

УДК 536.7

# МОДИФИКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОЙ ВОДЫ

© 2025 г. А. А. Волков, С. В. Чучупал\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук», Москва, Россия

\*e-mail: MirrorMan@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.09.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята в печать 30.09.2024 г.

В представлении о жидкой воде как о реальном газе уравнение состояния Ван-дер-Ваальса модифицируется для описания изотерм, изохор и изобар жидкой воды в широком диапазоне давлений и температур. Новое уравнение обеспечивает стандартный переход к термодинамике с воспроизведением внутренней энергии  $U$ , свободной энергии  $F$ , теплоемкости  $C_V$  и энтропии  $S$ .

*Ключевые слова:* жидкая вода, фазовая диаграмма, термодинамические параметры

DOI: 10.31857/S0367676525010204, EDN: CZHNFN

## ВВЕДЕНИЕ

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (ВдВ), написанное в 1873 г. [1], укоренилось в курсах молекулярной физики, физической химии, термодинамики и статистической физики как базовое для изучения газов и жидкостей [2–5]. Оно постулирует связь между величинами, характеризующими реальный газ: внешним и внутренним давлениями  $P$  и  $P_i$ , объемом  $V$  и температурой  $T$ . Простое уравнение предсказывает важное явление — возникновение в веществе фазового перехода жидкость — газ. Эффект возникает вследствие кубичности изотерм Ван-дер-Ваальса: кубическая парабола  $P(V)$  имеет петлю, положение которой на фазовой диаграмме по давлению  $P$  и развертка по температуре  $T$  определяют кривую испарения. Кривая обрывается в так называемой критической точке, за которой переход жидкость — газ перестает существовать.

Кубическое поведение изотерм  $P(V)$  оказалось удачным для описания процесса конденсации в самых разных веществах: от простых газов до сложных углеводородов. Кубические уравнения как усовершенствования уравнения ВдВ образуют большой класс [6–10]. В силу простоты они допускают физический анализ параметров и развитие молекулярной теории жидкостей и газов в парадигме ВдВ. Попытки расширить область применения уравнения ВдВ и повысить точность описания данных продолжают третье столетие [11]. По теме конденсации написаны десятки и сотни более сложных уравнений состояния: вириальных, полиномиальных, многопараметрических — с устоявшимся обо-

значением EoS (equation of state), которые в конкретных приложениях имеют свои преимущества и недостатки. Они используются применительно к большим базам данных и имеют широкий спектр приложений, связанных с балансом вещества в состоянии жидкость — газ [11–17]. Темы разнообразны: от вязкости нефтепродуктов [18] до формирования морских облаков [19, 20] и ударных волн при взрыве [21, 22]. Некоторые из прикладных задач решаются с помощью сравнительно простого уравнения Тейта [22, 23]. Оно носит чисто эмпирический характер и на базовом физическом уровне не интерпретируется.

Самый известный баланс жидкость — газ при- сущ воде. Он лежит в основе множества природных и технологических процессов и в значительной степени определяет картину окружающего мира. Казалось бы, как жизненно важное и простое по химическому составу соединение, вода могла бы стать излюбленным объектом применения модели ВдВ и источником информации о строении вещества. Однако этого не произошло. Опыт показывает, что уравнение ВдВ плохо применимо к воде. Проходящая через критическую точку парабола ВдВ в жидкой фазе очень далека от реальности [24, 25]. Этот факт — давно привычный, в литературе детально не анализируется. Редкий разбор по теме проводится в работе [25]. По инерции в учебниках предлагается большое количество задач, связанных с приложениями уравнения ВдВ к воде, но все они рассматриваются для частных случаев и ограниченных условий [26]. Полного и физически ясного уравнения

состояния для воды не существует [24], его поиски продолжаются [9].

Отсутствие удовлетворительного описания термодинамических свойств жидкой воды сопровождается непониманием ее микроскопических свойств. Молекулярный механизм фазового перехода жидкость — газ остается спорным. Какие микроскопические механизмы скрываются за критическим поведением? Является ли жидкость реальным газом? Приходится спорить об одних и тех же вещах, которые на первый взгляд кажутся простыми и обыденными [27, 28].

В настоящей работе мы актуализируем вопрос о применимости модели ВдВ к жидкой воде в связи с неожиданным выводом, следующим из анализа ее широкодиапазонных диэлектрических спектров [29, 30]. Описание спектров оказывается более успешным в представлении о воде, связанной кулоновскими полями однозарядных ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , чем, как принято считать [31, 32], водородными связями. В нашей ион-молекулярной модели (ИМ модели) молекулы и ионы свободны, совершают тепловое столкновительное движение и образуют среду, представляющую собой реальный газ ВдВ. Мы видим возможным описать свойства такой среды максимально простым, специфичным для воды уравнением состояния. Методом проб (сравнением результатов расчета со справочными данными) мы находим модификацию уравнения ВдВ, которая с удовлетворительной точностью позволяет рассчитать термодинамические параметры жидкой воды. Из согласия расчетных данных со справочными данными мы делаем вывод, что газовый подход для жидкой воды корректен, а ИМ модель перспективна для дальнейшего изучения.

ТЕПЛОВОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Мы стартуем от уравнения ВдВ в исходной форме — для давления  $P$ , температуры  $T$  и объема  $V$  для одного моля молекул газа:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \tag{1}$$

где  $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  — универсальная газовая постоянная,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$  — постоянная Больцмана,  $b$  — исключенный объем (недоступный для движения молекул) и  $a$  — коэффициент притяжения (межмолекулярных сил и сил со стороны молекул пограничного слоя среды). Расчеты проводим для массы  $M = 1000 \text{ кг}$  (55.5 кмоль) в системе СИ.

Коэффициенты  $a$  и  $b$  — визитная карточка уравнения ВдВ. Они выводятся из критической температуры и давления так, что по определению от температуры не зависят. Для воды приняты  $a = 5.53 \text{ бар} \cdot (\text{м}^3/\text{кмоль}^2)$  и  $b = 0.03 \text{ м}^3/\text{кмоль}$  [33], одинаковые во всех книгах и обзорах. Расчетные

изотермы ВдВ с этими параметрами представлены на рис. 1а. Они показаны тонкими линиями справа и, как видно, располагаются далеко от находящихся слева опорных точек, взятых из базы данных IAPWS [12]

Задаемся целью совместить модельные линии с опорными точками. Для этого внутреннее давление  $P_i$  (второе слагаемое в формуле (1)) предполагаем зависящим от температуры. Задаем второй числитель в биномиальной форме относительно  $T$  и изменяем показатель степени знаменателя с 2 на 1.4. Этот вариант модификации не единственный, но простейший из опробованных. Методом последовательных приближений аппроксимируем новое уравнение к справочным данным из базы данных IAPWS [12] и приходим к оптимальной формуле

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{CT - BT^2}{V^{1.4}} \text{ [МПа]}, \tag{2}$$

где  $b$ ,  $C$  и  $B$  — оптимальные параметры, представленные в табл. 1. Работа формулы (2) для изотерм и изохор показана на рис. 1. Зависимости  $P(V)$  и  $P(T)$  рассчитаны методом последовательных фиксаций  $T$  и  $V$  в уравнении (2). Как видно, кривые хорошо ложатся на массив опорных точек, огром-

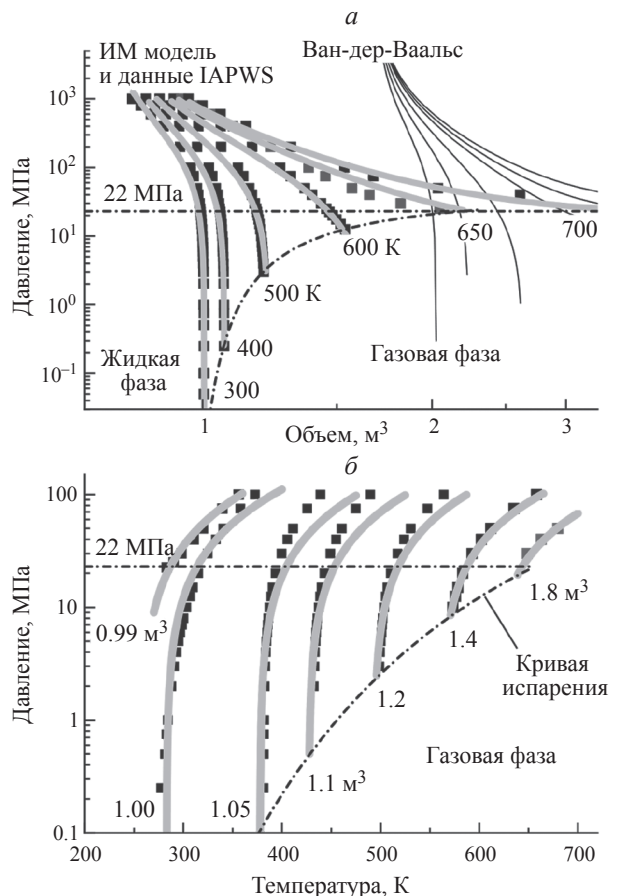


Рис. 1. Изотермы (а) и изохоры (б) жидкой воды. Тонкие линии сверху справа — расчет по модели ВдВ (1). Точки — справочные данные IAPWS [12], линии поверх точек — расчет по модифицированной модели (2).

Таблица 1. Параметры исходного уравнения ВдВ (1) [26] и модифицированной версии (2).

Параметр	ВдВ [26]	Модифицированная версия
$R$ , Дж/(кг·К)	460	460 ( <i>const</i> )
$b$ , дм <sup>3</sup> /кг	1.7	0.74 ( <i>const</i> )
$a$ , МПа·м <sup>6</sup> /кг <sup>2</sup>	1700	–
Показатель степени	2	1.4 ( <i>const</i> )
$B$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> )·(дм <sup>3</sup> /кг) <sup>0.4</sup>	–	2.5 ± 0.3
$C$ , Дж/(кг·К)·(дм <sup>3</sup> /кг) <sup>0.4</sup>	–	2500 ± 300

ный по количеству и разбросу абсолютных величин. Изобары  $V(T)$  также хорошо передаются формулой (2) (графически не показаны) с той особенностью, что в силу присущей жидкой воде слабой сжимаемости при температурах от тройной до критической точки они лежат на одной общей кривой. Для удобства расчетов задаем эту зависимость упрощенной формулой

$$V(T) = \frac{73}{700 - T} + 0.82 \text{ [м}^3\text{]}, \quad (3)$$

передающей поведение изобар с отклонениями от справочных данных в пределах 5% для давлений до 25 МПа (см. рис. 3а в работе [34]).

### КАЛОРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Тепловое уравнение (2), как и исходное уравнение ВдВ (1), с учетом первого и второго законов термодинамики допускает хрестоматийный переход к термодинамике [4, 5]. Он предполагает проведение серии дифференциально-интегральных операций с термическим уравнением состояния вида  $P(V, T)$  (выражение для давления) для получения энергетических (калорических) уравнений состояния вида  $E(V, T)$  (выражения для свободной  $F$  и внутренней  $U$  энергий).

Проводим с уравнением (2) процедуру по схеме из учебников [4, 5]:

1) принимаем давление  $P$  как сумму теплового и внутреннего давлений

$$P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (4)$$

и как частную производную свободной энергии

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad (5)$$

2) учитываем связь между внутренней энергией  $U$  и теплоемкостью  $C_V$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (6)$$

связь между свободной энергией  $F$  и энтропией  $S$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

и связь между свободной  $F$  и внутренней  $U$  энергиями:

$$U = F + TS. \quad (8)$$

Получаем систему уравнений (4)–(8), в отношении которой ставим задачу выразить термодинамические величины  $U$ ,  $F$ ,  $C_V$  и  $S$  через найденные для уравнения (2) параметры  $b$ ,  $B$  и  $C$ .

Транспонирование зависимостей  $V(T)$  и  $T(V)$  в уравнении (3) позволяет манипулировать уравнениями (4)–(8) (интегрировать, дифференцировать и строить графики) в двух вариантах по отдельности: когда величины  $U$ ,  $F$ ,  $C_V$  и  $S$  зависят только от давления  $P$  и когда они зависят только от температуры  $T$ . В этих условиях из теплового уравнения (2) прямо следуют три калорических уравнения состояния для  $U$ ,  $F$  и  $TS$  с константами интегрирования  $c_U(V, T)$  и  $c_F(V, T)$ :

$$U = - \frac{2.5BT^2}{V^{0.4}} + c_U, \quad (9)$$

$$F = -RT \ln(V - b) + 2.5 \frac{BT^2 - CT}{V^{0.4}} + c_F, \quad (10)$$

$$TS = RT \ln(V - b) - 2.5 \frac{2BT^2 - CT}{V^{0.4}} + c_U - c_F, \quad (11)$$

а также выражения для теплоемкости  $C_V$  и энтропии  $S$ :

$$C_V = - \frac{5BT}{V^{0.4}} + \frac{\partial c_U}{\partial T}, \quad (12)$$

$$S = R \ln(V - b) - 2.5 \frac{2BT - C}{V^{0.4}} + \frac{c_U - c_F}{T}. \quad (13)$$

Подгонка уравнений (9)–(13) к справочным данным из базы данных IAPWS [12] дает константы интегрирования, которые в биномиальном выражении представлены в табл. 2 и 3. Иллюстративный материал подгонки представлен на рис. 2 и 3. Расчетные зависимости находятся в хорошем согласии со справочными данными.

Наличие в константах интегрирования  $c_U(V, T)$  и  $c_F(V, T)$  сдвигового параметра  $Z$  дает возможность расчета энергетического спектра жидкой воды в абсолютном выражении путем распределения энергетических кривых, привязанных к тройной точке 0 °С на рис. 2а, по вертикали относительно

**Таблица 2.** Константы интегрирования  $c_U$  и  $c_F$  для зависимостей  $U(T)$  и  $F(T)$ : 1) привязанных к тройной точке  $0^\circ\text{C}$ ; 2) откалиброванных по уравнению (15).

	1. Отн. $0^\circ\text{C}$	2. Абс. из уравнения (15)
$c_U$ , кДж/кг	$XT^2 + YT - Z$	$XT^2 + YT + 1050$
$c_F$ , кДж/кг	$-3.7XT^2 + YT$	$-3.7XT^2 + YT + 1250$
$c_U - c_F$ , кДж/кг	$4.7XT^2 - Z$	$4.7XT^2 - 200$

**Таблица 3.** Коэффициенты констант интегрирования  $c_U$  и  $c_F$ , представленных в табл. 2.

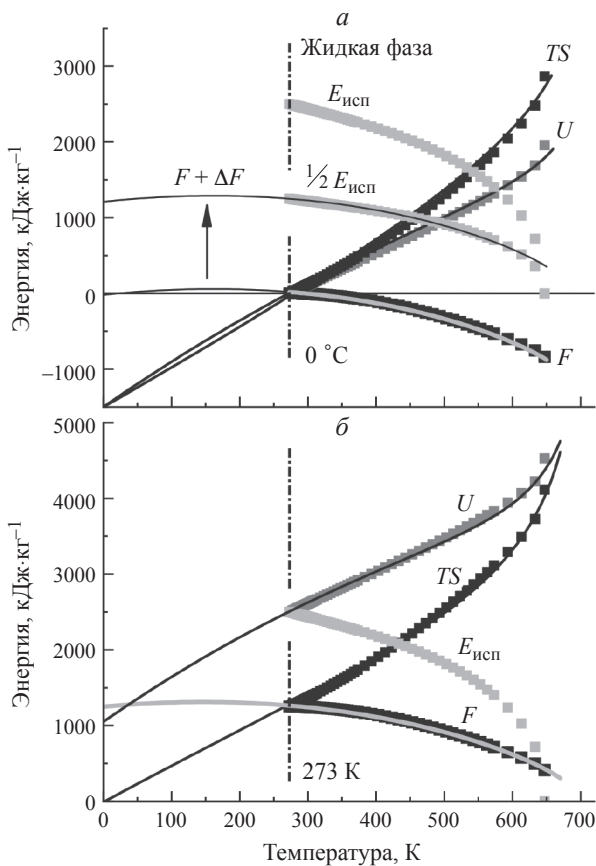
$X$ , кДж/(кг·К <sup>2</sup> )	$0.0027 \pm 0.0002$
$Y$ , кДж/(кг·К)	$6.5 \pm 0.2$
$Z$ , кДж/кг	$1450 \pm 100$

абсолютной температуры 0 К на рис. 2б. Используем факт, обнаруженный нами ранее, что энергия испарения  $E_{\text{исп}}$  однозначно связана с плотностью  $\rho$  [34, 36]:

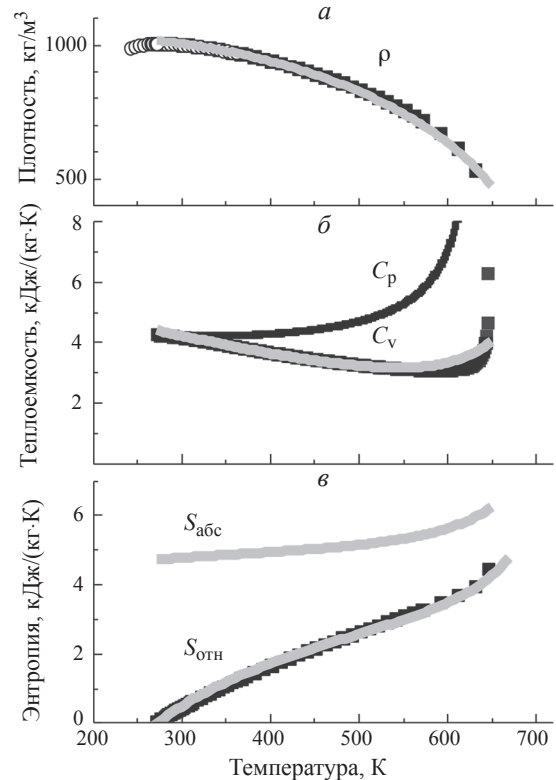
$$E_{\text{исп}} = \frac{q\rho\rho^{5/3}}{2^{4/3}\pi\epsilon_0 m^{5/3}} \text{ [кДж} \cdot \text{кг}^{-1}\text{]}, \quad (14)$$

где  $m = 3.1 \cdot 10^{-26}$  кг и  $p = 6.14 \cdot 10^{-30}$  Кл·м — масса и дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл — элементарный заряд,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup> — диэлектрическая проницаемость вакуума. На рис. 2а видно, что зависимость  $F(T)$ , сдвинутая вверх на 1250 кДж/кг хорошо, в пределах погрешности  $\pm 5\%$ , ложится на кривую  $1/2E_{\text{исп}}(T)$ . На этом основании устанавливаем

$$F = \frac{E_{\text{исп}}}{2}, \quad (15)$$



**Рис. 2.** Температурные зависимости внутренней энергии жидкой воды  $U$ , энтропийной части  $TS$ , энергии испарения  $E_{\text{исп}}$  и свободной энергии  $F$ : а) привязанных к тройной точке  $0^\circ\text{C}$  и б) в абсолютном выражении (распределенные в спектр по вертикали). Точки — справочные данные IAPWS [12], линии — расчет по формулам (9–11).



**Рис. 3.** Температурные зависимости плотности  $\rho$  (а), изохорной теплоемкости  $C_V$  (б) и энтропии  $S$  (в) жидкой воды. Точки — справочные данные [12, 35], линии — расчет по формулам (16), (12) и (13) соответственно. Для полноты картина также приведена изобарная теплоемкость  $C_P$  (б).

а энергию 1250 кДж/кг назначаем нулевым уровнем для всех энергетических кривых. Соответственно, пересчитываем константы  $c_U$  и  $c_F$  первого столбца табл. 2, содержащие параметр  $Z$ , в константы второго столбца. Кривые с новыми  $c_U$  и  $c_F$ , выраженные в абсолютных единицах, представлены на рис. 26. Пересчитанная энтропийная кривая  $S(T)$  в абсолютном выражении показана на рис. 3в.

Из уравнений (10), (14) и (15) следует выражение для плотности  $\rho$  жидкой воды:

$$\rho = 4m \left( \frac{10^6 \pi \epsilon_0 F}{q\rho} \right)^{3/5} \quad [\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}]. \quad (16)$$

В графическом представлении оно с учетом уравнения (3) показано на рис. 3а. Как видно, расчетная кривая с высокой точностью соответствует опорным точкам.

Преобразование уравнения (1) в уравнения (2) дает новое аналитическое выражение для внутреннего давления  $P_i$  (второе слагаемое). Сравнение нового  $P_i$  с общепринятым [37] представлено на рис. 4. Как видно, кривые  $P_i(T)$  близки в диапазоне промежуточных температур 400–600 К, но зависимость  $P_i(T)$  уравнения (2) уходит далее вправо за критическую точку и предоставляет возможность расчета изохор уже в газовой фазе. Расчетная фазовая диаграмма качественно близка к эталонной и полностью совпадает с ней при низких давлениях.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Центральный результат настоящей работы заключается в том, что использованный газовый подход, простой на фоне других методов исследования, дает определенно положительный результат — возможность прогнозировать тепловые и calorические характеристики жидкой воды простыми ал-

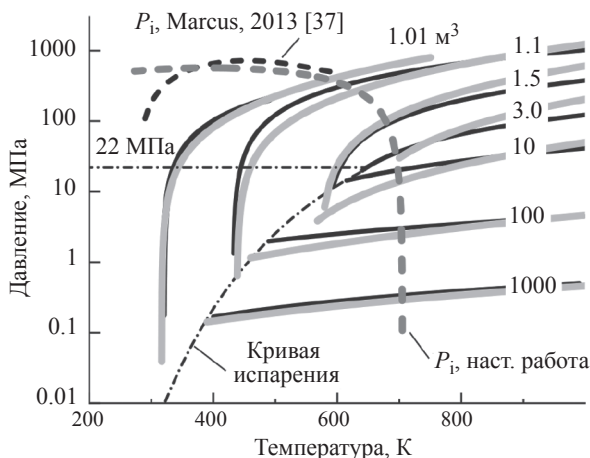
гебраическими выражениями, исходящими из одной общей формулы (2). Уравнение (2) оказывается простым и всеобъемлющим.

Впервые для описания свойств жидкой воды применена гипотеза (15), исходящая из теоремы вириала [38]. Повод для применения этой теоремы мы получили из анализа диэлектрических спектров жидкой воды [30, 34]. Мы обнаружили, что жидкую воду можно считать состоящей из свободных частиц (молекул и ионов), совершающих тепловое столкновительное движение и стягивающихся в объем  $V$  электростатическим ион-дипольным взаимодействием. Картина отвечает требованиям вириальной теоремы, согласно которой при внутренней связи частиц в ограниченном пространстве средняя кинетическая энергия частиц  $E_{\text{кин}}$  соотносится со средней потенциальной энергией  $E_{\text{пот}}$  как  $E_{\text{кин}} = n/2 \cdot E_{\text{пот}}$ , где  $n$  — степень потенциальной энергии как однородной алгебраической функции координат [39]. Когда, например,  $n = 2$ , средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии, а каждая из них равна половине полной энергии, — это результат для линейного осциллятора.

Для жидкой воды потенциальную энергию ее частиц  $E_{\text{пот}}$  надежно демонстрирует температурная кривая испарения (разложения) воды  $E_{\text{исп}}$  [2]. Функциональное выражение  $E_{\text{исп}}(T)$  в виде уравнения (14) мы установили ранее в работах [34, 36]. Теперь половину энергии распада  $E_{\text{исп}}$  мы принимаем за энергию взаимного притяжения молекул. Эта энергия, конкурируя с энергией термического расширения молекул  $\sim k_B T$ , обеспечивает устойчивое состояние жидкой воды: свободная энергия  $F(T)$  в форме (10) имеет фундаментально требуемый минимум (графически его не демонстрируем). В пользу правомерности использования вириальной теоремы в приложении к воде свидетельствует точное описание (без дополнительной подгонки) плотности жидкой воды  $\rho(T)$  посредством модельной кривой (16), как показано на рис. 3а. Уравнение (16) особенно ценно тем, что связывает плотность жидкой воды  $\rho(T)$  с микроскопическими параметрами частиц: массой  $m$ , зарядом  $q$  и дипольным моментом  $p$ .

Совпадение расчетной кривой  $\rho(T)$  на рис. 3а со справочными данными распространяется на широкий диапазон температур 300–630 К, но знаменитую аномалию плотности в районе 4 °С модель не передает. К этому следует сказать, что хотя аномалия благодаря своей жизненной важности хрестоматийна [40–42], она разворачивается в очень узком температурном интервале (менее  $\pm 1$  К) и может быть правильно интерпретирована только при понимании широкомасштабного хода всей зависимости  $\rho(T)$ .

Гипотеза (15) позволяет построить энергетический спектр жидкой воды в абсолютном



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма воды в изохорном представлении. Пунктиры — внутреннее давление  $P_i(T)$  по формуле (2) и из работы [37]. Сплошные темные линии — справочные данные IAPWS [12], светлые линии — расчет по формуле (2).

выражении, как показано на рис. 2б. Модельные кривые естественным образом ведут себя в пределе низких температур: энтропийная часть свободной энергии  $TS$  стремится к нулю, а значения  $U$  и  $F$  выравниваются [4]. Сдвиг  $\Delta F = 1250$  кДж/кг дает два пересечения кривых, оба при  $0^\circ\text{C}$ . Температура  $0^\circ\text{C}$  оказывается точкой равенства двух частей внутренней энергии. Эта же температура становится точкой равенства кинетической и потенциальной энергий, а также начала их изменения с повышением температуры.

В модифицированном уравнении (2) внутреннее давление  $P_i$  (второе слагаемое) по сравнению с  $P_i$  в исходном уравнении (1) принимает новую аналитическую форму. Величина  $P_i$  имеет самостоятельное важное значение, поскольку непосредственно связана с другими свойствами воды: изобарной расширяемостью, изотермической сжимаемостью, поверхностным натяжением [4]. На рис. 4 найденная зависимость  $P_i(T)$  сравнивается с общепринятой [37]. Две зависимости близки в промежуточном температурном интервале 400–600 К, но новая проходит на фазовой диаграмме дальше вправо за критическую точку. Это позволяет по уравнению (2) рассчитать картину изохор, которая, как видно, качественно схожа с эталонной. Интересно, что, хотя моделирование выходит за рамки исходных предположений (нарушается уравнение (3)), предсказательная способность уравнения (2) сохраняется.

На рис. 1б в области высоких давлений кривые заметно отклоняются от опорных точек. Согласно можно улучшить увеличением константы  $R$  в уравнении (2), но мы этого не делаем, оставляя первое слагаемое чисто «газовым», ван-дер-ваальсовым, чтобы уйти от известной проблемы различия газовой константы  $R$  для критической и комнатной температур [26, 43]. Вторая для воды в полтора раза больше первой. Это интерпретируют следующим образом: поскольку величина  $R$  по определению пропорциональна числу «структурных единиц» в моле вещества, то в критическом состоянии (в сильно сжатом газе при высокой температуре) молекулы воды частично связаны в комплексы [43]. Проблема надмолекулярного структурирования жидкой воды — кластеризации, льдо-подобности, сосуществования фаз высокой — низкой плотности и т. п. — обширна и остро дискуссионна [44–49]. Она самостоятельна, и в настоящей работе мы ее не обсуждаем.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящей работой мы продолжили дискуссию о целесообразности применения газового ион-молекулярного подхода к изучению свойств жидкой воды. Центральным результатом работы стал сам факт успешного предсказания справочных данных моделью реального газа. Газовый под-

ход в отношении жидкой воды принципиально нов. Он открывает простой алгебраический доступ к термодинамике, возможность быстрого и системного обращения с мириадами табличных данных, возможность слежения за зашифрованными в них параметрами. Нами предложены алгебраические соотношения, которые последовательно и адекватно передают термодинамические параметры жидкой воды. Формулы удобны для дальнейшего моделирования и подробного анализа выявленных закономерностей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van der Waals J.D.* Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand (On the Continuity of the Gas and Liquid State). Doctoral. diss. Leiden: Univer. Leiden, 1873. 135 p.
2. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 1148 с.
3. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. 400 с.
4. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Том II. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит, 2005. 544 с.
5. *Эткинс П., де Паула Дж.* Физическая химия. Ч. 1. Равновесная термодинамика: пер. с англ. М.: Мир, 2007. 494 с.
6. *Kontogeorgis G.M., Economou I.G.* // J. Supercrit. Fluids. 2010. V. 55. No. 2. P. 421.
7. *Петрик Г.Г.* // Вестн. Новгород. гос. ун-та. 2017. № 5(103). С. 36.
8. *Петрик Г.Г.* // Мониторинг. Наука и технологии. 2020. № 1(43). С. 54.
9. *Kontogeorgis G.M., Liang X., Arya A., Tsvintzelis I.* // Chem. Engin. Sci. X. 2020. V. 7. Art. No. 100060.
10. *König M., Weber Sutter M.* // Chem. Ing. Tech. 2022. V. 94. No. 4. P. 493.
11. *Kontogeorgis G.M., Privat R., Jaubert J.-N.* // J. Chem. Engin. Data. 2019. V. 64. No. 11. P. 4619.
12. *Wagner W., Pruß A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. No. 2. P. 387.
13. *Нигматулин Р.И., Болотнова Р.Х.* // Теплофиз. высок. темпер. 2011. Т. 49. № 2. С. 310; *Nigmatulin R.I., Bolotnova R.Kh.* // High Temp. 2011. V. 49. No. 2. P. 303.
14. *Guo T., Hu J., Mao S., Zhang Z.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2015. V. 245. P. 88.
15. *Du G., Hu J.* // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2016. V. 49. P. 94.
16. *Giglio F., Landolfi G., Martina L., Moro A.* // J. Phys. A. Math. Theor. 2021. V. 54. No. 40. Art. No. 405701.
17. *Mishima O., Sumita T.* // J. Phys. Chem. B. 2023. V. 127. No. 6. P. 1414.
18. *Quiñones-Cisneros S.E., Zéberg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H.* // Fluid Phase Equilib. 2000. V. 169. No. 2. P. 249.

19. *Мингалев И.В., Орлов К.Г., Мингалев В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 3. С. 445; *Mingalev I.V., Orlov K.G., Mingalev V.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 3. P. 364.
20. *Feistel R., Hellmuth O.* // Oceans. 2024. V. 5. No. 2. P. 312.
21. *Moro A.* // Ann. Physics. 2014. V. 343. P. 49.
22. *Lozano E., Aslam T., Petr V., Jackson G.S.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2272. No. 1. Art. No. 070030.
23. *Dymond J.H., Malhotra R.* // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. No. 6. P. 941.
24. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 190 с.
25. *Powers J.M.* Lecture Notes on Thermodynamics. Notre Dame: University of Notre Dame, 2024. 438 p.
26. *Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976. 432 с.
27. *Brazhkin V.V., Trachenko K.* // Phys. Today. 2012. V. 65. No. 11. P. 68.
28. *Henderson D., Holovko M., Nezbeda I., Trokhymchuk A.* // Cond. Matter Phys. 2015. V. 18. No. 1. Art. No. 10101.
29. *Volkov A.A., Artemov V.G., Pronin A.V.* // EPL. 2014. V. 106. No. 4. Art. No. 46004.
30. *Volkov A.A., Chuchupal S.V.* // J. Molec. Liquids. 2022. V. 365. Art. No. 120044.
31. *Stillinger F.H.* // Science. 1980. V. 209. No. 4455. P. 451.
32. *Zhao L., Ma K., Yang Z.* // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. No. 4. P. 8454.
33. *Moran M.J., Shapiro H.N., Boettner D.D., Bailey M.B.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 1004 p.
34. *Volkov A.A., Chuchupal S.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. No. 6. Art. No. 5630.
35. *Kell G.S.* // J. Chem. Engin. Data. 1975. V. 20. No. 1. P. 97.
36. *Volkov A.A., Chuchupal S.V.* // Ferroelectrics. 2021. V. 576. No. 1. P. 148.
37. *Marcus Y.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. No. 8. P. 6536.
38. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1988. 216 с.
39. *Слэтер Дж.* Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965. 588 с.
40. [https://water.lsbu.ac.uk/water/water\\_anomalies.html](https://water.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html)
41. *Cho C.H., Singh S., Robinson G.W.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. No. 10. P. 1651.
42. *Bandyopadhyay D., Mohan S., Ghosh S.K., Choudhury N.* // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. No. 29. P. 8831.
43. *Алешикевич В.А.* Курс общей физики. Молекулярная физика. М.: Физматлит, 2016. 312 с.
44. *Von Röntgen W.C.* // Ann. Phys. Chem. 1892. V. 281. No. 1. P. 91.
45. *Frank H.S., Wen W.-Y.* // Discuss. Faraday Soc. 1957. V. 24. P. 133.
46. *Nilsson A., Pettersson L.G.M.* // Nature Commun. 2015. V. 6. Art. No. 8998.
47. *Ansari N., Dandekar R., Caravati S. et al.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. No. 20. Art. No. 204507.
48. *Da Cruz V.V., Gel'mukhanov F., Eckert S. et al.* // Nature Commun. 2019. V. 10. Art. No. 1013.
49. *Волков А.А., Чукупал С.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1468; *Volkov A.A., Chuchupal S.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1498.

## Modification of the Van der Waals equation for describing the thermodynamic properties of liquid water

A. A. Volkov, S. V. Chuchupal\*

*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: [MirrorMan@yandex.ru](mailto:MirrorMan@yandex.ru)

In the point of view of liquid water as a real gas, the Van der Waals equation of state is modified for describing isotherms, isochores, and isobars of liquid water in a wide range of pressures and temperatures. The new thermal equation provides a standard transition to thermodynamics with the reproduction of internal energy  $U$ , free energy  $F$ , heat capacity  $C_V$  and entropy  $S$ .

*Keywords:* liquid water, phase diagram, thermodynamic parameters