

УДК 539.75+539.2

**АППРОКСИМАЦИЯ СЕМЕЙСТВА УРАВНЕНИЙ
СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА
УСЕЧЕННЫМ СТЕПЕННЫМ РЯДОМ**

Н. И. ЕГОРЕНКОВ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

М. Н. СТАРОДУБЦЕВА

*Учреждение образования «Гомельский государственный
медицинский университет», Республика Беларусь*

Введение

Вещество как однородная по составу молекулярная система может находиться в трех качественно отличающихся состояниях (газообразном, жидком и кристаллическом), которые называются фазами, если дополнительно накладываемым ограничением является условие термодинамического равновесия (физика) или условие наличия поверхностей раздела (химия) [1, с. 745]. Существуют также переходные между фазами состояния, которые характеризуются (фазовые переходы первого рода) и не характеризуются (фазовые переходы второго рода) скачкообразными изменениями внутренней энергии и плотности, выделением или поглощением тепла, что соответствует непрерывному или скачкообразному изменению первой производной потенциальной функции (термодинамического потенциала) [2, с. 6].

Поведение веществ описывается калорическими (определяют внутреннюю энергию системы как функцию каких-либо двух из трех параметров: давления, объема и абсолютной температуры) или термическими (связывают давление, объем и абсолютную температуру) уравнениями состояния. Основные характеристики, входящие в термическое уравнение состояния, подразделяются на зависимые (переменные состояния) и независимые (управляющие параметры) характеристики. Это деление условно и зависит от первоначального выбора той или иной характеристики в качестве переменной состояния или управляющего параметра.

Уравнения состояния являются фундаментальными характеристиками веществ, представляющими огромный интерес не только для физиков и химиков, но и для специалистов по материаловедению.

До последней четверти XIX века при описании поведения газообразного состояния вещества использовали эмпирическое уравнение состояния Клапейрона, усовершенствованное Менделеевым, которое для одного моля газа записывается в виде

$$pV = RT, \tag{1}$$

где p – давление, V – объем, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Газ, поведение которого подчиняется уравнению (математической модели) Клапейрона–Менделеева, называется идеальным, так как лежащая в основе этого уравнения модель не учитывает, что между реальными молекулами газа действуют силы притяжения-отталкивания (межмолекулярные силы), а молекулы имеют собствен-

ный объем. Этому уравнению подчиняется реальный разреженный газ, в котором расстояние между молекулами таково, что силами притяжения и вероятностью столкновения молекул, обусловленными наличием у них собственного объема, можно пренебречь. Действие сил притяжения создает давление, направленное внутрь газа (внутреннее давление), т. е. против давления, обусловленного тепловым движением молекул и направленного наружу (внешнего давления), а действие сил отталкивания эквивалентно существованию собственного объема молекул.

Эмпирическое уравнение (1) было усовершенствовано Ван дер Ваальсом [3, с. 5]:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (2)$$

где b – суммарный собственный объем молекул, а дробный член – поправка, учитывающая действие сил притяжения. Учет собственного объема молекул в уравнении (2), уменьшает доступный для молекул объем и соответственно увеличивает давление, обусловленное кинетической энергией молекул, а учет внутреннего давления, определяемого наличием у молекул сил притяжения, уменьшает его (силы притяжения и отталкивания влияют на него противоположным образом).

Уравнение (2) позволяет качественно описать поведение не только газов, но и простых жидкостей, т. е. объяснить существование фаз (стационарных состояний устойчивого равновесия), критической точки и фазовых переходов (стационарных состояний неустойчивого равновесия). Однако для количественных расчетов оно малоприспособно [4, с. 163].

Существуют два принципиально разных подхода к описанию поведения вещества: макроскопический (термодинамический, энергодинамический, энергетический) метод и микроскопический метод – метод статистической молекулярной физики.

Современная статистическая физика пытается, «зная законы поведения частиц, из которых построена система (молекулы, атомы, ионы, кванты и т. д.), установить законы поведения макроскопического количества вещества» [5, с. 10, 164]. Фактически статистическая физика решает прямую задачу статистической механики – расчет равновесных свойств многочастичной системы по заданному потенциалу межчастичного взаимодействия (для обоснования адекватности выбранного потенциала привлекаются экспериментальные данные о структуре системы, т. е. решение обратной задачи).

Термодинамический же подход «не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре вещества», и «никакие величины, связанные с атомно-молекулярной структурой (размеры атома или молекулы, их массы, количество и т. д.) не входят в рассмотрение при термодинамическом подходе» [5, с. 10].

В настоящее время в физике господствует мнение о том, что «методами термодинамики вид уравнений состояния не может быть установлен», что «теоретически такая задача решается статистической физикой», что «в противоположность термодинамике, статистический метод позволяет в принципе найти уравнение состояния любой термодинамической системы», но эта задача для ряда реальных систем до сих пор не разрешена «из-за трудностей, главным образом, математического характера» [3, с. 22; 5, с. 11, 51, 164].

Такого рода категорические утверждения, по нашему мнению, нельзя признать достаточно обоснованными, так как в этом случае нарушается закон перехода количества в качество – один из основных законов диалектической логики (логики нелинейных систем). Это признают и некоторые известные физики, например, лауреат

Нобелевской премии Лафлин Р. Б.: «Я подозреваю, что все выдающиеся проблемы физики... связаны... с коллективными явлениями, которые нельзя вывести из свойств составляющих систему частей» [6, с. 1293]. Кооперативные явления – характерное свойство систем многих движущихся и взаимодействующих частиц, обладающих силовым полем [7].

Для описания неидеальных газов в статистической физике предложено термическое уравнение состояния в вириальной форме, получаемое путем разложения потенциальной функции по степеням $1/V$:

$$pV = RT\left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{n+1}}{V^n}\right), \quad (3)$$

где поправочные коэффициенты B_n , зависящие от температуры и определяемые через потенциал взаимодействия молекул, называются вириальными. Они соответственно учитывают парные, тройные и другие взаимодействия молекул в газах [8, с. 33]. Вычисление коэффициентов выше третьего в вириальном уравнении затруднительно и описание с его помощью поведения плотных газов встречает непреодолимые трудности (особенно для сложных молекул). Оно справедливо лишь для достаточно малых плотностей газа, вдали от критической точки [9, с. 378], точнее для «чрезвычайно разреженного газа» [10, с. 204]. В отличие от уравнения (2) в уравнении (3), как и в уравнении (1), не учитывается собственный объем молекул.

Для слабонеидеального газа, когда происходят, в основном, парные столкновения молекул, уравнение (2) приводится к вириальной форме. Однако структура уравнения (2) в общем случае отлична от структуры уравнения (3), и при больших плотностях газа к вириальной форме она не приводится [4, с. 175].

Попытки применить к жидкости представления, на которых основан вывод уравнения (3), оказались «малосодержательными ввиду резкого (2–3 порядка) отличия плотности этих фаз» [10, с. 203–204].

Термические уравнения состояния для некоторых простых жидкостей получены в рамках приближенных статистических теорий [11, с. 236].

Для получения уравнения состояния твердых (кристаллических) тел используется теория колебаний кристаллической решетки [8, с. 236]. Подчеркивается [3, с. 105], что точное вычисление статистических сумм по состояниям, а следовательно, и получение уравнений состояния, возможно только для идеального газа и идеального гармонического кристалла. В итоге «несмотря на усилия многих авторов, продвижение в области фазовых переходов оказалось достаточно скромным» [12, с. 596].

В связи с тем, что статистическая физика оказалась не в состоянии вывести универсальное уравнение состояния вещества, возрождаются попытки получить его макроскопическим (термодинамическим) методом. Данное направление в настоящее время получает все большую поддержку. Например, основоположник фрактальной геометрии Мандельброт Б. М. подчеркивает: «Наш подход реализует мечту сторонников “энергетизма” XIX века: описать материю на макроуровне без ссылок на существование атомов. Как жаль, что сами “энергетисты” не дожили до этих дней» [6, с. 1293].

Очевидно, что уравнения состояния отдельных фаз вещества должны быть взаимосвязаны, т. е. должна существовать цепочка уравнений состояния, а точнее гомеоморфный ряд, заканчивающийся универсальным уравнением, описывающим газообразное, жидкое и кристаллическое (твердое) состояния вещества (фазы и переходные между ними состояния). Поиск алгоритма описания фазовых явлений такой

цепочки (семейства) уравнений, а также их взаимосвязи является актуальной проблемой.

Цель работы – поиск приближенного метода математического описания газообразного, жидкого и кристаллического состояний вещества в рамках макроскопического подхода.

Результаты работы и их обсуждение

Известно, что для вычисления термического уравнения состояния молекулярной системы достаточно знать любой из ее термодинамических потенциалов в виде функции его параметров (потенциальную функцию). Термодинамические потенциалы были введены по аналогии с потенциалом силы в механике. В термодинамике роль силы играет давление p , а роль координаты – объем V [8, с. 103]. По аналогии с силой в механике давление вычисляется как производная от потенциала по координате (объему), взятая с обратным знаком. Например, если известен изобарно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца) F как функция T и V , то уравнение состояния находится его дифференцированием: $p = -(\partial F / \partial V)_T$ [9, с. 236].

Молекулярная система является системой многих движущихся и взаимодействующих между собой частиц, обладающих силовым полем, т. е. потенциальной динамической системой. В процессе совершения работы потенциальная энергия молекулярной системы уменьшается, переходя в кинетическую энергию движения молекул. При этом для консервативной системы (все внутренние и внешние силы потенциальны, а последние не изменяются со временем) полная энергия, как сумма потенциальной и кинетической энергий, сохраняется постоянной.

Молекулярную систему можно рассматривать как динамическую нелинейную систему с одной переменной состояния, т. е. в соответствии с правилом фаз Гиббса с бивариантным характером поведения. Например, в качестве переменной состояния системы можно выбрать ее объем V , а в качестве управляющих параметров – давление p и температуру T [13, с. 211].

Для систем с одной переменной состояния x , согласно теории бифуркации критических точек потенциальных функций (теории катастроф), функции катастроф (первые члены разложенной в ряд потенциальной функции, которые определяют качественное поведение системы) при уменьшении потенциальной энергии записываются в виде [14, с. 161–162]:

$$x^7 + t_5 x^5 + t_4 x^4 + t_3 x^3 + t_2 x^2 + t_1 x \quad (\text{катастрофа «вигвам»}),$$

$$\pm x^6 + t_4 x^4 + t_3 x^3 + t_2 x^2 + t_1 x \quad (\text{катастрофа «бабочка»}),$$

$$x^5 + t_3 x^3 + t_2 x^2 + t_1 x \quad (\text{катастрофа «ласточкин хвост»}),$$

$$\pm x^4 + t_2 x^2 + t_1 x \quad (\text{катастрофа «сборка»}),$$

$$x^3 + t_1 x \quad (\text{катастрофа «складка»}),$$

где высший член называется ростком катастрофы, а сумма остальных членов – возмущением (t_1, \dots, t_5 – управляющие коэффициенты).

Дифференцируя потенциальные функции катастроф и приравнивая к нулю полученный результат, получают уравнения состояния системы [15, с. 177–190], которые можно привести к канонической форме. Так как для системы с одной переменной

состояния при разложении в ряд потенциальной функции ограничиваются высшим членом x^7 , то в общем случае ее уравнение состояния можно записать в виде:

$$a_6x^6 + a_5x^5 + a_4x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0, \quad (4)$$

где $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ – управляющие x параметры.

Предположим, что потенциальную функцию молекулярной системы можно разложить в знакочередующийся ряд. Тогда ее уравнение состояния будет иметь вид:

$$a_6x^6 - a_5x^5 + a_4x^4 - a_3x^3 + a_2x^2 - a_1x + a_0 = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) можно привести к виду:

$$(a_6 + \frac{a_4}{x^2} - \frac{a_3}{x^3} + \frac{a_2}{x^4} - \frac{a_1}{x^5} + \frac{a_0}{x^6})x = a_5; \quad (6)$$

$$a_6x + (\frac{a_4}{x} - \frac{a_3}{x^2} + \frac{a_2}{x^3} - \frac{a_1}{x^4} + \frac{a_0}{x^5}) = a_5. \quad (7)$$

Очевидно, что для консервативной системы выражение в круглых скобках в уравнении (7) является остатком потенциальной энергии (части внутренней энергии, зависящей от положения частиц в силовом поле и уменьшающейся при увеличении расстояния между ними), так как при увеличении x значения дробных членов уменьшаются; a_6x – кинетической энергией, а a_5 – полной энергией.

Если в качестве x взять объем системы V , то общее уравнение состояния (6), (7) для молекулярной системы (вещества, находящегося в твердом состоянии), т. е. термическое уравнение состояния, приобретает вид:

$$(p + \frac{a_4}{V^2} - \frac{a_3}{V^3} + \frac{a_2}{V^4} - \frac{a_1}{V^5} + \frac{a_0}{V^6})V = RT; \quad (8)$$

$$pV + (\frac{a_4}{V} - \frac{a_3}{V^2} + \frac{a_2}{V^3} - \frac{a_1}{V^4} + \frac{a_0}{V^5}) = RT. \quad (9)$$

В «полевых» уравнениях динамической системы (6)–(9), полученных посредством преобразования ее потенциальной функции (силового поля), не учитывается то, что составляющие систему частицы имеют собственный объем. Учет собственного объема частиц системы ограничивает пространство, доступное для их движения, т. е. увеличивает удельную кинетическую энергию в этом пространстве (параметры a_6, p), не изменяя при этом потенциальную энергию, так как расстояние между центрами частиц остается прежним. С учетом суммарного объема молекул b общее термическое уравнение молекулярной системы, описывающее твердое, жидкое и газообразное состояния, можно записать в виде:

$$p(V - b) + (\frac{a_4}{V} - \frac{a_3}{V^2} + \frac{a_2}{V^3} - \frac{a_1}{V^4} + \frac{a_0}{V^5}) = RT. \quad (10)$$

Для получения термических уравнений состояния жидкости и газа, а также их переходных состояний на базе разложенной в ряд потенциальной функции вещества есть три пути.

Первый путь. Необходимо производить дальнейшее усечение ряда. Тогда ряд уравнений состояния вещества, начинающийся уравнением (10), можно записать в виде:

$$p(V - b) + \left(\frac{a_3}{V} - \frac{a_2}{V^2} + \frac{a_1}{V^3} - \frac{a_0}{V^4}\right) = RT ; \quad (11)$$

$$p(V - b) + \left(\frac{a_2}{V^2} - \frac{a_1}{V^3} + \frac{a_0}{V^4}\right) = RT ; \quad (12)$$

$$p(V - b) + \left(\frac{a_1}{V} - \frac{a_0}{V^2}\right) = RT ; \quad (13)$$

$$p(V - b) + \left(\frac{a_0}{V^2}\right) = RT ; \quad (14)$$

$$p(V - b) = RT . \quad (15)$$

Так как уравнение Ван дер Ваальса можно преобразовать к виду:

$$p(V - b) + \left(\frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2}\right) = RT , \quad (16)$$

то, приняв $a_1 = a$, а $a_0 = ab$ и сравнивая уравнения (13), (16), легко видеть, что уравнение Ван дер Ваальса может быть получено тем же методом, что и уравнение (10). Следовательно, уравнение (13) описывает жидкое состояние, уравнение (14) – переходное состояние «газ–жидкость», а уравнение (15) – газообразное состояние. Тогда согласно логике цепочки уравнений (10)–(15) уравнение (12) будет описывать переходное состояние «жидкость–твердое тело (кристалл)», а уравнения (10), (11) – твердое (кристаллическое) состояние вещества. Наличие двух уравнений (10), (11), описывающих кристаллическое состояние, может служить указанием на существование полиморфных превращений.

Уравнение Ван дер Ваальса можно переписать в виде $ab - aV + (pb + RT)V^2 - pV^3 = 0$, т. е. представить в виде усеченного степенного ряда $a_0 - a_1x^2 + a_2x^2 - a_3x^3 = 0$, что подтверждает обоснованность разложения потенциальной функции молекулярной системы в знакочередующийся ряд (5).

Дополнительно приняв $a_3 = c$, $a_2 = cb$, уравнение (11), которое описывает твердое состояние вещества, становится не только более простым по форме:

$$\left(p + \frac{c}{V^2} + \frac{a}{V^4}\right)(V - b) = RT , \quad (17)$$

но и выявляется более зримо его «генетическая» связь с уравнением Ван дер Ваальса (2).

Второй путь. Очевидно, что при увеличении x и (или) a_5 в уравнениях (6), (7), что соответствует увеличению V и (или) T в уравнениях (8)–(10), дробные члены уравнений постепенно становятся незначущими (ими можно пренебречь) и уравнение состояния (7) будет родоначальником семейства уравнений

$$a_6 x + \left(\frac{a_4}{x} - \frac{a_3}{x^2} + \frac{a_2}{x^3} - \frac{a_1}{x^4} \right) = a_5; \quad a_6 x + \left(\frac{a_4}{x} - \frac{a_3}{x^2} + \frac{a_2}{x^3} \right) = a_5; \quad a_6 x + \left(\frac{a_4}{x} - \frac{a_3}{x^2} \right) = a_5;$$

$$a_6 x + \frac{a_4}{x} = a_5; \quad a_6 x = a_5, \text{ а при } x = V, \quad a_5 = RT + pb, \quad a_6 = p - \text{ семейства уравнений:}$$

$$p(V - b) + \left(\frac{a_4}{V} - \frac{a_3}{V^2} + \frac{a_2}{V^3} - \frac{a_1}{V^4} \right) = RT; \quad (18)$$

$$p(V - b) + \left(\frac{a_4}{V} - \frac{a_3}{V^2} + \frac{a_2}{V^3} \right) = RT; \quad (19)$$

$$p(V - b) + \left(\frac{a_4}{V} - \frac{a_3}{V^2} \right) = RT; \quad (20)$$

$$p(V - b) + \frac{a_4}{V} = RT, \quad (21)$$

заключительным членом которого будет уравнение (15). В данном случае, чтобы преобразовать уравнение (20) в уравнение Ван дер Ваальса (2), необходимо принять, что $a_4 = a$, $a_3 = ab$. Соответственно, чтобы упростить уравнение (18), необходимо дополнительно принять $a_2 = c$, $a_1 = cb$. В этом случае уравнение (18) преобразуется к виду уравнения (17):

$$\left(p + \frac{a}{V^2} + \frac{c}{V^4} \right) (V - b) = RT. \quad (22)$$

Очевидно, что при увеличении V и (или) T для $a, c = \text{const}$, уравнение (22) последовательно принимает форму уравнения Ван дер Ваальса (2), а затем уравнения (15).

Третий путь. Последовательное дифференцирование разложенной в ряд потенциальной функции. Этот подход оправдывается тем, что переход потенциальной энергии в кинетическую происходит дискретно. Например, при увеличении температуры окружающей среды последовательно происходит переход вещества из кристаллического в жидкое, а затем в газообразное состояние (плавление, кипение и испарение вещества). В этом случае продолжение ряда уравнений состояния можно записать в виде:

$$p(V - b) + \left(\frac{b_3}{V} - \frac{b_2}{V^2} + \frac{b_1}{V^3} - \frac{b_0}{V^4} \right) = RT; \quad (23)$$

$$p(V - b) + \left(\frac{c_2}{V} - \frac{c_1}{V^2} + \frac{c_0}{V^3} \right) = RT; \quad (24)$$

$$p(V - b) + \left(\frac{d_1}{V} - \frac{d_0}{V^2} \right) = RT; \quad (25)$$

$$p(V - b) + \frac{e_0}{V} = RT. \quad (26)$$

Очевидно, что система, в которой полностью реализована потенциальная энергия, т. е. газообразное состояние вещества, в котором притяжением частиц можно

пренебречь, описывается уравнением (15), которое завершает ряд уравнений (10), (23)–(26).

При условии, что $d_1 = a$, а $d_0 = ab$, уравнение (24) можно записать в виде уравнения Ван дер Ваальса (2), а при условии, что $b_3 = m$, $b_2 = mb$, $b_1 = n$, $b_0 = nb$, уравнение (23) можно записать как

$$\left(p + \frac{m}{V^2} + \frac{n}{V^4}\right)(V - b) = RT, \quad (27)$$

т. е. в виде, аналогичном уравнениям (17) и (22).

Поскольку молекулярная система имеет несколько стационарных состояний, а уравнение состояния системы получают путем дифференцирования ее потенциальной функции, то наиболее строгим, по нашему мнению, является третий путь аппроксимации семейства уравнений ее состояния.

Уравнения (17), (22), (27) можно рассматривать как модифицированные уравнения Ван дер Ваальса – его расширение в область меньших V и (или) T , а их дробный член четвертой степени – как «родовую метку» твердого (кристаллического) состояния вещества. Если пренебречь собственным объемом молекул, то уравнение (15), которым заканчиваются ряды термических уравнений состояния во всех трех случаях, превращается в уравнение Клапейрона–Менделеева для идеального газа (1). В итоге фазы (твердая кристаллическая, жидкая и газообразная) можно описать простыми взаимосвязанными уравнениями, образующими гомеоморфное семейство уравнений.

Из вышеизложенного становится более понятным, почему уравнение Ван дер Ваальса является приближенным и в каком направлении можно его совершенствовать. Во-первых, уравнение Ван дер Ваальса ограничивается определенными минимальными взаимозависимыми значениями V и T , при которых становятся незначительными дробные члены, характеризующие переходное от жидкости к твердому телу состояние. Во-вторых, улучшение описания молекулярной системы должно достигаться путем увеличения не количества параметров в кубическом уравнении, а увеличением порядка уравнения. Подтверждением последнего вывода являются результаты, приведенные в работе [16, с. 966]. В ней отмечается, что существенное улучшение описания реальной молекулярной системы достигается лишь с помощью некубического эмпирического уравнения (уравнения четвертой степени).

Уравнения (8), (10) можно соответственно привести к виду:

$$pV = RT\left(1 - \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} - \frac{C}{V^3} + \frac{D}{V^4} - \frac{E}{V^5}\right); \quad (28)$$

$$p(V - b) = RT\left(1 - \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} - \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^5}\right). \quad (29)$$

Уравнение (28) напоминает по форме вириальное уравнение для газа, полученное методами статистической молекулярной физики, но отличается от него чередованием знаков у дробных членов. Уравнения (8), (25) могут быть преобразованы в первое уравнение Дитеричи $p(V - b) = RTe^{-a/(RTV)}$, которое также, как и уравнение Ван дер Ваальса, описывает систему «газ–жидкость» [6, с. 32], так как экспоненту $e^{-a/(RTV)}$ для $T = \text{const}$ можно разложить по степеням $1/V$ в знакочередующийся ряд.

Для того чтобы использовать полученные уравнения в практических целях, необходима их экспериментальная проверка, точнее определение экспериментальным путем коэффициентов при V как переменной состояния молекулярной системы.

Заключение

Предложено формализованное выражение для потенциальной функции вещества как динамической системы с одной переменной состояния в виде усеченного знако-чередующегося степенного ряда.

Получено семейство взаимосвязанных термических уравнений состояния для описания твердой (кристаллической), жидкой и газообразной фаз вещества, а также переходных между ними состояний. Полученное семейство уравнений состояния включает уравнения Ван дер Ваальса, Клапейрона–Менделеева и Дитеричи.

Выявлены некоторые новые причины ограниченности уравнения Ван дер Ваальса при описании жидкого состояния вещества, уточнена область его применения, указаны направления его совершенствования.

Литература

1. Бражкин, В. В. Метастабильные фазы, фазовые превращения и фазовые диаграммы в физике и химии / В. В. Бражкин // Успехи физ. наук. – 2006. – Т. 176, № 7. – С. 745–750.
2. Стенли, Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1973. – 420 с.
3. Уравнения состояния газов и жидкостей (к столетию уравнения Ван дер Ваальса). – Москва : Наука, 1975. – 262 с.
4. Яковлев, В. Ф. Курс физики. Теплота и молекулярная физика : учеб. пособие для студентов физ.-мат. фак. пед. ин-тов / В. Ф. Яковлев. – Москва : Просвещение, 1976. – 320 с.
5. Румер, Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика : учеб. пособие / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – 3-е изд., стер. – Новосибирск : Изд-во Новосиб. ун-та : Сиб. унив. изд-во, 2001. – 608 с.
6. Рудой, Ю. Г. Термодинамические флуктуации в подходах Гиббса и Эйнштейна / Ю. Г. Рудой, А. Д. Суханов // Успехи физ. наук. – 2000. – Т. 170, № 12. – С. 1265–1296.
7. Климонтович, Ю. Л. Проблемы статистической теории открытых систем: критерии относительной степени упорядоченности состояний в процессах самоорганизации / Ю. Л. Климонтович // Успехи физ. наук. – 1989. – Т. 158, вып. 1. – С. 59–91.
8. Базаров, И. П. Термодинамика : учеб. для вузов / И. П. Базаров. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высш. шк., 1991. – 376 с.
9. Физическая энциклопедия. – Москва : Совет. энцикл., 1988. – Т. 1. – 704 с.
10. Бушман, А. В. Модели уравнения состояния вещества / А. В. Бушман, В. Е. Фортов // Успехи физ. наук. – 1983. – № 2. – С. 177–232.
11. Физическая энциклопедия. – Москва : Большая рос. энцикл., 1998. – Т. 5. – 760 с.
12. Мартынов, Г. А. Проблема фазовых переходов в статистической механике / Г. А. Мартынов // Успехи физ. наук. – 1999. – Т. 169, № 6. – С. 595–623.
13. Гилмор, Р. Прикладная теория катастроф : в 2 кн. / Р. Гилмор ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1984. – Кн. 1. – 350 с.

14. Постон, Т. Теория катастроф и ее приложения / Т. Постон, И. Стюарт ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1980. – 416 с.
15. Брекер, Т. Дифференцируемые ростки и катастрофы / Т. Брекер, Л. Ландер ; пер. с англ. – Волгоград : Платон, 1997. – 208 с.
16. Уравнения состояния для моделирования равновесий флюидных фаз в широком диапазоне условий / И. В. Викторов [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1991. – Т. 64, № 5. – С. 961–978.

Получено 18.01.2008 г.