text{внеш}}; \\ \frac{d\vec{y}}{dt} &= \left(\frac{\partial \vec{y}(\vec{x}, \vec{P})}{\partial x_1} \dots \frac{\partial \vec{y}(\vec{x}, \vec{P})}{\partial x_m}\right) A(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U})\vec{X}(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U}) + \left(\frac{d\vec{y}}{dt}\right)_{\text{внеш}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Термодинамические силы также определяем в соответствии с (4) – подставляем в $F(\vec{x}, \vec{y}, \vec{U})$ вместо $\vec{y}$ функцию $\vec{y}(\vec{x}, \vec{P})$ и дифференцируем $F(\vec{x}, \vec{y}(\vec{x}, \vec{P}), \vec{U})$, полагая параметры $\vec{P}$ и $\vec{U}$ фиксированными.

Уравнения (17) являются потенциально-потоковой моделью незамкнутой неравновесной системы, они обобщают потенциально модель (6) на случай незамкнутой системы.

Потенциально-потоковый метод для систем с распределенными параметрами

В случае систем с распределенными параметрами берем элемент среды (в случае химических реакций) или соседние взаимодействующие между собой элементы среды и для параметров этих элементов среды повторяем описанные выше рассуждения, записываем для них систему (4). Затем переходим к дифференциальным уравнениям в частных производных.

Список литературы

1. **Агеев, Е. П.** Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах / Е. П. Агеев. – М. : Эдиториал УРСС, 2001. – 136 с.
2. **Грот, С. Р.** Термодинамика необратимых процессов / С. Р. Грот. – М. : Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1956. – 281 с.
3. **Пригожин, И.** Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди ; пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого. – М. : Мир, 2002. – 461 с.
4. **Пригожин, И.** Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин. – Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 160 с.
5. **Пригожин, И.** Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск : Наука, Сибирское отд., 1966. – 512 с.
6. **Крутов, В. И.** Техническая термодинамика / В. И. Крутов, С. И. Исаев, И. А. Кожинов / под ред. В. И. Крутова. – М. : Высш. шк., 1991. – 384 с.
7. **Гуров, А. А.** Химия / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповал. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – 478 с.
8. **Плесков, Ю. В.** Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии / Ю. В. Плесков. – М. : Химия, 1990. – 176 с.
9. **Таганова, А. А.** Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации : справочник / А. А. Таганова, Ю. И. Бубнов, С. Б. Орлов. – СПб. : Химиздат, 2005. – 264 с.
10. **Стратонович, Р. Л.** Нелинейная неравновесная термодинамика / Р. Л. Стратонович. – М. : Наука, 1985. – 480 с.
11. **Жоу, Д.** Расширенная необратимая термодинамика / Д. Жоу, Х. Касас-Баскес, Дж. Лебон. – М. : Изд-во Инст. компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
12. **Халютин, С. П.** Моделирование сложных электроэнергетических систем летательных аппаратов / С. П. Халютин, М. Л. Тюляев, Б. В. Жмуров, И. Е. Старостин. – М. : Издание ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», 2010. – 188 с.
13. **Старостин, И. Е.** Моделирование неравновесных систем / И. Е. Старостин ; под ред. В. В. Слабко. – Красноярск : Изд-во СФУ, 2010. – С. 187–192.
14. **Старостин, И. Е.** Материалы международной НПК «Инновации на основе информационных и коммуникационных технологий ИНФО-2010» / И. Е. Старостин ; под ред. С. У. Увайсова. – М. : МИЭМ, 2010. – С. 268–271.
15. **Халютин С. П.** XXXV Дальневосточная математическая школа-семинар имени академика Е. В. Золотова / С. П. Халютин, И. Е. Старостин // Потенциально-потокное математическое моделирование необратимых процессов в электроэнергетике : сб. докладов [Электронный ресурс]. – Владивосток : ИАПУ ДВО РАН, 2010. – С. 398–403.
16. **Агафонов, С. А.** Дифференциальные уравнения / С. А. Агафонов, А. Д. Герман, Г. В. Муратова. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. – 347 с.
17. **Квасников, И. А.** Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем / И. А. Квасников. – М. : Эдиториал УРСС, 2010. – 432 с.
18. **Демидович, Б. П.** Лекции по математической теории устойчивости / Б. П. Демидович. – М. : Наука, 1967. – 472 с.
19. **Красовский, И. Н.** Некоторые задачи теории устойчивости / И. Н. Красовский. – М. : Гос. изд-во физико-математической литературы, 1959. – 211 с.
20. **Бахарева, И. Ф.** Нелинейная неравновесная термодинамика / И. Ф. Бахарева. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1976. – 150 с.
21. **Зарубин, В. С.** Математическое моделирование в технике / В. С. Зарубин. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – 496 с.

Халютин Сергей Петрович

доктор технических наук,
профессор, начальник кафедры
электрооборудования (и метрологии),
Военно-воздушная академия
имени профессора Н. Е. Жуковского
и Ю. А. Гагарина (г. Москва)

E-mail: skhalutin@naukasoft.ru

Khalyutin Sergey Petrovich

Doctor of engineering sciences, professor,
head of sub-department of electrical
equipment and metrology, Air force
academy named after N. E. Zhukovsky
and Y. A. Gagarin (Moscow)

Старостин Игорь Евгеньевич

научный сотрудник, Военно-воздушная
академия имени профессора
Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина
(г. Москва)

E-mail: skhalutin@naukasoft.ru

Starostin Igor Evgenyevich

Researcher, Air force academy
named after N. E. Zhukovsky
and Y. A. Gagarin (Moscow)

УДК 536-12

Халютин, С. П.

Потенциально-поточковый квазиградиентный 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.