

Старостин И.Е., Халютин С.П., Быков В.И.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫМ  
МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
БЛОЧНЫХ ДИАГРАММ**

Москва 2020

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>4</b>
<b>СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ</b> .....	<b>6</b>
<b>ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ</b> .....	<b>7</b>
§1. Структура реальных физико-химических систем .....	7
§2. Формализм современной неравновесной термодинамики.....	10
2. Допущения, используемые для анализа и моделирования физико- химических систем (в сосредоточенных параметрах) .....	10
2.2. Формализм синтеза системы уравнений физико-химических процессов потенциально-потоквым методом.....	10
2.3. Задание функций состояния для свойств веществ и процессов .....	14
2.4. Экспериментальные исследования свойств веществ и процессов....	17
§3. Блочные схемы физико-химических процессов .....	18
3. Блочно-имитационная реализация формализма современной неравновесной термодинамики.....	18
3.2. Порядок построения блочно-имитационной диаграммы физико- химических процессов в произвольной физико-химической системе .....	34
3.3. Примеры построения имитационных блок-схем физико-химических процессов .....	36
<u>3.3. Теплообмен</u> .....	<u>36</u>
<u>3.3.2. Мембранная диффузия одного компонента</u> .....	<u>40</u>
<u>3.3.3. Мембранная диффузия двух компонентов</u> .....	<u>44</u>
<u>3.3.4. Однотемпературные химические системы</u> .....	<u>47</u>
<u>3.3.5. Двухтемпературная химически-реагирующая система</u> .....	<u>51</u>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>57</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Функционирование технических объектов, осуществление технологических процессов, жизнедеятельность живых организмов, природные явления определяются протеканием физических процессов (ФП) и физико-химических процессов (ФХП) в этих системах. Разнообразие ФП и ФХП различной природы велико: это и процессы теплообмена, в том числе и инерционного, внутрифазного, и процессы диффузии, термодиффузии, в том числе и мембранная, инерционная, перенос электрического заряда, перенос излучения, химические, электрохимические, фотохимические и фотоэлектрохимические превращения, материаловедческие процессы, в том числе и процессы старения, процессы адсорбции, фазовые переходы (1-го и 2-го рода), процессы фотоэффекта (внешнего и внутреннего). Также ФП являются: механическое движение (механизмов, сплошной среды), процессы в электрических и магнитных цепях, электродинамические процессы. [1 – 12]

Для математического описания (МО) механического движения существуют методы аналитической механики [2, 13] и механики сплошной среды [1, 14]. Для МО электрических и магнитных процессов в электрических и магнитных цепях существуют методы теоретической электротехники, электродинамики [1, 3]. Для МО остальных ФХП в настоящее время существуют два подхода [4 – 11, 15 – 21]: микроскопический [9, 15 – 18] (основанный на статистической физике и кинетической теории) и макроскопический [4 – 11, 18 – 21] (основанный на современной термодинамике). Микроскопический подход базируется на известных (для сравнительно малого числа практических примеров [11, 15 – 18]) моделях молекул [9, 11, 15 – 18], а потому его практическое применение существенно ограничено [11]. Макроскопический же подход базируется на экспериментально-исследуемых свойствах веществ и процессов (СВП) и не подразумевает учет молекулярно-кинетического механизма [4 – 11, 18 – 21], что обуславливает его практическую применимость [4, 6, 7, 11, 21].

Как известно из современной неравновесной термодинамики, причиной и необходимым условием протекания ФХП являются термодинамические силы (ТС), движущие эти процессы, обусловленные разностью соответствующих энергетических уровней [4 – 11, 19 – 22]. Эти силы определяются через первый и второй законы термодинамики, а также через законы сохранения [4 – 11, 19 – 22]. Примером термодинамических сил являются: разность температур, движущая процессы теплообмена, [4 – 7, 9, 11, 21] разность химических потенциалов, движущая процессы диффузии, фазовые превращения [4 – 7, 9, 11, 20, 21], химическое сродство, движущее химические превращения, [4, 6, 7, 11, 20 – 22]. Однако ТС полностью не определяют однозначно динамику протекания этих

ФХП – особенности динамики протекания ФХП в рамках первого начала термодинамики и законов сохранения в направлении, указываемом вторым началом термодинамики, определяют также и кинетические свойства неравновесных систем [19], «шкалой» которых является положительно определенная кинетическая матрица (КМ) [7, 19], являющаяся в линейной околоравновесной области постоянной [11, 19, 21]. Следует отметить, что кинетические свойства неравновесных систем не могут вызвать протекания ФХП в направлении, противоречащем второму началу термодинамики [19]. Примерами кинетических свойств являются [18, 19, 22]: энергия активации, определяющая кинетику химических превращений [19, 22], эффективный диаметр молекул, частота столкновений, определяющие кинетику процессов химических превращений, диффузии, теплообмена [18, 19, 22]. Главные коэффициенты КМ определяют влияние сопряженных сил, а перекрестные – перекрестных сил (перекрестные эффекты) [11, 19, 21]. Примерами перекрестных эффектов являются [11, 18, 19, 21]: термодиффузия [11, 18, 19, 21], сопряженные химические превращения [19, 21], увлечение теплоты химическими превращениями [11, 19, 21], термоэлектричество [11, 21]. Примерами главных коэффициентов КМ являются [5, 11, 18, 19, 21]: коэффициент теплопередачи Ньютона-Рихмана [5, 18, 19, 21], коэффициент диффузии [5, 11, 18, 19, 21], коэффициент теплопроводности [5, 11, 18, 19, 21]. Примерами перекрестных коэффициентов КМ являются [5, 11, 18, 19, 21]: коэффициент термодиффузии [5, 11, 18, 19, 21], коэффициент термоЭДС [11, 21]. В общем случае, зная ТС, движущие ФХП, и КМ, можно определить скорости протекания этих ФХП [7, 11, 19, 21].

Отсюда был в [19] на базе [4 – 11, 18 – 21], используя [22], был построен для общего случая ФХП формализм получения замкнутой системы уравнений динамики этих ФХП. Для получения численного решения этой системы, необходимо знать СВП, начальное состояние системы, внешние потоки в эту систему, а также задавать случайным образом флуктуации в этой системе [19]. Такая задача называется прямой задачей. Определение СВП, а параллельно с этим и начального состояния системы, внешних потоков (неизвестных) на нее, из экспериментально наблюдаемых выходных параметров этой системы [23] данных является обратной задачей.

В настоящем руководстве рассматривается блочная реализация потенциально-потокowego метода и примеры расчета систем с использованием этой блочной реализации.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ВЭ – внутренняя энергия
- ДС – дисперсная система
- КМ – кинетическая матрица
- КП – координаты процессов
- КС – координаты состояния
- ПВЗ – потенциалы взаимодействия
- ПЗ – практические задачи
- ПС – параметры состояния
- СВП – свойства веществ и процессов
- ТС – термодинамические силы
- ФП – физические процессы
- ФР – функциональные разложения
- ФС – функции состояния
- ФХП – физико-химический процесс
- ФХС – физико-химическая система
- ЭД – экспериментальные данные
- ЭИ – экспериментальные исследования
- ЭСС – энергетическая степень свободы

# ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ СОВРЕМЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Современная термодинамика является макроскопическим подходом описания реальных процессов, не основывающимся на молекулярно-кинетических моделях. Эта область имеет аксиоматическую основу и базируется на известных началах термодинамики, а в случае неравновесных процессов еще и на кинетической теореме неравновесной термодинамики, вбирающей в себя все существующие математические модели неравновесных процессов. Математический аппарат современной термодинамики основывается на известных из эксперимента свойствах веществ и процессов (СВП). [1, 4 – 11, 18 – 21]

## §1. Структура реальных физико-химических систем

Вещества или их смеси в произвольной физико-химической системе (ФХС) могут находиться в одном из агрегатных состояний: твердом, жидком, газообразном, т.е. представляют собой пространственно разделенные фазы, ограниченные поверхностью раздела [22]. Межфазные границы могут представлять собой естественные границы раздела фаз [22], мембранные перегородки [24], а также сплошные перегородки, пропускающие только энергию, но не пропускающие вещество [8, 20, 22].

При смешивании двух и более веществ образуется их смесь, в которой могут протекать химические превращения и образовываться новые вещества. Такие смеси, называемые дисперсными системами (ДС), могут быть неоднородными (гетерогенными), и однородными (гомогенными), называемые растворами (см. таблица 1). [22]

Таблица 1. Виды растворов по агрегатному состоянию [22]

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

Гетерогенные ДС состоят из двух и более фаз (см. таблица 2). Одна из этих фаз является сплошной и называется дисперсионной средой. Остальные фазы, называемые дисперсными фазами, размеры которых больше размеров молекул, раздроблены и распределены в дисперсионной среде. [22]

**Таблица 2. Виды гетерогенных дисперсных систем [22]**

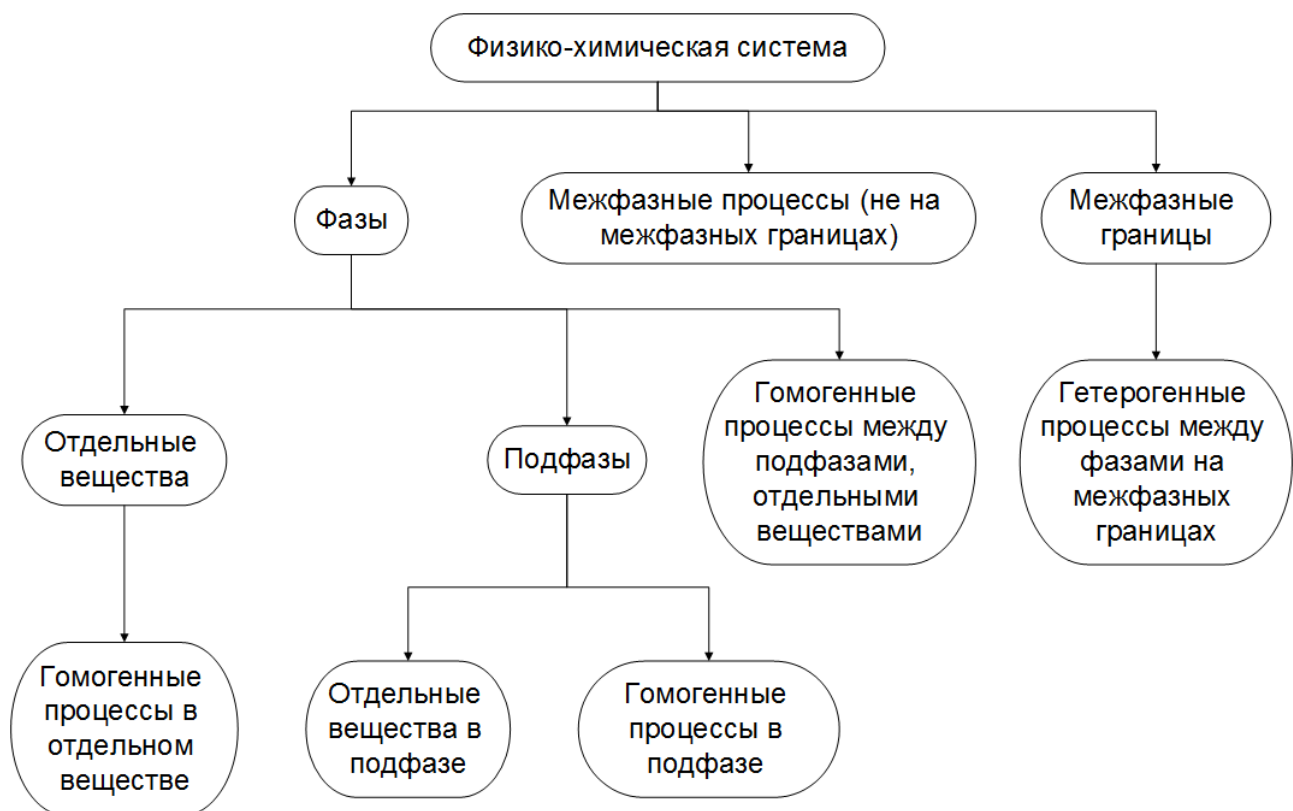
Дисперсионная среда	Дисперсные фазы	Примеры гетерогенных ДС
Твердая	Твердые	<u>Твердые гетерогенные ДС</u> : минералы, сплавы, композиционные материалы, бетон
	Жидкие	<u>Капиллярные системы</u> : жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах, почвы, грунты
	Газообразные	<u>Пористые тела</u> : адсорбенты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

Если в гетерогенной ДС размеры дисперсных фаз велики по сравнению с молекулами, то такие системы называют взвесями. Промежуточное положение между взвесями и растворами занимают коллоидные растворы (или золи), размеры распределенных частиц которых находятся между размерами этих частиц взвесей и растворов. [22]

Физико-химические процессы (ФХП) в реальных ФХС подразделяются на гомогенные процессы (протекающие внутри одной фазы) и гетерогенные процессы (протекающие на границе раздела фаз) [22]. Отдельно следует рассматривать теплообмен излучением, в том числе и инерционные эффекты [6], связанные с этим теплообменом (рисунок 1 [19]).

Внутри фазы отдельные вещества могут иметь разные температуры (в общем случае неравновесные [6, 7, 10, 19, 25, 26], если имеет место нарушение максвелловских распределений [6, 7, 10, 19, 25, 26]). Примерами таких фаз являются смеси газов, молекулярные массы которых сильно различаются между

собой [25]. Т.к. в случае коллоидных растворов размеры частиц дисперсных фаз близки к размерам молекул, то коллоидные растворы целесообразно рассматривать, как одну фазу, в которой могут иметь место и нарушения максвелловских распределений, в том числе и различные температуры дисперсионной среды и дисперсных фаз, [6, 7, 19, 26]. Из таблицы 2 видно, что как одну фазу, в которой существуют две или более температур, можно рассматривать гетерогенные дисперсные системы (как минимум одна температура дисперсионной среды и как минимум одна температура дисперсной фазы в ней). В таких условиях имеет место внутрифазный теплообмен между различными веществами в одной фазе. Также могут и температуры степеней свободы молекул газов различаться (в случае двух- или трехатомных газов). Здесь необходимо под температурой степени свободы молекул понимать не температуру степени свободы одной молекулы, а температуру степени свободы системы молекул. Например, температуру поступательного движения системы молекул, температуру вращательного движения системы молекул, температуру колебательного движения системы молекул. В этом случае имеет место и теплообмен между разными степенями свободы молекул (системы молекул). [10, 11, 26]



**Рисунок 1. Структура реальных физико-химических систем [19, 26]**

Таким образом, внутри одной фазы целесообразно выделить отдельные подфазы, в которые входят вещества с одинаковыми температурами, и отдельные вещества, температуры различных степеней свободы молекул которых раз-



личаются. В таком случае внутри одной фазы имеют место ФХП внутри подфаз, между подфазами, отдельными веществами (температуры различных степеней свободы молекул которых различаются). Отсюда, в силу сказанного выше, в частности из таблиц 1 и 2, в общем случае произвольная ФХС имеет структуру, показанную на рисунке [19, 26]

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

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

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

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

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

Расчет характеристик заданной пользователем ФХС и ФХП, моделирование динамики этих процессов, а также определение из эксперимента свойств веществ и процессов в ней осуществляется в рамках следующих допущений (вытекающих из рассмотренной выше структуры ФХС) [26]:

- пространственные эффекты не учитываем (уравнения ФХП формируются в сосредоточенных параметрах);
- контакт между фазами идеальный.

#### ***2.2. Формализм синтеза системы уравнений физико-химических процессов потенциально-потоквым методом***

Согласно результатам, полученным в работах [7, 19], имеем в рамках приведенных выше допущений следующий алгоритм формирования системы уравнений ФХП произвольной заданной ФХС (рисунок 1) потенциально-потоквым методом [26]:

1. Исходя из структуры произвольной заданной ФХС, составляем список ФХП в этой системе.
2. Задаем:

— КС системы ( $U_i, i=1, m_U$  - ВЭ отдельных ЭСС;  $z_k, k=1, m_z$  - прочие КС, изменение которых связано с совершением работы в этой системе);

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

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

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

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

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

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

5. Определяем ПВЗ:

— ПВЗ  $Z_{i,k}$ ,  $i=1, m_U, k=1, m_z$ , соответствующих  $i$ -м ЭСС  $U_i, i=1, m_U$  и КС  $z_k, k=1, m_z$ ;

— ПВЗ  $Z_{i,k}^\circ$ ,  $i=m_U+1, m'_U, k=1, m_z$ , соответствующих  $i$ -м энергиям взаимодействия  $\Phi_i, i=m_U+1, m'_U$  и КС  $z_k, k=1, m_z$ ;

— неравновесные температуры  $T_i, i=1, m_U$ , соответствующих  $i$ -м ЭСС  $U_i, i=1, m_U$ .

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

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

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

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

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

6. Определяем коэффициенты матрицы баланса простых подсистем (совокупностей параллельных стадий отдельных процессов, сопряженных между собой и не сопряженных с другими такими стадиями):

$\gamma_{j,k,p}$ ,  $j=1, m_z$ ,  $k=1, \bar{m}_{\Delta z, p}$ ,  $p=1, n_c$ , где  $\bar{m}_{\Delta z, p}$  - число ФХП в  $p$ -й простой подсистеме;  $n_c$  - число простых подсистем.

7. Определяем коэффициенты положительно определенных КМ простых подсистем:

— главные коэффициенты переноса теплоты в простой подсистеме:

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

— перекрестные коэффициенты переноса теплоты в простой подсистеме:

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

— перекрестные коэффициенты остальных процессов в простой подсистеме:

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

— главные коэффициенты остальных процессов в простой подсистеме:

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

Эти коэффициенты должны удовлетворять условию положительной определенности.

8. Определяем внешние потоки теплоты  $\delta Q_i^{(e)}/dt$ ,  $i=1, m_U$  и прочих КС  $d^{(e)}z_k/dt$ ,  $k=1, m_z$ .

9. Определяем случайные величины:

— случайные составляющие внешних потоков теплоты  $(\delta Q_i^{(e)}/dt)_{cl}$ ,  $i=1, m_U$  и потоков прочих КС в систему  $(d^{(e)}z_k/dt)_{cl}$ ,  $k=1, m_z$ ;

— случайные ТС, движущие процессы переноса теплоты в ФХС

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

13. Определяем положительно определенную КМ всей системы:

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

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

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

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

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

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

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

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

14. Определяем скорости протекания ФХП в ФХС:

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

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

15. Определяем скорости протекания ФХП в простых подсистемах:

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

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

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

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

16. Определяем мощности выделения некомпенсированной теплоты  $\delta Q_k^{(нек)}/dt$ ,  $k = 1, m_{\Delta z}$ :

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

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

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

18. Определяем скорости изменения КП:

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

В допущениях указывается, что приведенный формализм работает для систем с сосредоточенными параметрами. В случае же систем с распределенными параметрами мы систему представляем, как совокупность элементов среды и записываем приведенный формализм для этой совокупности элементов среды [5 – 7, 19]. Затем мы можем перейти к интегро-дифференциальным уравнениям в частных производных [5 – 7, 19].

### 2.3. Задание функций состояния для свойств веществ и процессов

Для получения численного решения системы уравнений, полученной согласно приведенному формализму, необходимо задать ФС для [19, 26]:

- ПВЗ;
- КМ простых подсистем;
- Переменных коэффициентов матрицы баланса;
- долей некомпенсированной теплоты.

Как отмечалось выше, ФС для СВП (т.е. для ПВЗ и коэффициентов КМ простых подсистем, долей некомпенсированной теплоты) должны быть заданы корректно. Так, как отмечалось выше, ФС для ПВЗ должны удовлетворять условиям полного дифференциала (п. 5 приведенного формализма), ФС для до-

лей некомпенсированной теплоты – условиям нормировки (п. 3), а КМ должны быть положительно-определенными, что эквивалентно строгой положительности ее необратимых составляющих.

Поэтому, выполняя построение КМ простых подсистем, необходимо задать ФС (в виде функциональных разложений (ФР) [27]) для обратимых и необратимых составляющих этих матриц (независимых составляющих рассматриваемых КМ), а затем с использованием ниже приведенного формализма [19] строить соответствующую ФС для кинетических матриц. ФС (задаваемая в виде ФР) для обратимых составляющих КМ простых подсистем рассматриваемой ФХС задается также и из физического смысла этих соответствующих обратимых составляющих КМ простых подсистем.

Аналогично и при построении ФС для ПВЗ задаем сначала ФС для независимых составляющих этих ПВЗ, а затем из дифференциальных соотношений (приведенных в п. 5 вышеизложенного формализма построения системы уравнений динамики ФХП) строим уже оставшиеся ПВЗ или их составляющие. Аналогично и для долей некомпенсированных теплот (используя п. 3 вышеизложенного формализма построения системы уравнений динамики ФХП).

Функции состояния для независимых составляющих в общем случае задаются на основе ФР. Эти ФР являются по теореме Вейерштрасса сходящимися к представляемой ФС. [27]

*Задание функциональных разложений для кинетических матриц простых подсистем*

Построение ФС для КМ простых подсистем выполняется в соответствии с формализмом построения ФС для КМ простых подсистем, аналогичным изложенному в [19]:

1. Задаем представление КМ простых подсистем в блочном виде:

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

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

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

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

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

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

3. Задаем ФР для необратимой составляющей КМ простых подсистем в виде:

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

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

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

а также задаем ФР для обратимых составляющих этих КМ:

— для матрицы увлечения потоков:

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

— для матрицы эквивалентности ТС:

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

4. Определяем приведенную обратимую составляющую КМ простых подсистем:

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

5. Определяем КМ простых подсистем:

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

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

*Задание функциональных разложений для потенциалов взаимодействия, долей некомпенсированной теплоты и переменных коэффициентов матрицы баланса*

ФР для ПВЗ необходимо задавать таким образом, чтобы выполнялись условия полного дифференциала (приведенные в п. 5 вышеизложенного формализма построения системы уравнений динамики ФХП). Для температур (в общем случае неравновесных [6, 7, 19]) помимо этого должно выполняться условие положительности [7, 19]. В соответствие с этими условиями полного дифференциала одни ПВЗ (или их составляющие) выражаются через другие ПВЗ (или их составляющие). Поэтому, задавая ФР для независимых составляющих ПВЗ согласно:

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

мы определяем через условия полного дифференциала эти ПВЗ. Здесь  $\mathbf{p}$  - индивидуальные параметры ФХС. Выбор зависимых и независимых составляющих ПВЗ, а также ФР (1) для этих составляющих, свой для каждой задачи.

Аналогично задаются ФР для долей некомпенсированной теплоты и переменных коэффициентов матрицы баланса.

#### 2.4. Экспериментальные исследования свойств веществ и процессов

Для экспериментальных исследований (ЭИ) ФХП обычно используются физические [28, 29], а также физико-химические методы [29]. Физические измерения позволяют выполнить [28]: измерение температуры, давления, уровня жидкости; физико-химические методы измерения позволяют [29]: проанализировать химический состав, измерить электродные потенциалы, измерение массы реагентов (взвешивание) [29]. Более того, современные методы измерений позволяют измерить потоки: тепловые потоки [28], скорости электрохимиче-



ских реакций [29], массовые расходы [28]. Таким образом, современные методы физических и физико-химических измерений позволяют дать информацию о вышеописанных характеристиках ФХС (см. табл. 3), а именно [28, 29]: о ее ПС и КС, ПВЗ, скоростей изменения ее КП.

**Таблица 3. Виды датчиков измерительных установок [28, 29]**

Вид датчика	Уравнения датчика
Датчик КС	$\mathbf{s} = \mathbf{s}_x^\circ(U_1, \dots, U_{m_U}, z_1, \dots, z_{m_z})$
Датчик ПВЗ	$\mathbf{s} = \mathbf{s}_{\Delta\mu}^\circ(T_1, \dots, T_{m_U}, Z_{1,1}, \dots, Z_{1,m_z}, \dots, Z_{m_U,1}, \dots, Z_{m_U,m_z})$
Датчик скоростей изменения КП	$\mathbf{s} = \mathbf{s}_{\delta\Delta x/dt}^\circ\left(\frac{\delta Q_{1,2}}{dt}, \dots, \frac{\delta Q_{1,m_U}}{dt}, \dots, \frac{\delta Q_{m_U-1,m_U}}{dt}, \frac{\delta\Delta z_1}{dt}, \dots, \frac{\delta\Delta z_{m_{\Delta z}}}{dt}\right)$

Таким образом, для выполнения ЭИ перечисленных в предыдущем пункте настоящего параграфе СВП необходимы уравнения для датчиков, приведенные в табл. 3, а также изложенный выше формализм получения уравнений динамики ФХП в ФХС. С целью ЭИ описанных СВП необходимо задавать для этих СВП конкретные ФР, моделировать с использованием полученной системы уравнений для этих заданных ФР СВП соответствующую динамику исследуемых ФХП, определять динамику соответствующих расчетных показаний с датчиков  $\mathbf{s}(t)$  в соответствие с табл. 3, и путем сопоставления этих расчетных показаний  $\mathbf{s}(t)$  с экспериментальными  $\mathbf{s}_\ominus(t)$ , т.е. проверкой условия [23]:

$$\mathbf{s}(t) \equiv \mathbf{s}_\ominus(t),$$

определяем искомые СВП (или множество возможных значений этих СВП) [23].

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

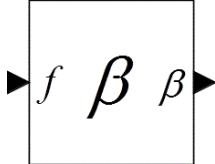
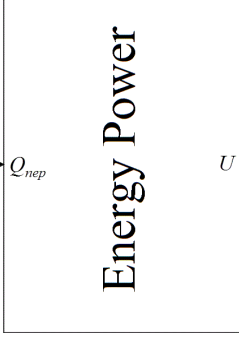
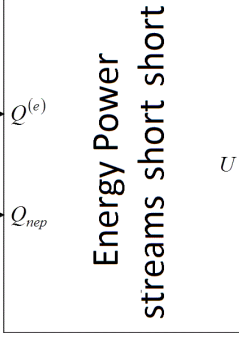
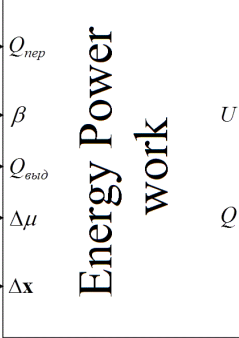
Системы блочного имитационного моделирования (MatLab/Simulink [30], Scilab/Xcos [31], Scicos [32], Modelica [33], и т.д.) используются в научных исследованиях и инженерной практике для решения задач управления, диагностики, оптимизации параметров системы, а также ЭИ СВП [30 – 33]. Отсюда также возникает целесообразность блочно-имитационной реализации приведенных в §3 формализмов МО ФХП.

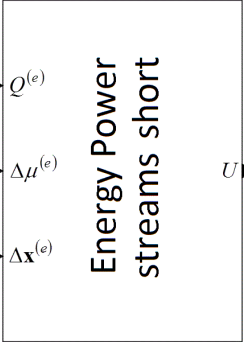
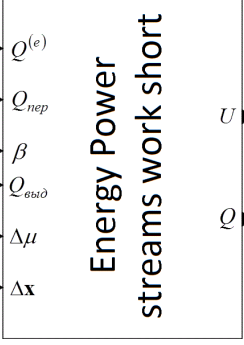
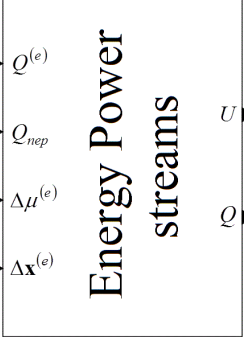
#### **3. Блочно-имитационная реализация формализма современной неравновесной термодинамики**

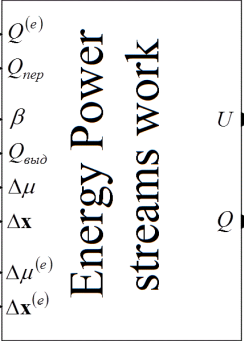
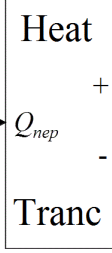
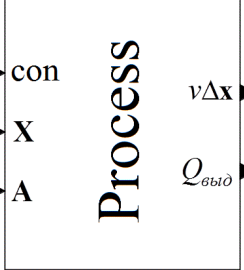
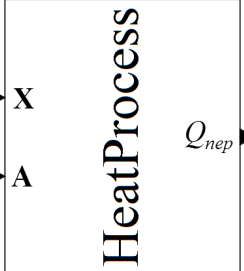
Как упоминалось выше, разрабатываемая система блоков должна реализовывать формализм МО ФХП, приведенный в §3. Описание этих блоков приведено в таблице 4.

Таблица 4. Описание блоков, реализующих формализм потенциально-потокowego метода

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

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

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

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

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

Описание входов и выходов блоков, приведенных в таблице 4, приведено в таблице 5.

**Таблица 5. Описание входов и выходов блоков, реализующих формализм современной неравновесной термодинамики. Номера блоков – те же, что и в таблице 4**

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

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



		8, 10 – 12. Если таких выходов несколько, то эти выходы подаются на рассматриваемый вход через блок № 2 Одновременно выходы «+» и «-» одного и того же блока № 13 на этот вход (через блок № 21) поступать не могут		
7, 9	$Q^{(e)}$	На этот вход подается выход ФС для внешнего потока теплоты ЭСС, моделируемой этим блоком № 7, 9 – 12.		
10 – 12				На этот выход поступает скорость поступления полной теплоты на ЭСС, моделируемой этим блоком № 9 – 12
8, 10, 12	$\beta$	На этот вход подается выход (выходы) $\beta$ блока (блоков) № 5 долей соответствующих некомпенсированных теплот, полученных ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12, образующейся в результате протекания соответствующих внутренних ФХП, сопряженными с этой ЭСС. Если таких блоков № 5 несколько, то выходы $\beta$ этих блоков № 5 подаются через блок № 21	$Q$	
	$Q_{\text{выд}}$	На этот вход подается выход (выходы) $Q_{\text{выд}}$ блока (блоков) № 14, обозначающих ФХП, сопряженные с ЭСС, моделируемой этим блоком № 8, 10, 12. Если таких блоков № 14 несколько, то выходы $Q_{\text{выд}}$ этих блоков № 14 подаются через блок № 21		
	$\Delta\mu$	На этот вход подается выход		

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

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

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

		сколько, то выходы $T$ этих блоков № 18 подаются через блок № 21		
	$\beta$	На этот вход подается выход (выходы) $\beta$ блока (блоков) № 5 доли некомпенсированной теплоты, полученной ЭСС, сопряженной ФХП, которому в свою очередь сопряжена ТС, моделируемая блоком № 16. Если таких блоков № 5 несколько, то выходы $\beta$ этих блоков № 5 подаются через блок № 21		
	$B$	На этот вход подается выход (выходы) $B$ блока (блоков) № 4 коэффициентов баланса, имеющих смысл коэффициентов разложения, с которыми входят соответствующие ПВЗ или линейные комбинации ПВЗ в ТС, моделируемой рассматриваемым блоком № 16. Если таких блоков № 4 несколько, то выходы $B$ этих блоков № 4 подаются через блок № 21	$X$	На этот выход подается рассчитанная ТС, движущая ФХП (кроме процессов теплопереноса), моделируемая рассматриваемым блоком № 16. Этот выход подается на $X$ вход блоков № 14, 15.
	$\Delta\mu$	На этот вход подается выход (выходы) $\Delta\mu$ блока (блоков) № 19, 20 ПВЗ и линейных комбинаций ПВЗ соответственно, входящих в ТС, моделируемую этим блоком № 16. Если таких блоков № 16 несколько, то выходы $\Delta\mu$ этих блоков № 16 подаются через блок № 21		
17	$T^+$	На этот вход подается темпе-	$X$	На этот выход подается

		ратура ЭСС, на которую переносится перенесенная теплота в процессе теплопереноса, которому сопряжена ТС переноса теплоты, моделируемая рассматриваемым блоком № 17.		рассчитанная ТС, движущая ФХП (кроме процессов теплопереноса), моделируемая рассматриваемым блоком № 17. Этот выход подается на X вход блоков № 14, 15.
	$T^-$	На этот вход подается температура ЭСС, с которой переносится перенесенная теплота в процессе теплопереноса, которому сопряжена ТС переноса теплоты, моделируемая рассматриваемым блоком № 17.		
д) Палитра потенциалов взаимодействия / Impacts				
18	$f$	На этот вход подается выход ФС температуры ЭСС	$T$	На этот выход подается температура ЭСС, рассчитанная подаваемой на вход $f$ этого блока ФС для этой температуры. Этот выход подается на вход $T$ блоков № 16 и входы $T^+$ и $T^-$ блоков № 17
19	$f$	На этот вход подается выход ФС ПВЗ	$\Delta\mu$	На этот выход подается ПВЗ, рассчитанный подаваемой на вход $f$ этого блока ФС для этого ПВЗ. Этот выход подается на вход $\Delta\mu$ блоков № 8, 10, 12, 16, 20 и на вход $\Delta\mu^{(e)}$ блоков № 9, 11, 12
20	<b>B</b>	На этот вход подается выход (выходы) $B$ блока (блоков) № 4 коэффициентов баланса, имеющих смысл коэффици-	$\Delta\mu$	На этот выход подается линейная комбинация ПВЗ, моделируемая рассматриваемым бло-

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

Приведенная таблица 5 дает наряду с таблицей 4 представление, как синтезировать на основе рассматриваемых блоков блок-имитационную схему ФХП в заданной ФХС. Ограничения на число выходов блоков, подаваемых на входы других блоков, приведены в таблице 6.

**Таблица 6. Ограничения на число подключаемых на вход блоков выходов других блоков (через блок № 21). Используемые номера блоков приведены в таблице 4**

№№ блоков	Входы блоков	Число выходов блоков, подаваемых на входы блоков (подаваемых в общем случае через блок № 21)
а) Палитра координат состояния / Substances		
1 – 3	$\Delta x, B$	Числа выходов со стороны других блоков, подаваемых на эти входы, должны быть равными
2	$x^{(e)}$	1
3	$\Delta x^{(e)}, B^{(e)}$	Числа выходов со стороны других блоков, подаваемых на эти входы, должны быть равными
4	$f$	1

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

Нетрудно обратить внимание, что среди приведенных в таблице 4 компонентов (блоков) блочно-имитационных диаграмм отсутствуют блоки коэффициентов КМ. Однако КМ определяется кинетическими свойствами ФХС [19], эти свойства являются характеристиками ФХП в рассматриваемой ФХС [19], т.е. блоков № 14, 15 (в таблице 4). Отсюда отпадает необходимость введения блока коэффициента КМ. Аналогичная ситуация касается и блоков внешних потоков.

Рассмотрим более подробно использование блока маршрутизатора (блок № 21 в таблице 4). Основная задача этого блока - комбинирование нескольких выходов блоков в один вход. Последовательность нумерации входов блока маршрутизатора осуществляется сверху вниз. Как видно из таблицы 5 на входы блоков КС и ЭСС подаются выходы блоков ФХП и выходы блоков коэффициентов баланса, сопряженных этим процессам. Аналогично на входы блоков ТС и линейной комбинации ПВЗ подаются выходы блоков ПВЗ, линейных комби-



наций ПВЗ и выходы блоков коэффициентов баланса, сопряженных этим ПВЗ (или их линейным комбинациям). Аналогичное касается и внешних потоков КС. В таком случае номера входов блоков маршрутизаторов (блок № 21 в таблице 4), на которые подаются выходы блоков ФХП, ПВЗ, линейной комбинации ПВЗ, ФС для внешних потоков должны равняться соответствующим номерам входов блоков маршрутизаторов, на которые подаются выходы блоков коэффициентов баланса, сопряженных этим ФХП, ПВЗ, линейной комбинации ПВЗ, ФС для внешних потоков соответственно.

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

Последовательность этапов построения блочно-имитационной диаграммы в соответствие имеет вид (в соответствие с формализмом, описанном в п. 2.2):

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

маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности с соответствующими ТС.

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

23. Соединяем выходы блоков коэффициентов баланса с соответствующими входами блоков линейных комбинаций ПВЗ (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4) с учетом сопряженности этих коэффициентов баланса с соответствующими ПВЗ (кроме температур) или линейных комбинаций этих ПВЗ.
24. Формируем составные блоки ФС для ПВЗ, долей некомпенсированных теплот, коэффициентов баланса, функций для внешних потоков и подаем их выходы на соответствующие входы блоков ПВЗ, блоков долей некомпенсированных теплот, блоков коэффициентов баланса, блоков КС и ЭСС (в общем случае с использованием блока маршрутизатора № 21 в таблице 4).
25. Создаем блоки интегрирования, подаем выходы блоков КС и выходы  $U$  блоков ЭСС на входы блоков интегрирования, задав в этих блоках интегрирования соответствующие начальные значения.
26. Формируем составные блоки ФС для ВХС.
27. Подаем выходы блоков интегрирования на соответствующие входы составных блоков ВХС и ФС для СВП (КМ, ПВЗ, долей некомпенсированных теплот, коэффициентов баланса, КС и ЭСС).

### 3.3. Примеры построения имитационных блок-схем физико-химических процессов

И в заключение настоящего параграфа рассмотрим примеры построения имитационных блок-схем ФХП различной природы. В настоящем пункте будут рассмотрены как расчеты характеристик ФХП в текущем состоянии ФХС, так и динамика этих ФХП. В приведенных ниже примерах для наглядности составные блоки для ФС не используются.

Все приведенные ниже расчеты выполняются относительно температуры  $T^*$ , равной 293.15 К (20°C), которая используется в описанных блоках.

#### 3.3. Теплообмен

Рассмотрим процессы теплообмена как с присутствием внешних потоков (рисунок 2), так и с их отсутствием (рисунок 3).

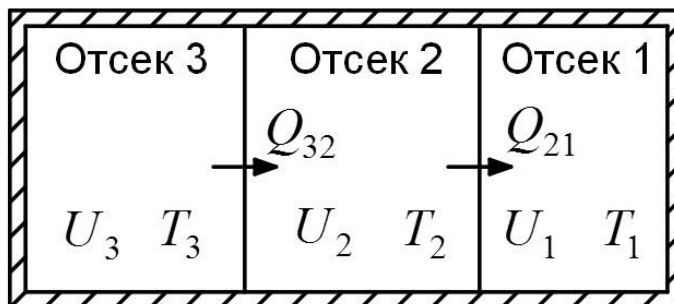
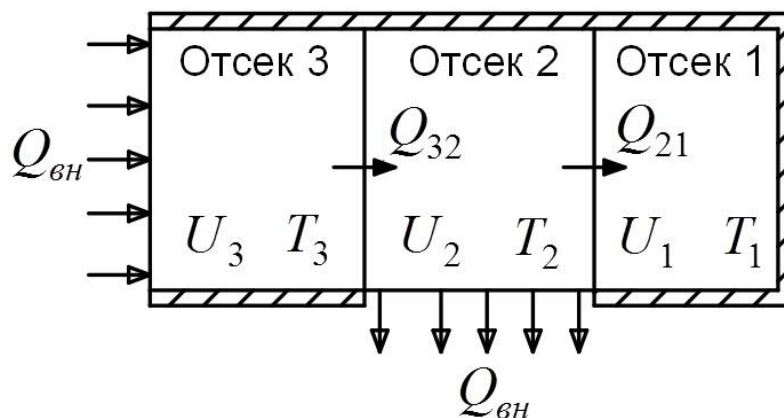


Рисунок 2. Теплообмен без внешних потоков между тремя отсеками



**Рисунок 3. Теплообмен с внешним потоком теплоты между тремя отсеками**

Процесс теплообмена в рассматриваемой системе (рисунки 2, 3) осуществляется между тремя отсеками. Этот теплообмен – перекрестный.

Блок-имитационные схемы систем, показанных на рисунках 2 и 3, показаны на рисунках 4 и 5.

Рассмотрим систему уравнений, описывающую системы, показанные на рисунках 2 и 3. В соответствии с формализмом, изложенным в §2, для ТС имеем (второе начало термодинамики для ТС):

$$\Delta X_{32} = \frac{T^*}{T_2} - \frac{T^*}{T_3}, \quad \Delta X_{21} = \frac{T^*}{T_1} - \frac{T^*}{T_2}, \quad (2)$$

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

$$\frac{\delta Q_{32}}{dt} = A_{32} \Delta X_{32} + A_{32,21} \Delta X_{21}, \quad \frac{\delta Q_{21}}{dt} = A_{21,23} \Delta X_{32} + A_{21} \Delta X_{21}, \quad (3)$$

где  $A_{21}$ ,  $A_{21,23}$ ,  $A_{32,21}$ ,  $A_{32}$  - коэффициенты переноса теплоты (в системах, показанных на рисунках 2 и 3). И, наконец, в соответствии с формализмом, приведенным в §2, для скоростей изменения ВЭ отсеков (первое начало термодинамики) в соответствии с рисунком 3:

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_{21}}{dt}, \quad \frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_{32}}{dt} - \frac{\delta Q_{21}}{dt} - \frac{\delta Q_{вн}}{dt}, \quad \frac{dU_3}{dt} = \frac{\delta Q_{вн}}{dt} - \frac{\delta Q_{32}}{dt}. \quad (4)$$

Система, показанная на рисунке 2 – частный случай системы, показанной на рисунке 3 (отсутствие потоков теплоты). Отсюда уравнение (4) справедливо и для системы, показанной на рисунке 2, при условии  $\delta Q_{вн}/dt = 0$ .

Расчет по уравнениям (2) – (4) систем, показанных на рисунках 2 и 3, при входных данных, показанных на рисунках 4 и 5 соответственно, дает результаты расчета, показанные на рисунках 4 и 5 соответственно.

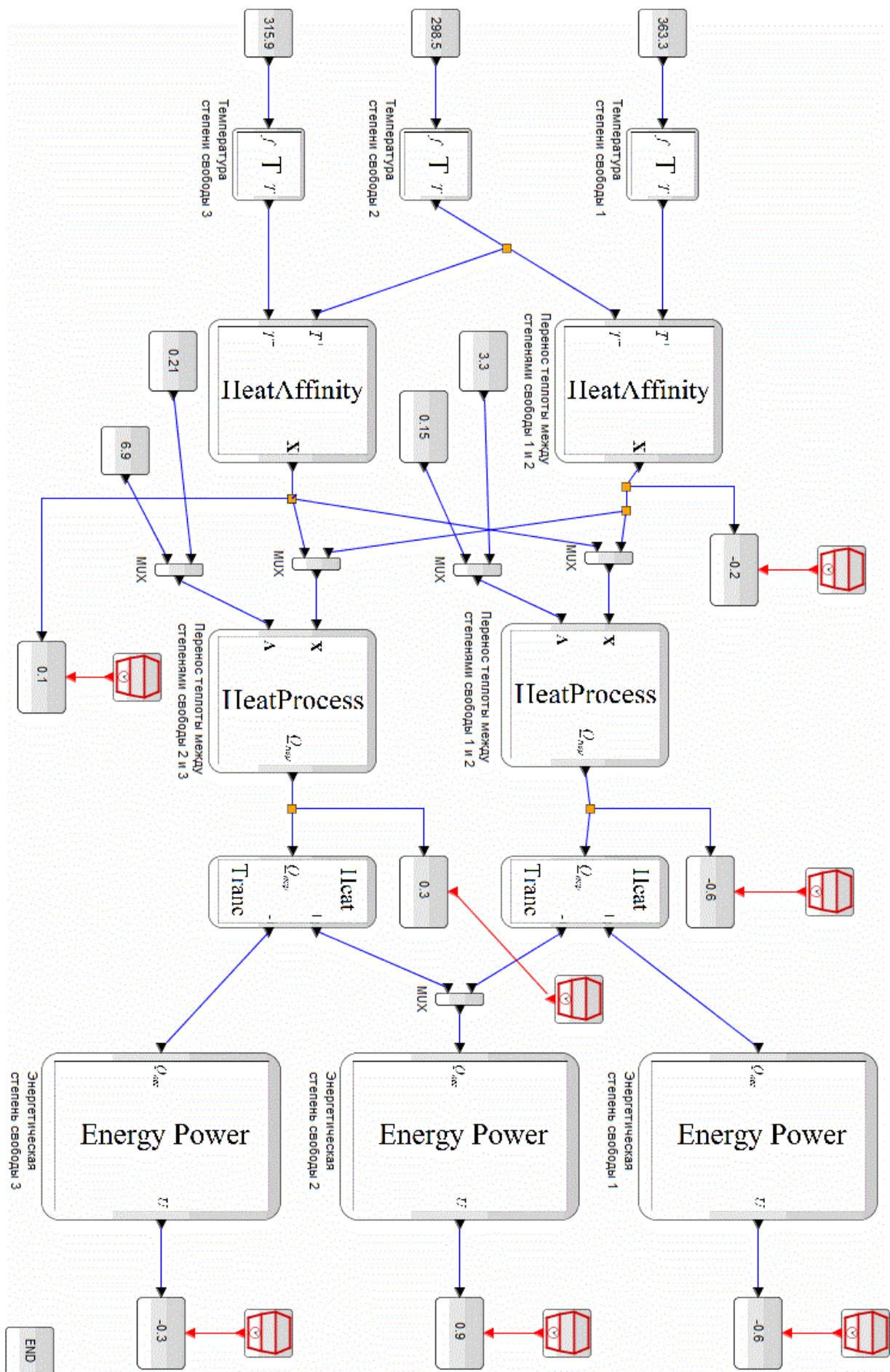


Рисунок 4. Имитационная блок-схема процессов теплопередачи без внешних потоков

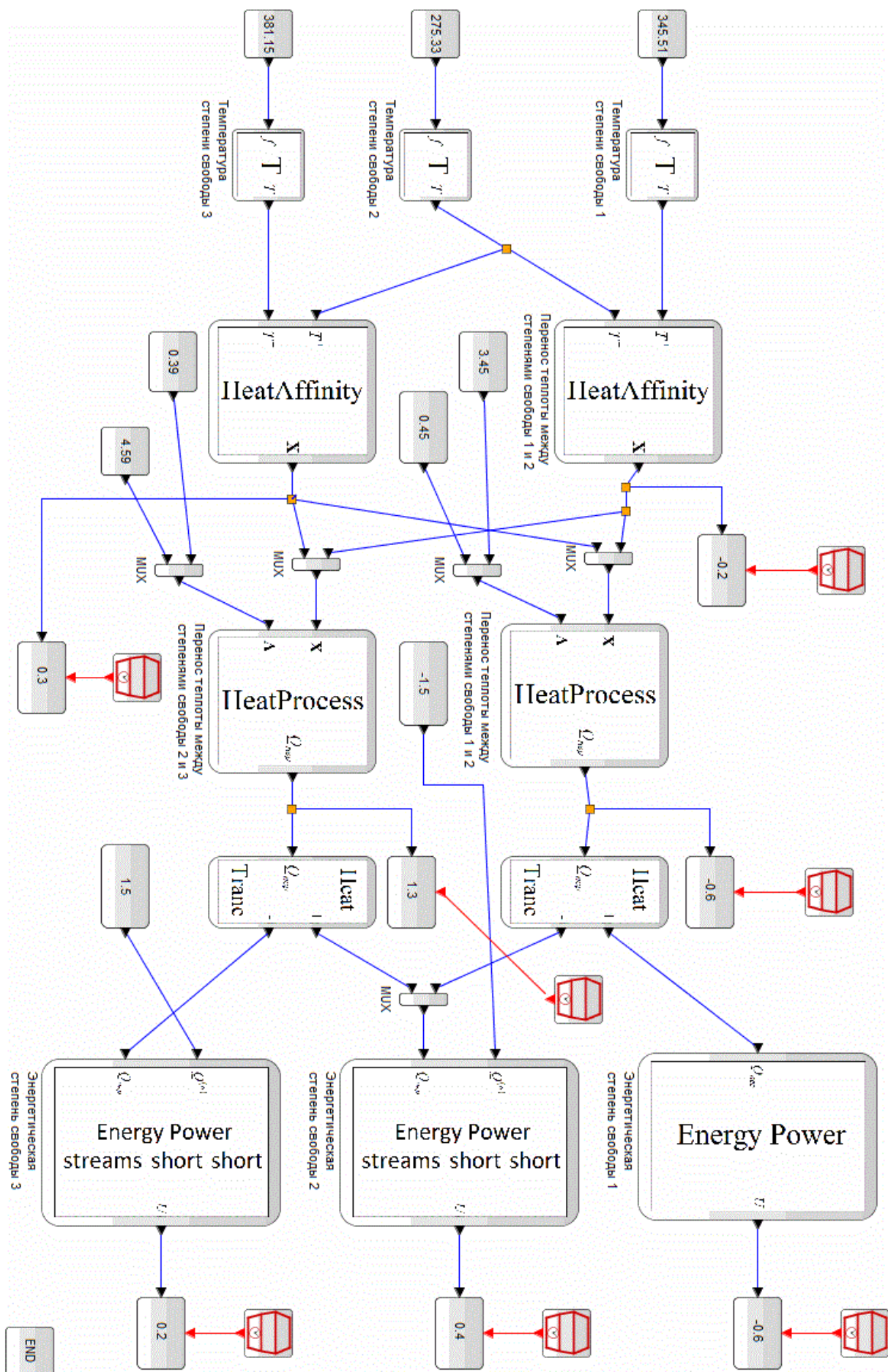


Рисунок 5. Имитационная блок-схема процессов теплопередачи с внешним потоком

### 3.3.2. Мембранная диффузия одного компонента

Рассмотрим теперь более сложный пример – мембранную диффузию одного компонента с одновременным теплообменом (температуры отсеков различны). Рассматриваемая система показана на рисунке 6 (изолированная система) и рисунке 7 (система с внешними потоками теплоты).

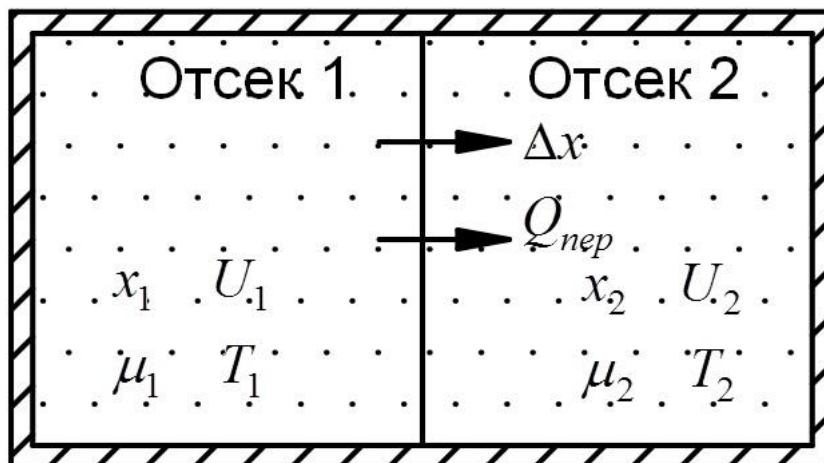


Рисунок 6. Однокомпонентная мембранная диффузия в изолированной системе

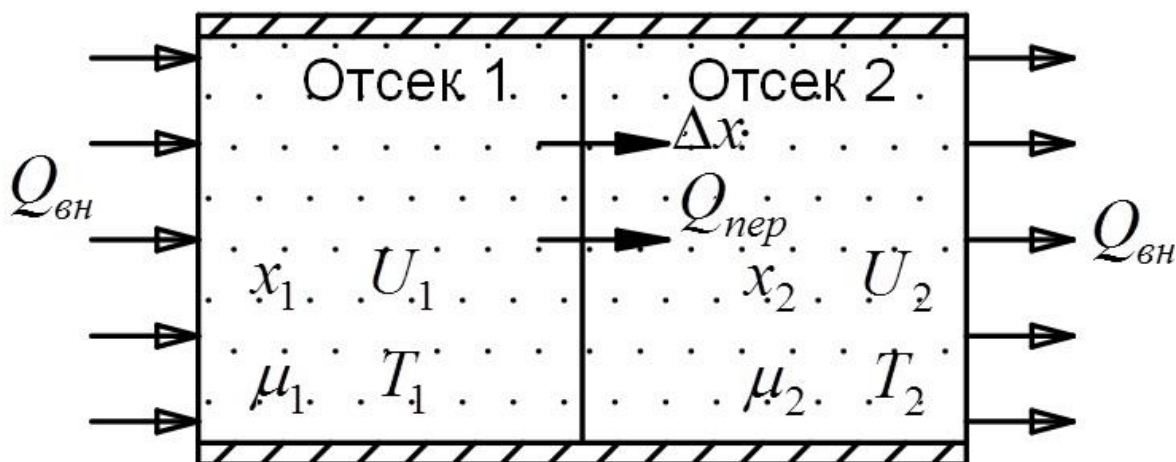


Рисунок 7. Однокомпонентная мембранная диффузия с внешним подводом теплоты

Имитационные блок-схемы показанных на рисунках 6 и 7 систем мембранной однокомпонентной диффузии показаны на рисунках 8 и 9 соответственно.

Рассмотрим теперь систему уравнений, описывающих системы, показанные на рисунках 6 и 7. В соответствии с формализмом, изложенном в §2, согласно второму началу термодинамики для термодинамических сил имеем для систем, показанных на рисунках 6 и 7:

$$\Delta X_{\Delta x} = \left( \beta_1 \frac{T^*}{T_1} + \beta_2 \frac{T^*}{T_2} \right) (\mu_1 - \mu_2), \quad \Delta X_Q = \frac{T^*}{T_2} - \frac{T^*}{T_1}, \quad (5)$$

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

$$\frac{\delta \Delta x}{dt} = A_{\Delta x, \Delta x} \Delta X_{\Delta x} + A_{\Delta x, Q} \Delta X_Q, \quad \frac{\delta Q_{неп}}{dt} = A_{Q, \Delta x} \Delta X_{\Delta x} + A_{Q, Q} \Delta X_Q, \quad (6)$$

где  $A_{\Delta x, \Delta x}$ ,  $A_{\Delta x, Q}$ ,  $A_{Q, \Delta x}$ ,  $A_{Q, Q}$  - коэффициенты КМ сопряженных ФХП диффузии и теплопереноса в ФХС, показанной на рисунках 6 и 7.

Как следует из формализма, приведенного в §2, скорость выделения некомпенсированной теплоты  $Q_{нек}$ , обусловленной ФХП диффузии:

$$\frac{\delta Q_{нек}}{dt} = (\mu_1 - \mu_2) \frac{\delta \Delta x}{dt}; \quad (7)$$

скорости получения количеств теплот  $Q_1$ ,  $Q_2$  отсеками 1 и 2 соответственно (рисунки 6 и 7):

$$\frac{\delta Q_1}{dt} = \beta_1 \frac{\delta Q_{нек}}{dt} - \frac{\delta Q_{неп}}{dt} + \frac{\delta Q_{вн}}{dt}, \quad \frac{\delta Q_2}{dt} = \beta_2 \frac{\delta Q_{нек}}{dt} + \frac{\delta Q_{неп}}{dt} - \frac{\delta Q_{вн}}{dt}, \quad (8)$$

где  $Q_{вн}$  - внешняя теплота (в системе, показанной на рисунке 7; в системе, показанной на рисунке 6  $Q_{вн} = 0$ ). Также в соответствии с формализмом, изложенном в §2, скорости изменения чисел молей  $x_1$  и  $x_2$  компонентов в отсеках 1 и 2 соответственно (согласно законам сохранения) примут вид:

$$\frac{dx_1}{dt} = -\frac{\delta \Delta x}{dt}, \quad \frac{dx_2}{dt} = \frac{\delta \Delta x}{dt}; \quad (9)$$

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

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_1}{dt} + \mu_1 \frac{dx_1}{dt}, \quad \frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_2}{dt} + \mu_2 \frac{dx_2}{dt}. \quad (10)$$

Полученные уравнения (5) – (10) определяют характеристики ФХП в системах, показанных на рисунках 6 и 7. Уравнения (5) – (7), (9), (10) одинаково справедливы для этих систем (показанных на рисунках 6 и 7); а уравнение (8) справедливо для системы, показанной на рисунке 7, и для системы, показанной на рисунке 6 при условии  $Q_{вн} = 0$ .

Выполнив для систем, показанных на рисунках 6 и 7, по формулам (5) – (10) характеристики ФХП для входных данных, показанных на рисунках 8 и 9 соответственно, мы получим значения характеристик этих систем, показанные на рисунках 8 и 9 соответственно.



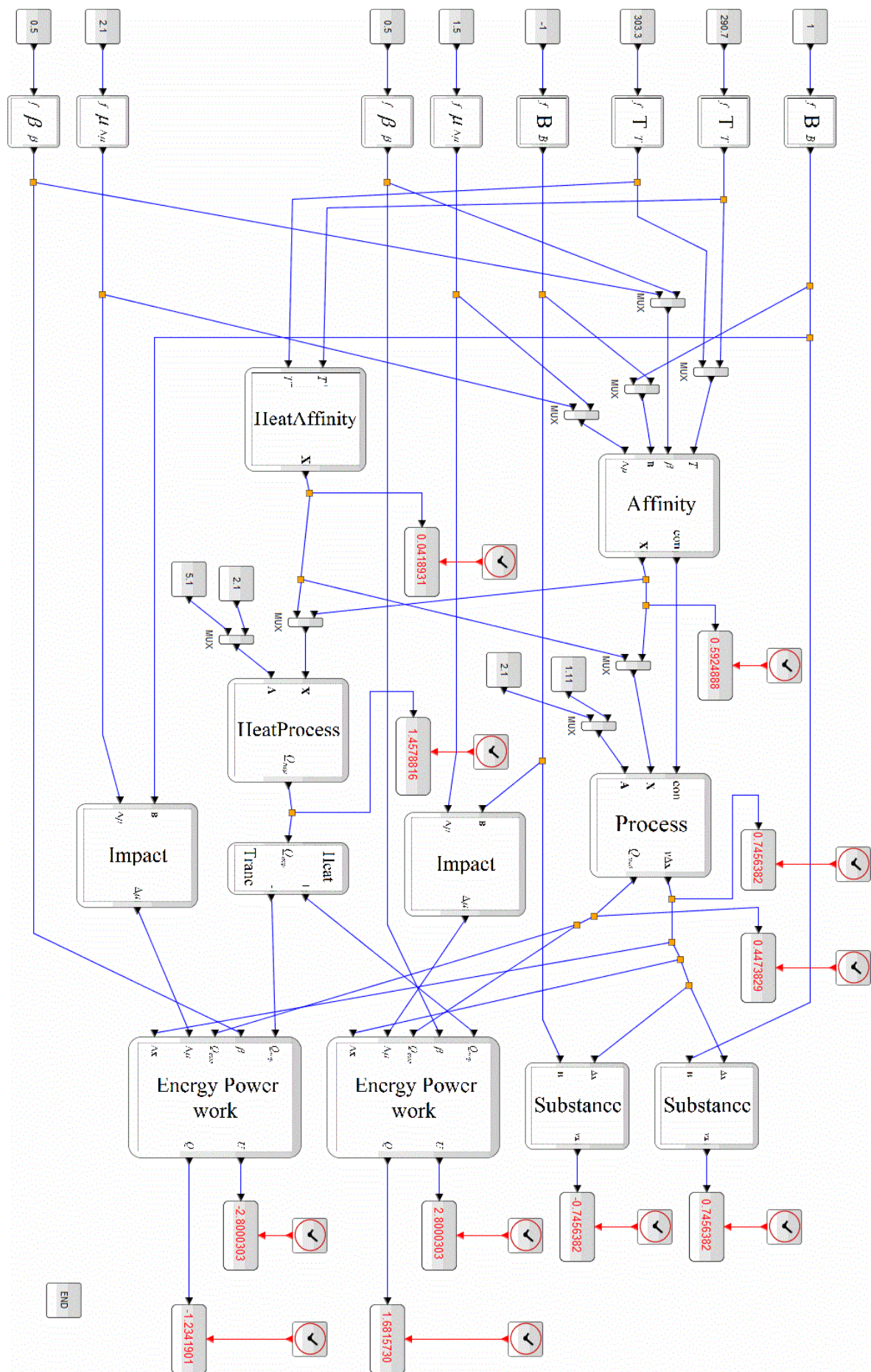
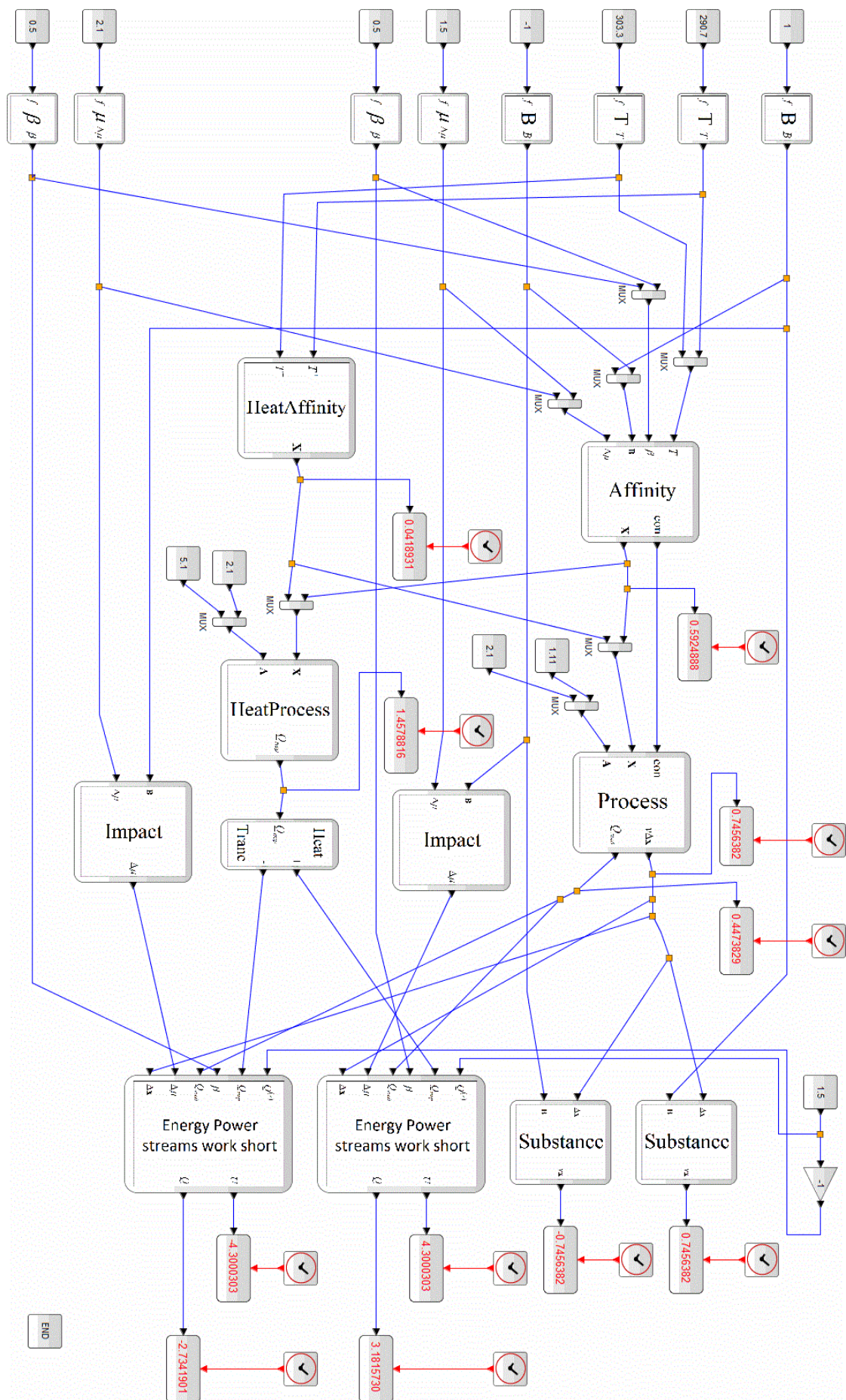


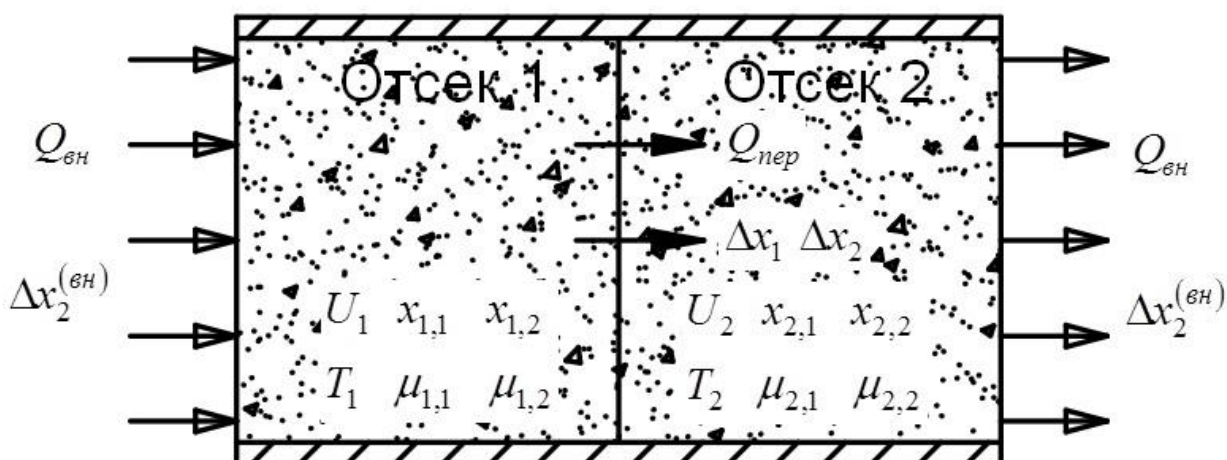
Рисунок 8. Имитационная блок-схема однокомпонентной мембранной диффузии без внешних потоков теплоты



**Рисунок 9. Имитационная блок-схема однокомпонентной мембранной диффузии с внешними тепловыми потоками**

### 3.3.3. Мембранная диффузия двух компонентов

В настоящем подпункте мы рассмотрим более сложную систему мембранной диффузии – мембранную диффузию двух компонентов (рисунок 10).



**Рисунок 10. Мембранная двухкомпонентная диффузия**

В системе, показанной на рисунке 10, присутствуют внешние потоки теплоты и одного из диффундирующих веществ. Имитационная блок-схема рассматриваемой системы показана на рисунке 1

Рассмотрим систему уравнений, описывающих систему, показанную на рисунке 10. В соответствии с формализмом, приведенным в §2, выражения для ТС процессов в системе, показанной на рисунке 10, примут вид (согласно второму началу термодинамики для ТС):

$$\Delta X_Q = \frac{T^*}{T_2} - \frac{T^*}{T_1}, \quad (11)$$

$$\Delta X_{\Delta x,1} = \left( \beta_{1,1} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{2,1} \frac{T^*}{T_2} \right) (\mu_{1,1} - \mu_{2,1}), \quad (12)$$

$$\Delta X_{\Delta x,2} = \left( \beta_{1,2} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{2,2} \frac{T^*}{T_2} \right) (\mu_{1,2} - \mu_{2,2}), \quad (13)$$

где  $\Delta X_Q$  - ТС, движущая перенос теплоты из отсека 1 в отсек 2;  $\Delta X_{\Delta x,1}$ ,  $\Delta X_{\Delta x,2}$  - ТС, движущие процессы диффузии компонентов 1 и 2 соответственно из отсека 1 в отсек 2;  $\beta_{1,1}$ ,  $\beta_{2,1}$  - доли некомпенсированной теплоты, обусловленной диффузией компонента 1 из отсека 1 в отсек 2, полученной отсеками 1 и 2 соответственно;  $\beta_{1,2}$ ,  $\beta_{2,2}$  - доли некомпенсированной теплоты, обусловленной диффузией компонента 2 из отсека 1 в отсек 2, полученной отсеками 1 и 2 соответственно. Также в соответствии с формализмом, изложенном в §2, в соответствии с кинетической теоремой современной неравновесной термодинамики имеем для скоростей ФХП в ФХС, показанной на рисунке 10:

$$\frac{\delta Q_{nep}}{dt} = A_{Q,\Delta x_1} \Delta X_{\Delta x_1} + A_{Q,\Delta x_2} \Delta X_{\Delta x_2} + A_{Q,Q} \Delta X_Q, \quad (14)$$

$$\frac{\delta \Delta x_1}{dt} = A_{\Delta x_1, \Delta x_1} \Delta X_{\Delta x_1} + A_{\Delta x_1, \Delta x_2} \Delta X_{\Delta x_2} + A_{\Delta x_1, Q} \Delta X_Q, \quad (15)$$

$$\frac{\delta \Delta x_2}{dt} = A_{\Delta x_2, \Delta x_1} \Delta X_{\Delta x_1} + A_{\Delta x_2, \Delta x_2} \Delta X_{\Delta x_2} + A_{\Delta x_2, Q} \Delta X_Q, \quad (16)$$

где  $A_{Q,\Delta x_1}$ ,  $A_{Q,\Delta x_2}$ ,  $A_{Q,Q}$ ,  $A_{\Delta x_1, \Delta x_1}$ ,  $A_{\Delta x_1, \Delta x_2}$ ,  $A_{\Delta x_1, Q}$ ,  $A_{\Delta x_2, \Delta x_1}$ ,  $A_{\Delta x_2, \Delta x_2}$ ,  $A_{\Delta x_2, Q}$  - коэффициенты КМ сопряженных ФХП диффузии компонентов 1 и 2, теплопереноса в ФХС, показанной на рисунке 10.

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

$$\frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} = (\mu_{1,1} - \mu_{2,1}) \frac{\delta \Delta x_1}{dt}, \quad \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} = (\mu_{1,2} - \mu_{2,2}) \frac{\delta \Delta x_2}{dt}; \quad (17)$$

количества теплот  $Q_1$  и  $Q_2$ , полученные отсеками 1 и 2 соответственно (рисунок 10), примут вид:

$$\frac{\delta Q_1}{dt} = \beta_{1,1} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{1,2} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} - \frac{\delta Q_{nep}}{dt} + \frac{\delta Q_{\delta n}}{dt}, \quad (18)$$

$$\frac{\delta Q_2}{dt} = \beta_{2,1} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{2,2} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} + \frac{\delta Q_{nep}}{dt} - \frac{\delta Q_{\delta n}}{dt}. \quad (19)$$

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

$$\frac{dx_{1,1}}{dt} = -\frac{\delta \Delta x_1}{dt}, \quad \frac{dx_{2,1}}{dt} = \frac{\delta \Delta x_1}{dt}, \quad (20)$$

$$\frac{dx_{1,2}}{dt} = -\frac{\delta \Delta x_2}{dt} + \frac{\delta \Delta x_2^{(\delta n)}}{dt}, \quad \frac{dx_{2,2}}{dt} = \frac{\delta \Delta x_2}{dt} - \frac{\delta \Delta x_2^{(\delta n)}}{dt}; \quad (21)$$

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

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_1}{dt} + \mu_{1,1} \frac{dx_{1,1}}{dt} + \mu_{1,2} \frac{dx_{1,2}}{dt}, \quad \frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_2}{dt} + \mu_{2,1} \frac{dx_{2,1}}{dt} + \mu_{2,2} \frac{dx_{2,2}}{dt}. \quad (22)$$

Полученная система уравнений (11) – (22) описывает систему, показанную на рисунке 10. Выполнив в соответствие с этой системой расчеты характеристик ФХП в рассматриваемой ФХС (показанной на рисунке 22), используя входные данные, показанные на рисунке 11, мы получим значения этих характеристик, показанные на рисунке 1

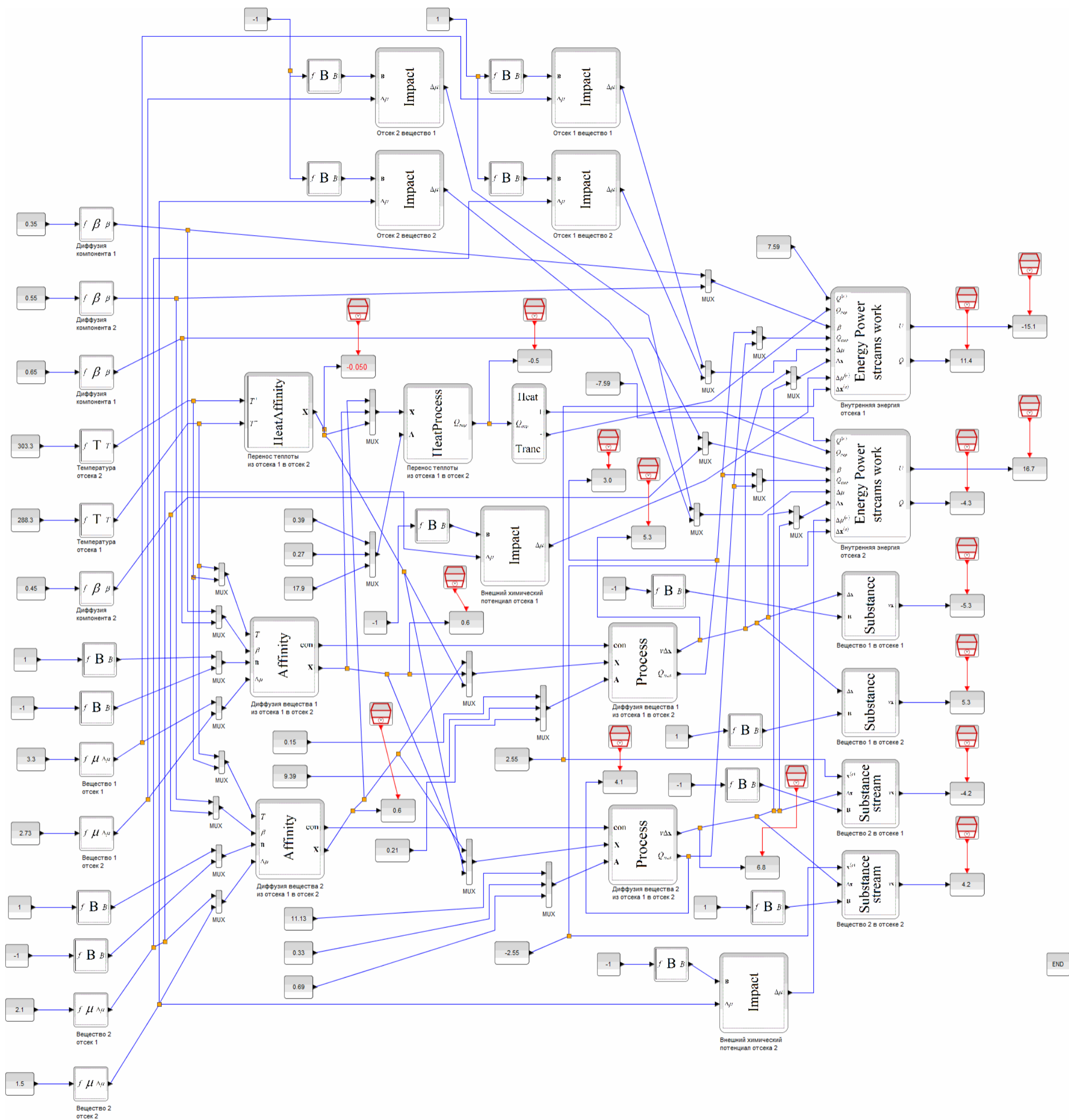


Рисунок 11. Имитационная блок-схема мембранной двухкомпонентной диффузии

### 3.3.4. Однотемпературные химические системы

Итак, мы рассмотрели процессы диффузии, теплообмена, сопряженные эти процессы. Рассмотрим теперь процессы химических превращений в химически-реактируемой системе с идеальным перемешиванием (рисунок 12).

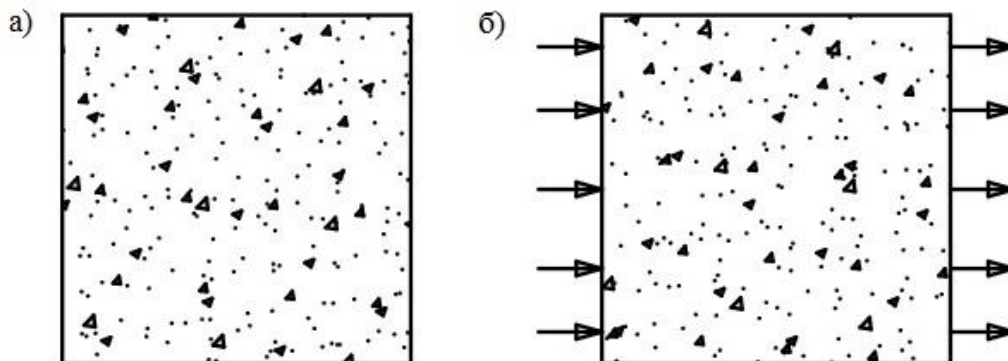
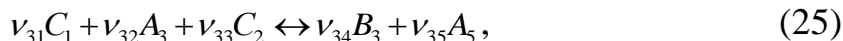
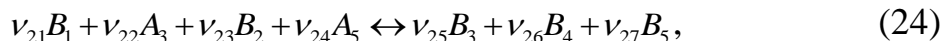
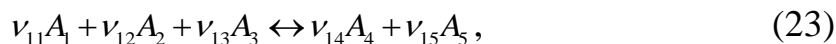


Рисунок 12. Однотемпературные химические превращения. а) закрытая химическая система; б) открытая химическая система

В химической системе, показанной на рисунке 12, протекают химические превращения:



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

В ФХС, показанной на рисунке 12б, потоки реагентов  $A_1, A_5, B_3$  – потоки со стороны внешних химических превращений.

Блочно-имитационная диаграмма системы, показанной на рисунке 24, показана на рисунке 13 (закрытая химическая система) и на рисунке 26 (открытая химическая система). Реакции (23) и (24) сопряжены между собой.

Рассмотрим систему уравнений системы, показанной на рисунке 12. В соответствии с формализмом, приведенным в §2, определим ТС в системе (в соответствии со вторым началом термодинамики для ТС):

$$\Delta X_1 = \frac{T^*}{T} (v_{11}\mu_{A_1} + v_{12}\mu_{A_2} + v_{13}\mu_{A_3} - v_{14}\mu_{A_4} - v_{15}\mu_{A_5}), \quad (26)$$

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

$$\Delta X_3 = \frac{T^*}{T} (v_{31}\mu_{C_1} + v_{32}\mu_{A_3} + v_{33}\mu_{C_2} - v_{34}\mu_{B_3} - v_{35}\mu_{A_5}), \quad (28)$$

где  $\Delta X_1, \Delta X_2, \Delta X_3$  – ТС (химические сродства) химических реакций (23) – (25) соответственно;  $\mu$  – химические потенциалы (частные случаи ПВЗ) соответ-

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

$$\frac{\delta \xi_1}{dt} = R_{11} \Delta X_1 + R_{12} \Delta X_2, \quad \frac{\delta \xi_2}{dt} = R_{21} \Delta X_1 + R_{22} \Delta X_2, \quad \frac{\delta \xi_3}{dt} = R_3 \Delta X_3, \quad (29)$$

где  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  - меры химических реакций (23) – (25) соответственно;  $R_{11}, R_{12}, R_{21}, R_{22}$  - коэффициенты КМ (коэффициенты реагируемостей) химических реакций (23), (24) соответственно;  $R_3$  - коэффициент реагируемостей реакции (25).

В соответствие с формализмом, приведенным в §2, скорости выделения некомпенсированных теплот  $Q_{нек,1}, Q_{нек,2}, Q_{нек,3}$ , обусловленных химическими реакциями (23) – (25), определяются согласно:

$$\frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} = (v_{11} \mu_{A_1} + v_{12} \mu_{A_2} + v_{13} \mu_{A_3} - v_{14} \mu_{A_4} - v_{15} \mu_{A_5}) \frac{\delta \xi_1}{dt}, \quad (30)$$

$$\frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} = (v_{21} \mu_{B_1} + v_{22} \mu_{A_3} + v_{23} \mu_{B_2} + v_{24} \mu_{A_5} - v_{25} \mu_{B_3} - v_{26} \mu_{B_4} - v_{27} \mu_{B_5}) \frac{\delta \xi_2}{dt}, \quad (31)$$

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

Также в соответствие с формализмом, приведенным в §2, имеем в соответствие со стехиометрическими уравнениями баланса и с учетом внешних потоков (в случае, показанном на рисунке 12б):

$$\frac{dx_{A_1}}{dt} = -v_{11} \frac{\delta \xi_1}{dt} + v_{1,A_1}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{1,A_1}^{(вз)}}{dt} + v_{2,A_1}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{2,A_1}^{(вз)}}{dt}, \quad \frac{dx_{A_2}}{dt} = -v_{12} \frac{\delta \xi_1}{dt}, \quad \frac{dx_{C_1}}{dt} = -v_{31} \frac{\delta \xi_3}{dt}, \quad (33)$$

$$\frac{dx_{A_3}}{dt} = -v_{13} \frac{\delta \xi_1}{dt} - v_{22} \frac{\delta \xi_2}{dt} - v_{32} \frac{\delta \xi_3}{dt}, \quad \frac{dx_{A_4}}{dt} = v_{14} \frac{\delta \xi_1}{dt}, \quad \frac{dx_{C_2}}{dt} = -v_{33} \frac{\delta \xi_3}{dt}, \quad (34)$$

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

$$\frac{dx_{B_1}}{dt} = -v_{21} \frac{\delta \xi_2}{dt}, \quad \frac{dx_{B_2}}{dt} = -v_{23} \frac{\delta \xi_2}{dt}, \quad \frac{dx_{B_3}}{dt} = v_{25} \frac{\delta \xi_2}{dt} + v_{34} \frac{\delta \xi_3}{dt} - v_{B_3}^{(вз)} \frac{\delta \xi_{B_3}^{(вз)}}{dt}, \quad (36)$$

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

Уравнения (33) – (36) записаны для ФХС, показанной на рисунке 24б. Однако эта система справедлива также и для системы, показанной на рисунке 24а (при условии, что внешние потоки (скорости внешних химических превращений) равны нулю). Таким образом, система уравнений (26) – (36) описывает ФХП в ФХС, показанной на рисунке 12.

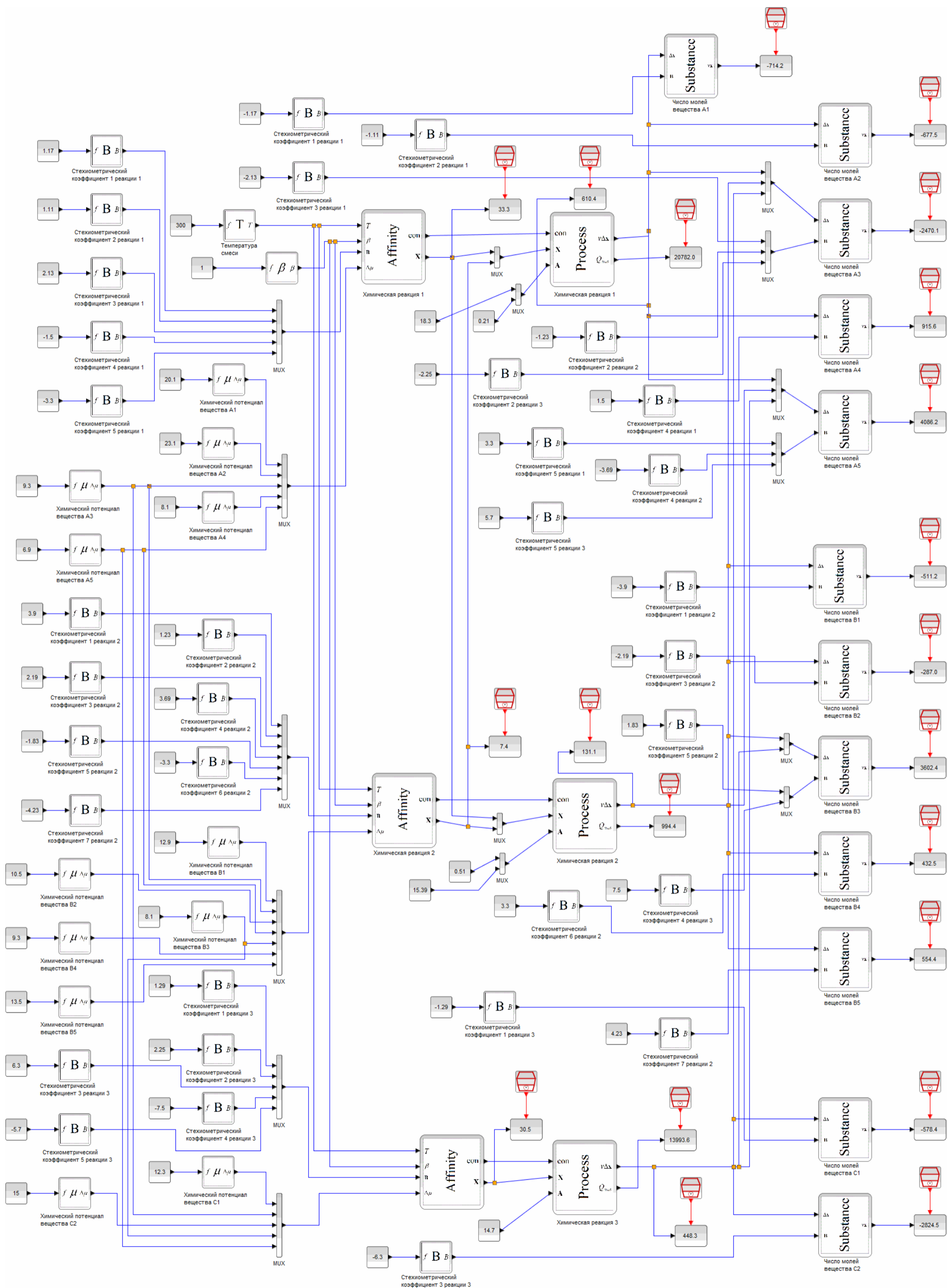


Рисунок 13. Имитационная блок-схема однотемпературной закрытой химической системы с идеальным перемешиванием



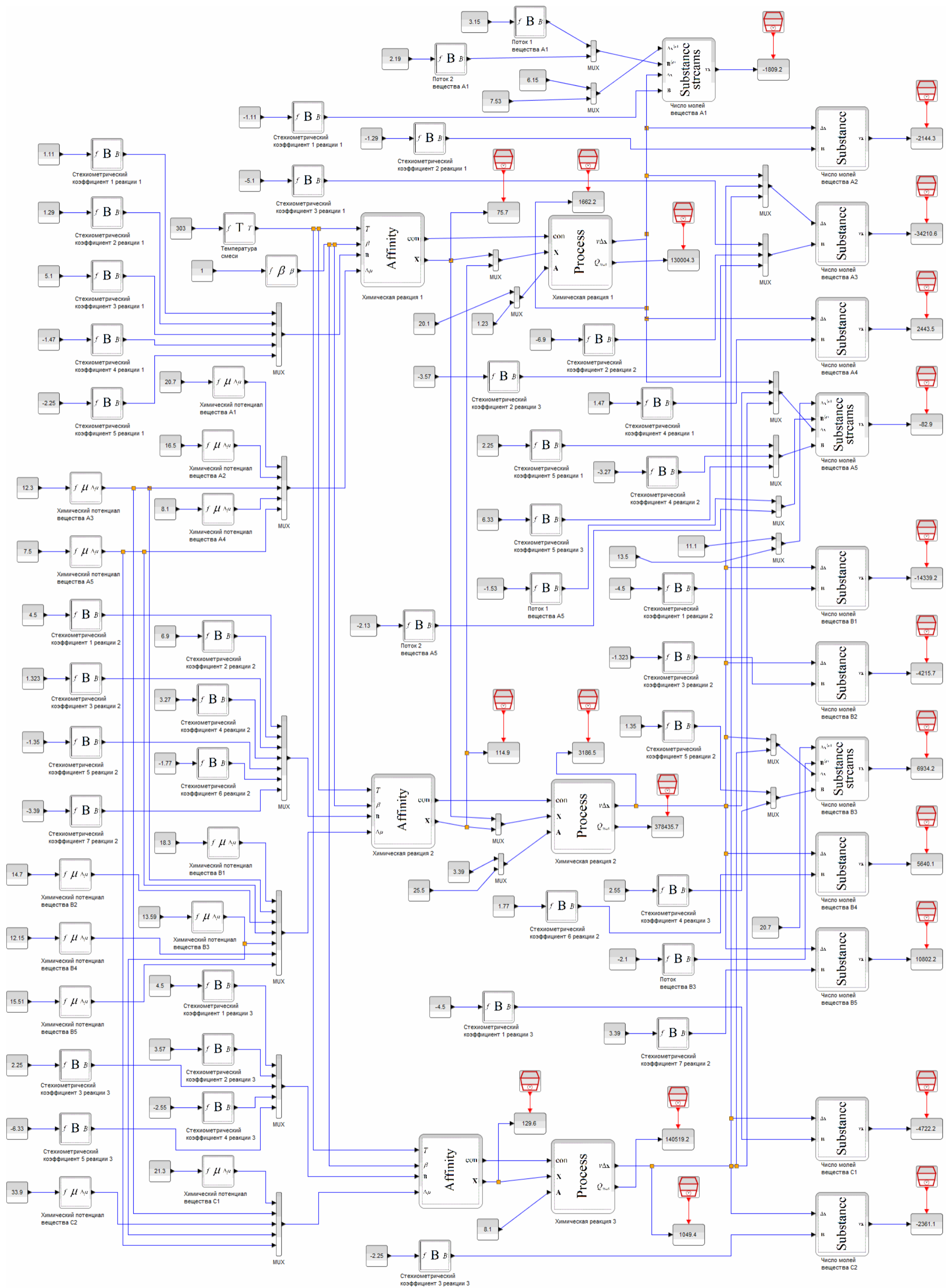


Рисунок 14. Имитационная блок-схема однотемпературной открытой химической системы с идеальным перемешиванием

Таким образом, выполнив расчеты характеристик ФХП в ФХС, показанных на рисунке 12, используя входные данные, приведенные на рисунках 13 и 14 соответственно, получим значения этих характеристик, совпадающих с соответствующими характеристиками, показанных на рисунке 13 и 14. Коэффициенты баланса берем для расчетов из рисунков 13 и 14 без учета знака.

В имитационных блок-схемах, показанных на рисунках 13 и 14, не показана ЭСС и ее теплообмен с внешним окружением. В системе, показанной на рисунке 12, подразумевается фиксированная температура.

### 3.3.5. Двухтемпературная химически-реагирующая система

Рассмотрим теперь более сложный вариант химически-реагирующей системы, химические реагенты которой имеют разные температуры. Всего в системе – две температуры. Эти две температуры могут иметь, как разные фазы, так и одна фаза. Также рассматриваемая система (рисунки 15 (без внешних потоков) и 16 (с внешними потоками)) обменивается теплотой с окружающей средой. В рассматриваемых системах, показанных на рисунках 15 и 16, протекают химические реакции (23) – (25) (с теми же реагентами); помимо этих реакций существуют еще и процессы теплообмена. Реакции (23), (24) также сопряжены между собой.

В химических системах, показанных на рисунке 16, те же потоки реагентов, что и в системе, показанной на рисунке 12. Дополнительно еще имеют место и потоки теплоты (рисунок 16). Однако в отличие от системы, показанной на рисунке 12, каждый из этих реагентов, относится к смесям, каждая из которых имеет свою температуру (см. таблицу 7).

**Таблица 7. Распределение реагентов по смесям (с различными температурами)**

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

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

В системах, показанных на рисунках 15 и 16, химические реакции с процессами теплообмена не сопряжены. Также процессы теплообмена друг с другом не сопряжены.

Имитационные блок-схемы систем, показанных на рисунках 15 и 16, приведены на рисунках 17 и 18 соответственно.

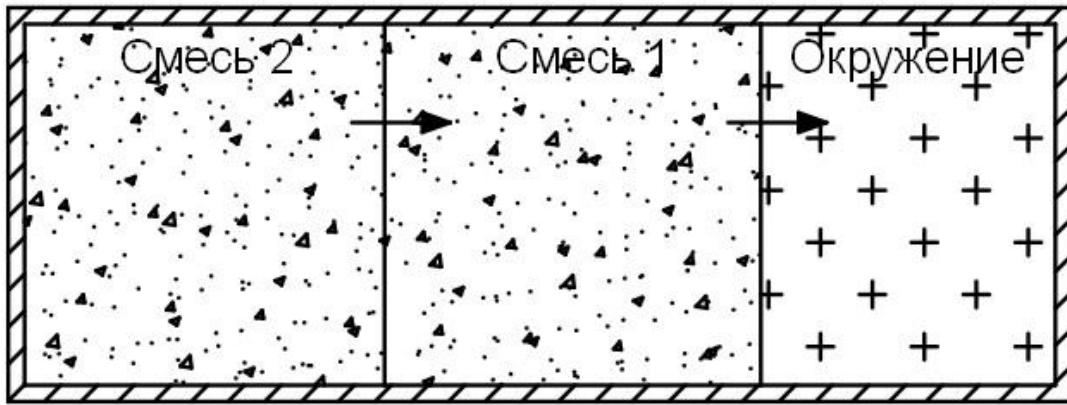


Рисунок 15. Двухтемпературная химически реагирующая система с теплообменом. Стрелками показано направление теплообмена

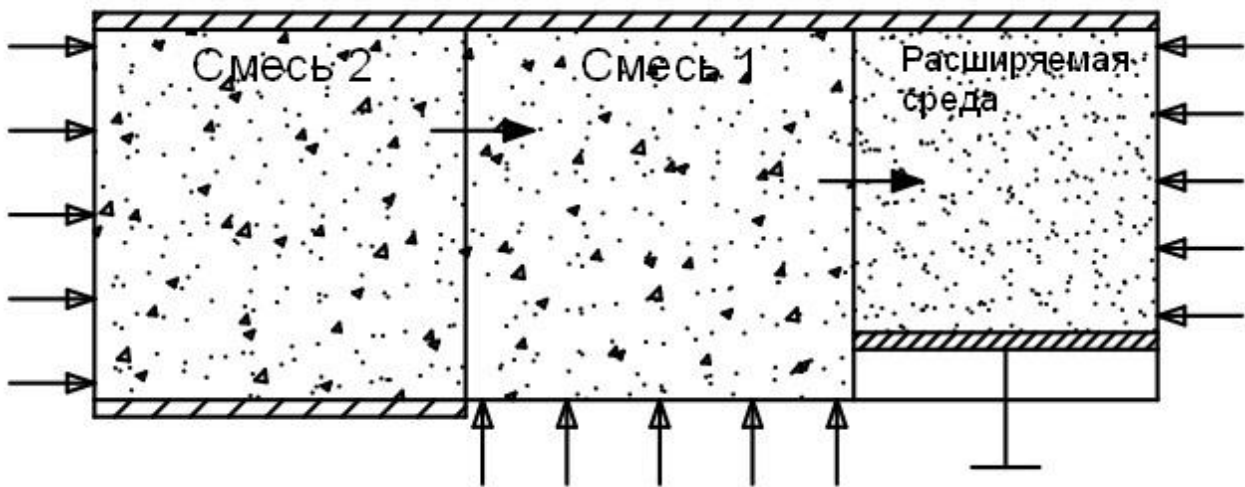


Рисунок 16. Двухтемпературная химически реагирующая система с теплообменом и внешними потоками (в том числе и внешними потоками теплоты). Стрелками показано направление теплообмена

Рассмотрим уравнения этих систем. В соответствии с формализмом, приведенным в §2, уравнения для ТС (согласно второму началу термодинамики для ТС) примут вид:

$$\Delta X_{\xi_1} = \left( \beta_{11} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{21} \frac{T^*}{T_2} \right) (v_{11}\mu_{A_1} + v_{12}\mu_{A_2} + v_{13}\mu_{A_3} - v_{14}\mu_{A_4} - v_{15}\mu_{A_5}), \quad (37)$$

$$\Delta X_{\xi_2} = \left( \beta_{12} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{22} \frac{T^*}{T_2} \right) (v_{21}\mu_{B_1} + v_{22}\mu_{A_3} + v_{23}\mu_{B_2} + v_{24}\mu_{A_5} - v_{25}\mu_{B_3} - v_{26}\mu_{B_4} - v_{27}\mu_{B_5}), \quad (38)$$

$$\Delta X_{\xi_3} = \left( \beta_{13} \frac{T^*}{T_1} + \beta_{23} \frac{T^*}{T_2} \right) (v_{31}\mu_{C_1} + v_{32}\mu_{A_3} + v_{33}\mu_{C_2} - v_{34}\mu_{B_3} - v_{35}\mu_{A_5}), \quad (39)$$

$$\Delta X_{Q,21} = \frac{T^*}{T_1} - \frac{T^*}{T_2}, \quad \Delta X_{Q,1p.c} = \frac{T^*}{T_{p.c}} - \frac{T^*}{T_1}, \quad (40)$$

где  $\Delta X_{\xi_1}$ ,  $\Delta X_{\xi_2}$ ,  $\Delta X_{\xi_3}$  – ТС (химические сродства) химических реакций (23) – (25) соответственно;  $\Delta X_{Q,21}$ ,  $\Delta X_{Q,1p.c}$  – ТС процессов теплообмена между смесями

2 и 1, смесями 1 и расширяемой системой (рисунок 16) или окружением (рисунок 15) соответственно;  $\beta_{11}, \beta_{21}$  - доли теплоты, полученные отсеками 1 и 2 соответственно, обусловленные химической реакцией (23);  $\beta_{12}, \beta_{22}$  - доли теплоты, полученные отсеками 1 и 2 соответственно, обусловленные химической реакцией (24);  $\beta_{13}, \beta_{23}$  - доли теплоты, полученные отсеками 1 и 2 соответственно, обусловленные химической реакцией (25);  $T_{p.c}$  - температура расширяемой системы (рисунок 16) или окружения (рисунок 15). Также в соответствие с формализмом, приведенном в §2, скорости протекания ФХП в рассматриваемой ФХС (рисунок 15 и 16) определяются согласно (кинетическая теорема современной неравновесной термодинамики):

$$\frac{\delta \xi_1}{dt} = R_{11} \Delta X_{\xi_1} + R_{12} \Delta X_{\xi_2}, \quad \frac{\delta \xi_2}{dt} = R_{21} \Delta X_{\xi_1} + R_{22} \Delta X_{\xi_2}, \quad \frac{\delta \xi_3}{dt} = R_3 \Delta X_{\xi_3}, \quad (41)$$

$$\frac{\delta Q_{nep,21}}{dt} = K_{Q,21} \Delta X_{Q,21}, \quad \frac{\delta Q_{nep,1p.c}}{dt} = K_{Q,1p.c} \Delta X_{Q,1p.c}, \quad (42)$$

где  $Q_{nep,21}, Q_{nep,1p.c}$  - перенесенные теплоты между смесями 2 и 1, смесью 1 и расширяемой системой (рисунок 16) или окружением (рисунок 15) соответственно;  $K_{Q,21}, K_{Q,1p.c}$  - коэффициенты переноса теплот между смесями 2 и 1, смесью 1 и расширяемой системой (рисунок 16) или окружением (рисунок 15) соответственно.

Некомпенсированные теплоты  $Q_{нек,1}, Q_{нек,2}, Q_{нек,3}$ , обусловленных химическими реакциями (23) – (25), в системе, показанной на рисунках 15 и 16, определяются (в соответствие с формализмом, приведенным в §2) согласно (30) – (32). Теплоты  $Q_1, Q_2, Q_{p.c}$ , полученные смесями 1 и 2, а также расширяемой системой (рисунок 16) или окружением (рисунок 15) соответственно, определяются согласно:

$$\frac{\delta Q_1}{dt} = \beta_{11} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{12} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} + \beta_{13} \frac{\delta Q_{нек,3}}{dt} + \frac{\delta Q_{nep,21}}{dt} - \frac{\delta Q_{nep,1p.c}}{dt} + \frac{\delta Q_1^{(en)}}{dt}, \quad (43)$$

$$\frac{\delta Q_2}{dt} = \beta_{21} \frac{\delta Q_{нек,1}}{dt} + \beta_{22} \frac{\delta Q_{нек,2}}{dt} + \beta_{23} \frac{\delta Q_{нек,3}}{dt} - \frac{\delta Q_{nep,21}}{dt} + \frac{\delta Q_2^{(en)}}{dt}, \quad (44)$$

$$\frac{\delta Q_{p.c}}{dt} = \frac{\delta Q_{nep,1p.c}}{dt} + \frac{\delta Q_{p.c}^{(en)}}{dt}, \quad (45)$$

где  $Q_1^{(en)}, Q_2^{(en)}, Q_{p.c}^{(en)}$  - внешние потоки теплоты смесей 1 и 2, а также расширяемой системы (рисунок 16) или окружения (рисунок 15) соответственно. Уравнения (40) – (42) справедливы как для системы, показанной на рисунке 16, так и для системы, показанной на рисунке 15 (при условии равенства нулю внешних тепловых потоков).

Также в соответствие с формализмом, приведенным в §2, скорости приращения чисел молей веществ определяются (в соответствие со стехиометриче-

скими уравнениями баланса) согласно (33) – (36); скорости приращения ВЭ  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_{p.c}$  смесей 1 и 2, а также расширяемой системой (рисунок 16) или окружения (рисунок 15) соответственно определяются (согласно первому началу термодинамики) в силу (с учетом таблицы 7):

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{\delta Q_1}{dt} + \mu_{A_1} \frac{dx_{A_1}}{dt} + \mu_{A_2} \frac{dx_{A_2}}{dt} + \mu_{A_3} \frac{dx_{A_3}}{dt} + \mu_{B_1} \frac{dx_{B_1}}{dt} + \mu_{B_2} \frac{dx_{B_2}}{dt} + \mu_{B_3} \frac{dx_{B_3}}{dt} + \mu_{C_1} \frac{dx_{C_1}}{dt}, \quad (46)$$

$$\frac{dU_2}{dt} = \frac{\delta Q_2}{dt} + \mu_{A_4} \frac{dx_{A_4}}{dt} + \mu_{A_5} \frac{dx_{A_5}}{dt} + \mu_{B_4} \frac{dx_{B_4}}{dt} + \mu_{B_5} \frac{dx_{B_5}}{dt} + \mu_{C_4} \frac{dx_{C_4}}{dt}, \quad (47)$$

$$\frac{dU_{p.c}}{dt} = \frac{\delta Q_{p.c}}{dt} - p_{p.c} \frac{dV_{p.c}}{dt}, \quad (48)$$

где  $p_{p.c}$ ,  $V_{p.c}$  - давление и объем соответственно расширяемой системы (рисунок 16).

Полученная система уравнений (30) – (48) справедлива для ФХС, показанной на рисунке 16, также и для ФХС, показанной на рисунке 15 (при условии равенства нулю внешних потоков вещества и теплоты, а также постоянном объеме окружения).

Система, показанная на рисунке 15 и 16, является расширением системы, показанной на рисунке 12. Аналогично и система уравнений (30) – (48) является обобщением системы уравнений (26) – (36).

Выполнив расчет по уравнениям (30) – (48) характеристики ФХП в ФХС, показанных на рисунках 15 и 16, используя входные данные, показанные на имитационных блок-схемах (рисунки 17 и 18 соответственно), мы получим значения этих соответствующих характеристик, приведенные на рисунках 17 и 18 соответственно. Стехиометрические коэффициенты баланса химических реакций (23) – (25) берем с рисунков 17 и 18 без учета знака этих коэффициентов баланса.

ФХС, показанная на рисунках 15 и 16 (и соответственно система уравнений (23) – (41)), может быть, как гомогенной, так и гетерогенной.

Показанные на рисунках 17 и 18 имитационные блок-схемы ФХС, показанных на рисунках 15 и 16, применимы как для моделирования случая температур разных фаз (соответственно гетерогенные химические реакции), так и двух температур в одной фазе (гомогенные химические реакции). Для того, чтобы в последнем случае учесть взаимодействие между подфазами с разными температурами, необходимо ввести соответствующие ПВЗ (или линейную комбинацию соответствующих ПВЗ) и подключить ее к блокам соответствующих ТС (химических средств).

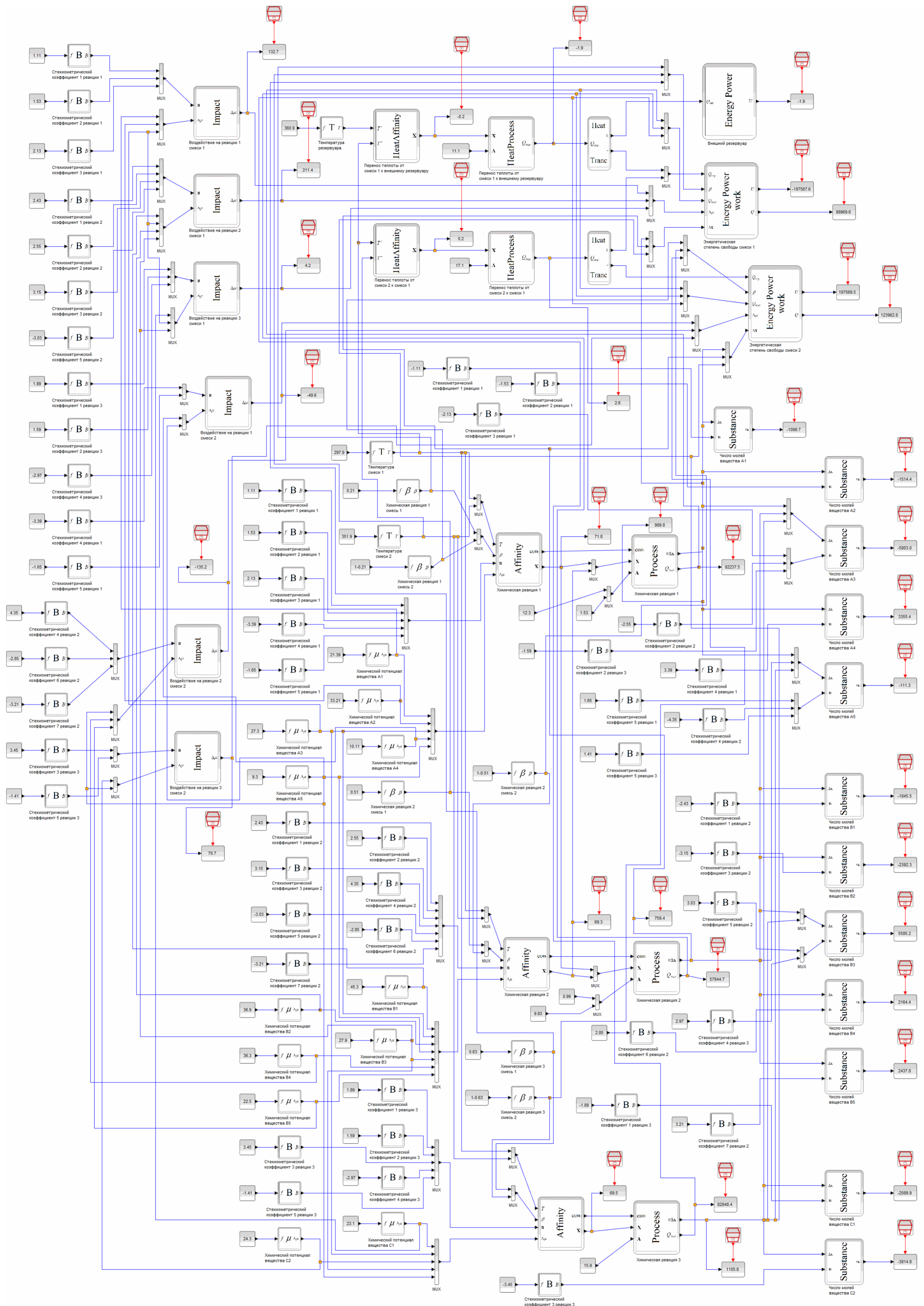


Рисунок 17. Имитационная блок-схема двухтемпературной химической системы. Внешние потоки отсутствуют

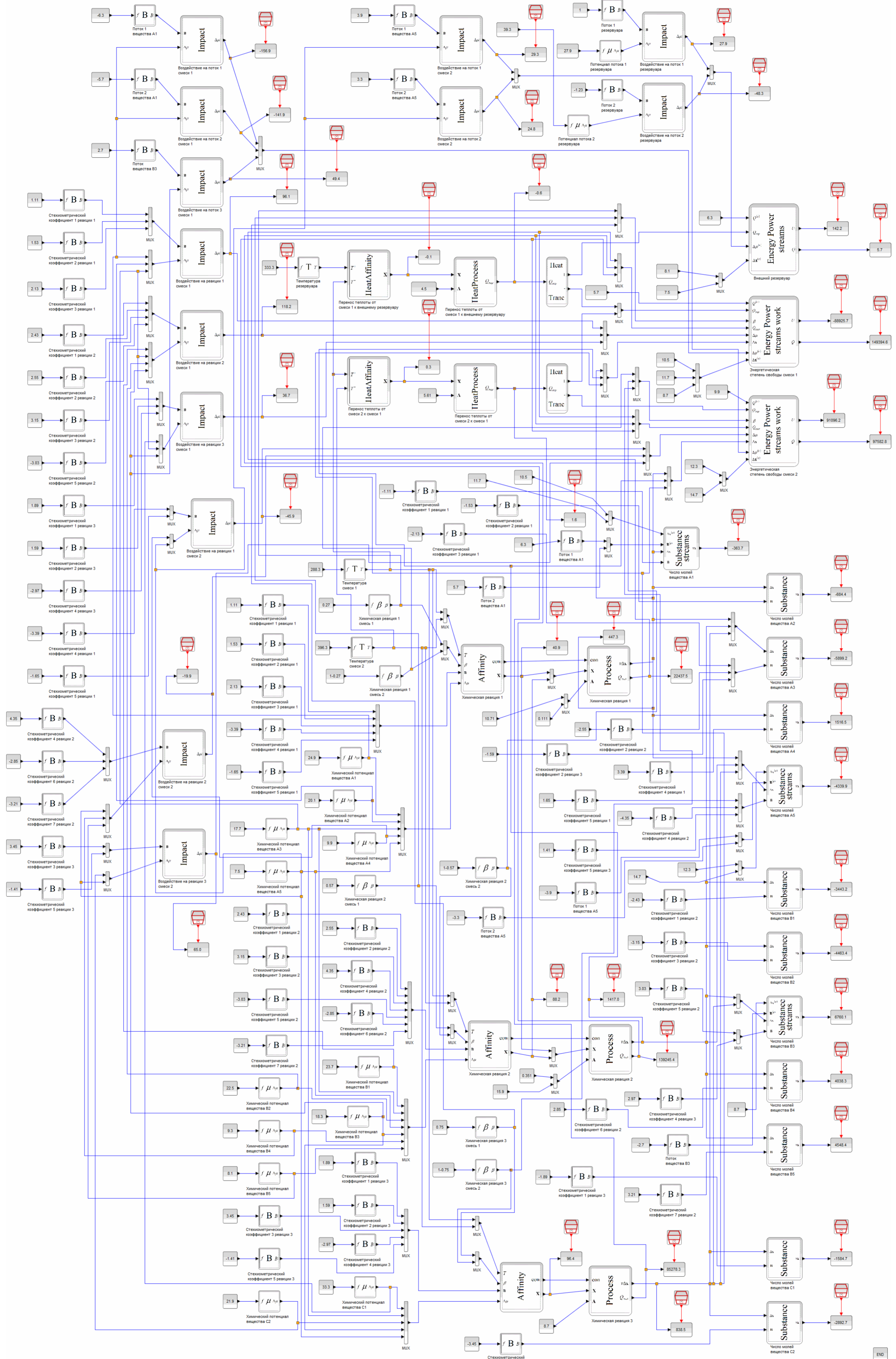


Рисунок 18. Имитационная блок-схема двухтемпературной химической системы. Внешние потоки присутствуют

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н.** Математические модели механики и электродинамики сплошной среды. – М.: Издательство МГТУ им. Баумана, 2008. – 512 с.
2. **Фролов К.В., Попов С.А., Мусатов А.К., Тимофеев Г.А.** Теория механизмов и механика машин. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2012. – 496 с.
3. **Бессонов Л.А.** Теоретические основы электротехники. – М.: Высшая школа, 1996. – 638 с.
4. **Крутов В.И., Исаев С.И., Кожин И.А.** Техническая термодинамика. – М.: Высшая школа, 199 – 384 с.
5. **Исаев С.И., Кожин И.А., Кофанов В.И.** и др. Теория тепломасообмена. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1997. – 683 с.
6. **Жоу Д., Касас-Бескес Х., Лебон Дж.** Расширенная необратимая термодинамика. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
7. **Эткин В.А.** Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). – СПб: Наука, 2008. – 409 с.
8. **Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика: теория равновесных систем. Термодинамика. Т. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 240 с.
9. **Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика: теория неравновесных систем. Т.3. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 448 с.
10. **Полак Л.С.** Неравновесная химическая кинетика и ее применение. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
11. **Гроот С.Р.** Термодинамика необратимых процессов. – М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1956. – 281 с.
12. **Плесков Ю.В.** Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. – М.: Химия, 1990. – 176 с.
13. **Беленький И.М.** Введение в аналитическую механику. – М.: Высшая школа, 1964. – 324 с.
14. **Горшков А.Г., Рабинский Л.Н., Тарлаковский Д.В.** Основы тензорного анализа и механика сплошной среды. – М.: Наука, 2000. – 214 с.
15. **Айзенщиц Р.** Статистическая теория необратимых процессов. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1963. – 127 с.
16. **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. Равновесная механика. – М.: Мир, 1978. – 405 с.



17. **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.2. Неравновесная механика. – М.: Мир, 1978. – 399 с.
18. **Сивухин Д.В.** Курс общей физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Физматлит, 2005. – 544 с.
19. **Starostin I.E., Vykov V.I.** Kinetic theorem of modern non-equilibrium thermodynamic. – Raleigh (North Carolina, USA): Open Science Publishing, 2017. – 228 p.
20. **Пригожин И., Дефей Р.** Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. – 512 с.
21. **Агеев Е.П.** Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. – М.: Едиториал УРСС, 200 – 136 с.
22. **Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н.** Химия. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2017. – 777 с.
23. **Eukhoff, P.** Systems identification: parameters and state estimation. – Eindhoven, Netherlands: University of technology, 1975. – 680 p.
24. **Тимашев С.Ф.** Физико-химия мембранных процессов. – М.: Химия. 1988. – 240 с.
25. **Кнунянц И.Л.** Химическая энциклопедия. Т.4. – М.: Сов. энцикл., 1995. – 639 с.
26. **Старостин И.Е., Быков В.И.** К проблеме программной реализации потенциально-потокowego метода описания физико-химических процессов // Компьютерные исследования и моделирование, Т. 10, № 6, 2018. – С. 817 – 832.
27. **Дзядык В.К.** Введение в теорию равномерного приближения функции полиномами. – М.: Наука, 1977. – 512 с.
28. **Преображенский В.П.** Теплотехнические измерения и приборы. – М.: Энергия, 1978. – 704 с.
29. **Харитонов Ю.Я.** Аналитическая химия. Аналитика. Т.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2003. – 558 с.
30. <https://matlab.ru/products/Simulink> (дата обращения 27.10.2018)
31. <http://www.scilab.org/scilab/features/xcos> (дата обращения 27.10.2018)
32. <http://www.scicos.org> (дата обращения 27.10.2018)
33. <https://modelica.org> (дата обращения 27.10.2018)